

*Д-р техн. наук Я. Н. Питак, Ю. В. Харьбина,
канд. техн. наук О. Я. Питак
(НТУ «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина)*

Влияние соотношения ортофосфорная кислота — твердая фаза на свойства безобжиговых муллитокорундовых огнеупоров

Введение

Одним из важнейших технологических параметров, определяющих свойства сырца и готового безобжигового огнеупорного изделия, является соотношение фосфатный связующий компонент — твердая фаза (жидкость — твердое, ж/т). Определению возможности использования фосфатных связок для получения безобжиговых муллитокорундовых огнеупорных изделий и материалов посвящено большое количество работ [1—9], однако влияние соотношения фосфатный связующий компонент — твердая фаза на сегодняшний день изучено недостаточно, что и является целью данной работы.

В фосфатных системах практически отсутствует несвязанная вода. Некоторое количество воды находится в химически связанном виде в глинистых минералах, но оно не влияет на соотношение ж/т и удаляется только при термическом разложении.

Из вышесказанного следует, что правильное соотношение ж/т и технологические свойства высокоглиноземистых масс, в которых применяется ортофосфорная кислота в качестве связующего компонента, определяет физически связанная вода, удаляемая в определенном интервале температур.

Известно [2—6], что высококонцентрированная ортофосфорная кислота имеет высокую вязкость и малую подвижность анионов, что может привести к значительному замедлению процесса набора прочности.

В результате этого полученные фосфаты отличаются повышенной гигроскопичностью, образуя композиции с низкой прочностью.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований были использованы следующие сырьевые материалы: в качестве твердой фазы — лом муллитокорундовых изделий (МКВ-72), корунд спеченный (СК-1, ООО «Корунд», Россия), глина огнеупорная (ДН-2), каолин Обозновского месторождения (КО-1), а в качестве жидкой фазы применялась 65 % ортофосфорная кислота марки Б техническая, плотностью 1,46 г/см³, содержание Р₂О₅ не менее 52 %. Лом муллитокорундовых изделий использовали с непрерывной гранулометрией фракции от 0 до 4 мм, а спеченный корунд — фракции от 0 до 0,5 мм.

Составы исследуемых высокоглиноземистых композиций приведены в табл. 1.

Таблица 1

Составы исследуемых высокоглиноземистых композиций (мас. %)

№ состава	Лом муллитокорундовых изделий	Спеченный корунд	Каолин	Глина огнеупорная	65 % ортофосфорная кислота, сверх 100 %
1	60	20	—	20	8
2	60	20	—	20	9
3	60	20	—	20	10
4	60	20	—	20	11
5	60	20	—	20	12
6	60	20	20	—	8
7	60	20	20	—	9
8	60	20	20	—	10
9	60	20	20	—	11
10	60	20	20	—	12

Исследование влияния соотношения количества ортофосфорная кислота — наполнитель проводилось на лабораторных образцах размером 50×50×50 мм, отформованных полусухим способом прессования при удельном давлении 30 Н/мм².

Полученные образцы термообработывали в муфельной лабораторной печи при температуре 300 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Охлаждение образцов — естественное.

Часть термообработанных образцов подвергали обжигу в селитовой лабораторной печи при 1380 °С и изотермической

выдержке при максимальной температуре 2 ч. Охлаждение образцов — естественное.

Физико-механические, термические свойства огнеупорных образцов определяли согласно требованиям действующих нормативных документов: ГОСТ 4071.1—94 «Изделия огнеупорные с общей пористостью менее 45 % . Метод определения предела прочности при комнатной температуре», ГОСТ 7875.2—94 «Изделия огнеупорные. Методы определения термической стойкости», ГОСТ 5402.1—2000 «Изделия огнеупорные с общей пористостью менее 45 % . Метод определения остаточных изменений размеров при нагреве». Наряду с определением прочности при сжатии сырца, термообработанных образцов при 300 °С, а также обожженных при 1380 °С, проводили исследование термической стойкости, остаточных изменений размеров при нагреве образцов. Было проведено изучение формовочных свойств огнеупорных масс (выделение воды при прессовании, прилипание массы к пресс-форме, наличие трещин).

Петрографические исследования выполняли на полированных шлифах на универсальном микроскопе NU-2E и в иммерсионных препаратах на оптическом микроскопе МИН-8.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований приведены на рис. 1 и 2, из которых видно, что прочность при сжатии муллитокорундового сырца с применением как глины огнеупорной, так и каолина в качестве глинистой составляющей является максимальной (из всех опробованных соотношений ж/т) при соотношении 0,08. Увеличение соотношения ж/т до 0,09 не снижает механические показатели как в случае применения в качестве глинистой составляющей огнеупорной глины, так и каолина. Увеличение соотношения ж/т от 0,09 до 0,1 приводит к снижению прочности сырца, а дальнейшее увеличение соотношения ж/т от 0,1 до 0,12 не влияет на прочность сырца. Это свидетельствует об избыточном содержании в образцах жидкой фазы, которая частично выдавливается при прессовании.

Увеличение соотношения ж/т более 0,11 также ухудшает формовочные свойства: масса становится липкой, выделяется, как отмечено выше, большее количество жидкости при прессовании, появляются трещины в сырце. Это будет приводить в дальнейшем к значительным потерям в виде брака готовых изделий.

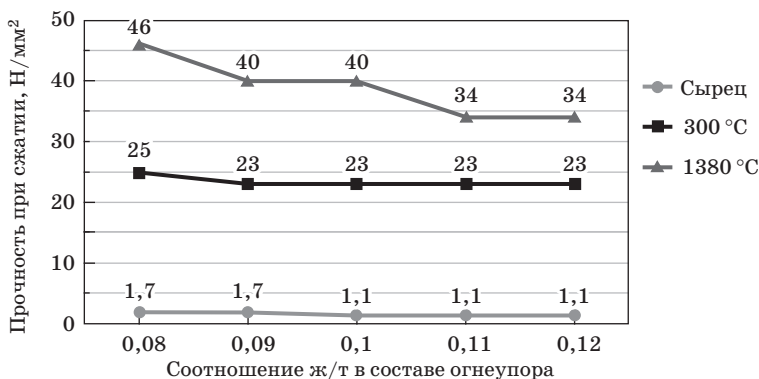


Рис. 1. Влияние ж/т на прочность образцов при сжатии (глинистая составляющая — глина огнеупорная)

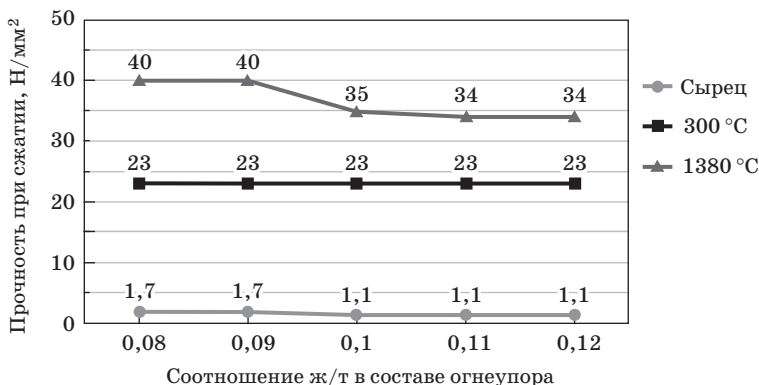


Рис. 2. Влияние ж/т на прочность образцов при сжатии (глинистая составляющая — каолин)

Прочность при сжатии муллитокорундовых образцов с применением глины огнеупорной в качестве глинистого связующего как после термообработки при 300 °C, так и после обжига при 1380 °C является максимальной также при соотношении ж/т 0,08. Этим подтверждается закономерность, что соотношение ж/т и прочностные свойства высокоглиноземистых масс на фосфатном связующем определяет физически связанная вода, которая удаляется в определенном интервале температур.

Результаты исследований термических характеристик образцов муллитокорундового огнеупора с соотношениями ж/т 0,08 и 0,09 с использованием как глины огнеупорной, так и каолина представлены в табл. 2.

Термические характеристики образцов муллитокорундового огнеупора

Наименование свойств	Показатели свойств состава			
	1	2	6	7
Термическая стойкость, $R_{тс}$, вода — 1300 °С, количество теплосмен	8	8	8	8
Определение остаточных изменений размеров при нагреве, %				
300 °С	-0,020	-0,020	-0,025	-0,025
1380 °С	-0,05	-0,05	-0,06	-0,06

Как видно из табл. 2, термостойкость изделий после обжига при 1380 °С составляет 8 теплосмен как с применением глины огнеупорной, так и каолина.

В отношении остаточных изменений размеров при нагреве можно сделать вывод, что для образцов составов № 1 и 2 характерна линейная усадка после термообработки при 300 °С до 0,02 %, а для составов № 6 и 7 — до 0,025 %, а после обжига при 1380 °С линейная усадка для составов № 1 и 2 составила 0,05 %, а для составов № 6 и 7 — до 0,06 %. Это связано с тем, что в образцах, содержащих глину огнеупорную, процесс спекания происходит быстрее по сравнению с составами, содержащими каолин.

По данным петрографических исследований, после обжига при 1380 °С муллитокорундовый образец состава 1 состоит из зерен лома размером до 4 мм и связующей массы.

Зерна лома представлены муллитом и корундом. Муллит наблюдается в виде угловато-полуокатанных зерен размером до 1 мм. Кристаллы муллита имеют размеры 0,004—0,006 мм, образуя густой сросток, а в межкристаллическом пространстве содержатся нитевидные пленочки стеклофазы. Корунд представлен в виде угловатых зерен размером от 0 до 2 мм, которые состоят из кристаллов удлиненно-призматической формы размером ($< 0,004—0,015$) \times (0,008—0,04) мм. Муллит в виде удлиненных мелких кристаллов размером до 0,004 мм заполняет промежутки между кристаллами корунда.

Связующая масса бесцветная, содержит мелкие, несколько корродированные зерна корунда, что свидетельствует об интенсивном протекании реакции образования муллита и стекловидного вещества с показателем светопреломления $N \sim 1,540$, которое «цементирует» кристаллы корунда. Поры образца представлены округлой формой, изолированные, закрытого типа.

Заключение

Проведены исследования влияния соотношения ортофосфорная кислота — твердая фаза (ж/т) на свойства муллитокорундовых образцов на основе лома муллитокорундовых огнеупоров, спеченного корунда, глины дружковской и обозновского каолина. Установлено, что соотношение ж/т 0,08—0,09 обеспечивает, для исследованного конкретного состава шихты, прочность муллитокорундового сырца $1,7 \text{ Н/мм}^2$. Этого достаточно для осуществления транспортировки изделий на термообработку. При этом соотношении ж/т (из всех опробованных соотношений в пределах 0,08—0,12) получена максимальная прочность образцов после их термообработки при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ($23\text{—}25 \text{ Н/мм}^2$) и обжига при $1380 \text{ }^\circ\text{C}$ ($40\text{—}46 \text{ Н/мм}^2$).

Петрографические исследования свидетельствуют о том, что наличие глинистой составляющей, спеченного корунда и лома муллитокорундовых изделий способствует интенсификации процесса муллитизации, что объясняет повышение прочностных свойств муллитокорундовых образцов.

Библиографический список

1. Ван Везер Дж. Фосфор и его соединения : пер. с англ. / Дж. Ван Везер ; под ред. А. И. Шерешевского. — М. : Издательство, 1962. — 689 с.
2. Шаяхметов У. Ш. Фосфатные композиционные материалы и опыт их применения / У. Ш. Шаяхметов. — Уфа : РИЦ «Старая Уфа», 2001. — 150 с.
3. Харыбина Ю. В. Безобжиговые муллитокорундовые огнеупоры на фосфатных связках / Ю. В. Харыбина, Я. Н. Питак, О. Я. Питак // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. — Х. : НТУ «ХП», 2014. — № 7 (1050). — С. 141—146.
4. Харыбина Ю. В. Про вплив ортофосфornoї кислоти та каоліну на властивості безвипального вогнетривкого матеріалу / Ю. В. Харыбина, Я. М. Пітак // Технологический аудит и резервы производства. — Х. : Технологический центр, 2015. — Т. 4, № 4 (24). — С. 4—6.
5. Харыбина Ю. В. Дослідження впливу ортофосфornoї кислоти на властивості безвипальних мулітокорундових вогнетривів / Ю. В. Харыбина // Вісник Нац. ун-ту «Львівська політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування. — 2015. — № 812. — С. 137—142.
4. Харыбина Ю. В. Оптимизация составов масс безобжиговых муллитокорундовых огнеупоров с использование симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента // Ю. В. Харыбина, Я. Н. Питак // Вісник Кременчуцького нац. ун-ту ім. Михайла Остроградського. — Кременчук : КрНУ, 2016. — Вип. 1 (96). — С. 140—145.
5. Рыщенко А. С. Оптимизация составов масс огнеупоров на основе муллитокорунда различного зернового состава и спеченного корунда / А. С. Рыщенко, В. А. Гончарова, Я. Н. Питак // Современные технологии тугоплавких неметалли-

ческих и силикатных материалов : междунар. науч. конф., Харьков, 23—24 марта 2011 г. : тез. докл. — Х. : НТУ «ХПИ», 2011. — С. 14—15.

6. *Рыщенко А. С.* Разработка составов муллитокорундового огнеупорного материала для внепечной обработки стали с использованием различных связующих // Технология и применение огнеупоров и техн. керамики в пром-сти : междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 24—25 апр. 2012 г. : тез. докл. — Х. : ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. Бережного», 2012. — С. 13—15.

7. *Бакунов В. С.* Деформация безобжиговых огнеупоров на фосфатных связующих. 1. Особенности безобжиговых огнеупоров на фосфатных связках / В. С. Бакунов, У. Ш. Шаяхметов // Новые огнеупоры. — 2007. — № 1. — С. 34—39.

8. *Бородай С. П.* Исследование влияния термической обработки на структурные превращения в алюмоборфосфатном связующем / С. П. Бородай, Т. Ф. Баранова, И. С. Палий // Огнеупоры и техн. керамика. — 2006. — № 6 — С. 32—37.

9. *Кащеев И. Д.* Испытание и контроль огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов. — М. : Интермет Инжиниринг, 2003. — 286 с.

Рецензент канд. техн. наук Бабкина Л. А.