

*Д-р техн. наук В. В. Примаченко, канд. техн. наук И. Г. Шулик,
канд. техн. наук С. В. Чаплянко, Л. В. Грицюк,
Л. П. Ткаченко, Т. Г. Тишина
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,
г. Харьков, Украина)*

Сопоставительные исследования свойств алюмооксидцирконийсиликатного материала, полученного способами спекания и электродуговой плавки

Введение

Из мировой практики известно, что для производства алюмооксидцирконийсиликатных огнеупоров, в частности «бако-ра», используют глинозем, циркон и добавку кальцинированной соды [1—9]. При термическом разложении циркона в расплаве одновременно с диоксидом циркония появляется свободный кремнезем, который, соединяясь с присутствующим глиноземом, при температуре плавления может образовывать муллит. Добавка в шихту оксида Na_2O необходима для образования стекловидной фазы, одновременно он препятствует кристаллизации муллита. Содержание Na_2O в шихте определяет как количество стеклофазы в огнеупоре, так и возможность появления муллита [2]. Образующаяся стеклофаза уменьшает воздействие объемных изменений, связанных с полиморфными превращениями ZrO_2 , и предотвращает разрушение крупногабаритных плавнелитых блоков при нагреве и охлаждении. Кристаллическая фаза промышленных плавнелитых бакоровых огнеупоров представлена, в основном, корундом и бадделейтом [1].

Однако для многих мест применения требуются алюмооксидцирконийсиликатные огнеупоры, которые можно получить с применением зернистого материала такого же химического состава.

В настоящей статье приведены результаты исследований по получению алюмооксидцирконийсиликатного материала из глинозема и циркона без добавки кальцинированной соды способами спекания и электродуговой плавки и сопоставительные исследования свойств полученных материалов.

Экспериментальная часть

При проведении исследований применяли глинозем марки Г-00 по ГОСТ 30558—98 и концентрат циркононовый марки КЦП по ТУ У 14-10-015-98, химический состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сырьевых материалов

Наименование материала	Массовая доля, %							
	п.п.п.	SiO ₂	ZrO ₂ +HfO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	U+Th
Глинозем марки Г00	0,03	0,03	—	н.д.	99,58	0,02	0,34	—
Концентрат циркононовый марки КЦП	0,08	32,99	65,20	0,26	1,32	0,09	—	0,06

Для получения алюмооксидцирконийсиликатного материала способом спекания исходные сырьевые материалы отдельно подвергали помолу по сухому способу в вибромельнице. Смешение глинозема и цирконового концентрата (в соотношении 1 : 1) осуществляли в вибромельнице. Приготовленную смесь увлажняли раствором лигносульфонатов технических порошкообразных (натриевых) плотностью $\sim 1,07$ г/см³ до влажности ~ 11 %. Прессование брикета размером 230 × 115 × 40 мм осуществляли на фрикционном прессе. Кажущаяся плотность свежеформованного сырца составила 2,59—2,62 г/см³.

Брикет сушили при температуре 80 °С в течение суток и обжигали в газовой камерной печи с изотермической выдержкой 6 ч при температуре 1750 °С. Линейная усадка брикета составила 10,7 %.

Для получения алюмооксидцирконийсиликатного материала плавкой исходные сырьевые материалы смешивали (в соотношении 1 : 1) в смесителе в течение 15—20 мин. После смешения материал подавали на плавку. Плавку осуществляли на электродуговой печи в водоохлаждаемой металлической ванне. По окончании плавки расплав охлаждали в ванне, после чего полученный блок также подвергали охлаждению.

Химический состав и физические свойства материалов определяли в соответствии с существующими ГОСТами. Исследования фазового состава и структуры материалов осуществляли петрографическим методом с использованием микроскопа МИН-8.

Результаты и их обсуждение

Физико-химические показатели свойств спеченного алюмооксидцирконийсиликатного материала приведены в табл. 2

Таблица 2

Физико-химические показатели свойств
спеченного алюмооксидцирконийсиликатного материала

Наименование показателей свойств	Показатели
Массовая доля компонентов, %: SiO ₂	16,3
Al ₂ O ₃	50,6
ZrO ₂	33,1
Водопоглощение, %	6,6
Пористость открытая, %	20,0
Плотность кажущаяся, г/см ³	3,02

Анализ данных, приведенных в табл. 2, свидетельствует о том, что алюмооксидцирконийсиликатный материал, полученный методом спекания, характеризуется высокими показателями водопоглощения и открытой пористости: 6,6 и 20,0 % соответственно.

Согласно данным петрографических исследований, спеченный алюмооксидцирконийсиликатный материал представлен участками мелких кристаллов (< 4—8 мкм) муллита (55—65 %), участками мелких кристаллов (< 4—6 мкм) и небольших сростков из 2—5 таких же кристаллов бадделеита (30—35 %) и участками кристаллов (< 2 мкм, максимально до 20 мкм) корунда (6—9 %). Структура материала представлена на рис. 1. Муллит наблюдается в виде удлиненно-призматических кристаллов и составляет большую часть образца, являясь каркасом для бадделеита и корунда. Бадделеит распределен равномерно и наблюдается в виде отдельных мелких кристаллов округло-овальной формы. Корунд распределен равномерно и представлен в виде кристаллов короткопризматической формы. Контакты между муллитом — бадделеитом и муллитом — корундом очень плотные, только вокруг более крупных зерен корунда изредка отмечаются полукольцевые трещины шириной < 8 мкм. Поры неправильной формы, в основном сообщающиеся, преобладающим размером 15—30 мкм. Трещины шириной до 20 мкм носят нитевидный характер.

Физико-химические показатели свойств плавленного алюмооксидцирконийсиликатного материала в зависимости от места отбора проб в блоке приведены в табл. 3.

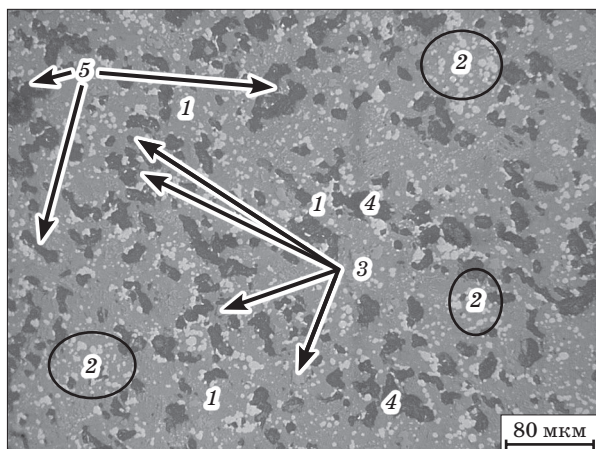


Рис. 1. Структура спеченного алюмооксидцирконийсиликатного материала:
 1 — участки муллита; 2 — участки бадделейта; 3 — участки корунда; 4 — поры;
 5 — сообщающиеся поры

Таблица 3

**Физико-химические показатели свойств плавленного
 алюмооксидцирконийсиликатного материала**

Наименование показателей свойств	Показатели для пробы						
	Верхний слой		Второй слой I	Третий слой I	Четвертый слой I	Нижний слой	
	I*	II				I	II
Массовая доля, % : SiO ₂	13,7	13,7	13,5	13,9	13,7	13,8	14,1
Al ₂ O ₃	52,5	52,9	52,7	52,2	52,3	52,5	51,9
ZrO ₂	33,8	33,4	33,8	33,9	34,0	33,7	34,0
Водопоглощение, %	1,2	0,8	0,4	0,4	0,4	0,6	0,7
Пористость открытая, %	4,5	2,9	1,4	1,3	1,5	2,2	2,5
Плотность кажущаяся, г/см ³	3,64	3,71	3,76	3,79	3,78	3,75	3,69

* I — центр, II — периферия.

Анализ данных, приведенных в табл. 3, свидетельствует о том, что алюмооксидцирконийсиликатный материал, полученный методом электродуговой плавки, характеризуется низкими показателями водопоглощения и открытой пористости: в среднем 0,7 и 2,0 % соответственно.

Согласно данным петрографического исследования плавленный материал представлен участками кристаллов (30—

100 мкм) муллита с мелкими кристаллами (< 2 мкм) бадделеита (60—70 %), участками более крупных кристаллов до 30 мкм бадделеита (20—25 %) и участками кристаллов (< 4 мкм, максимально — 30 мкм) корунда (10—15 %). Структура плавленного материала представлена на рис. 2.

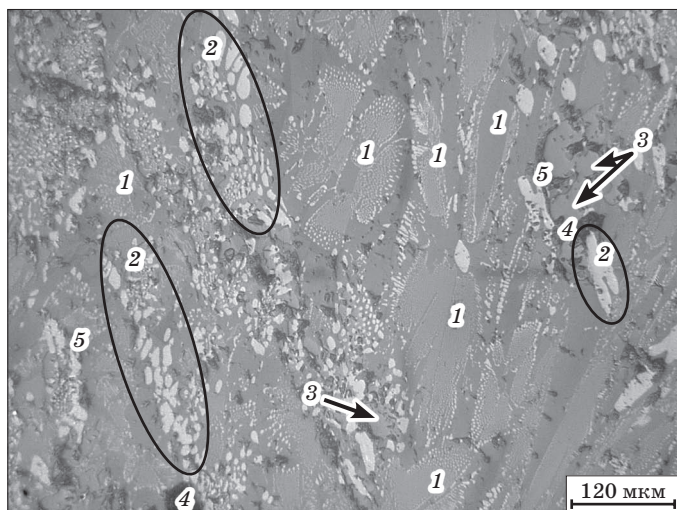


Рис. 2. Структура плавленного алюмооксидцирконийсиликатного материала:
1 — участки кристаллов муллита с бадделеитом; 2 — участки бадделеита;
3 — участки корунда; 4 — поры, 5 — сообщающиеся поры

Муллит наблюдается в виде удлиненно-призматических кристаллов, не имеющих определенной ориентировки. Бадделеит имеет капле-, шаро-, игловидную форму. Зерна бадделеита образуют прерывистые цепочки и удлиненно-призматические сростки. Корунд распределен равномерно и наблюдается в виде зерен с корродированными краями (более крупные зерна) либо с окатанной поверхностью короткопризматической формы. Пory неправильной формы, в основном, сообщающиеся, максимальным размером 60 мкм, преобладающим — 15—30 мкм.

В процессе охлаждения расплава бадделеит, как материал с более высокой температурой плавления, кристаллизуется в первую очередь. Бадделеит, характеризующийся более высокой истинной плотностью по сравнению с расплавом, кристаллизуясь, образует отдельные участки крупных кристаллов. При дальнейшем охлаждении расплава начинает кристаллизоваться корунд. В последнюю очередь кристаллизуется муллит, который образует участки с мелкокристаллическим бадделеитом.

Заклучение

Выполнены сопоставительные исследования свойств алюмооксидцирконийсиликатного материала, полученного из глинозема и циркона способами спекания (при 1750 °С) и электродуговой плавки на блок.

Спеченный и плавный материалы характеризуются практически одинаковым химическим и фазовым составом, однако отличаются показателями открытой пористости, составляющей 20,0 и 2,0 % соответственно.

На основании выполненных исследований плавный материал рекомендуется для изготовления корундооксидцирконий-силикатных огнеупоров, в частности тиглей для индукционных печей.

Библиографический список

1. Производство и применение плавнелитых огнеупоров / [О. Н. Попов, П. Т. Рыбалкин, В. А. Соколов, С. Д. Иванов] ; под. ред. О. Н. Попова. — М. : Металлургия, 1985. — 256 с.
2. О влиянии окислов Na и Ca на свойства бадделеитокорундовых огнеупоров / Соколов В. А., Бутлер А. С., Верлоцкий А. А. [и др.] // Стекло и керамика. — 1976. — № 9. — С. 15—17.
3. Попов О. Н. Состояние и перспективы развития производства и рационального применения огнеупорных материалов в стекловаренных печах / О. Н. Попов // Новые огнеупоры. — 2002. — № 4. — С. 44—48.
4. Горшков А. В. Современные огнеупоры для футеровки стекловаренных печей / А. В. Горшков // Новые огнеупоры. — 2004. — № 6. — С. 11—15.
5. Ферворнер О. Огнеупорные материалы для стекловаренных печей / О. Ферворнер, К. Берндт ; пер. с нем. О. Н. Попова ; под ред. А. С. Власова. — М. : Стройиздат, 1984. — 260 с.
6. Канюка И. В. Огнеупоры для стекольной промышленности: современное состояние производства, анализ конъюнктуры рынка / И. В. Канюка. — Черкассы : Черкасский НИИТЭХИМ, 2008. — 62 с.
7. Expendables for glass manufacturing. Catalog of the company SAINT-GOBAIN SEFPRO. — Cedex, 2007. — 24 p.
8. Quality in refractories for the glass industry. Industrial catalogue of the company "P-D Refractories". — Düsseldorf, 2005. — 14 p.
9. Refractory parts for the glassmaking industry. Refractories catalog of the company "Emhart Glass". — Cham, Switzerland: Worldwide Presence, 2002. — 97 p.

Рецензент к. т. н. Хончик И. В.