

*Д-р техн. наук В. В. Примаченко,
канд. техн. наук В. В. Мартыненко,
канд. техн. наук Л. А. Бабкина, канд. техн. наук Л. К. Савина,
А. С. Тинигин, канд. геол. наук Н. Г. Привалова
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,
г. Харьков, Украина)*

Исследование влияния количества добавки микрокремнезема на свойства карбидкремниевых огнеупоров на глиноземсодержащей связке

Введение

Широкое применение за рубежом и на предприятиях Украины нашли карбидкремниевые огнеупоры на глиноземсодержащей связке, которые характеризуются высокой теплопроводностью, термостойкостью и абразивоустойчивостью [1—6].

В ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» разработана и освоена технология изготовления карбидкремниевых огнеупоров на глиноземсодержащей связке марки ККГП, обжигающихся при температуре 1350 °С и характеризующихся массовой долей SiC более 82,0 %, Al₂O₃ — 2,0—2,6 %, открытой пористостью — до 18,0 %, кажущейся плотностью — 2,50—2,54 г/см³, пределом прочности при сжатии — более 70 МПа, температурой начала размягчения под нагрузкой 0,2 МПа — 1550 °С [5—6].

Известно, что повышение стойкости и увеличение срока службы карбидкремниевых огнеупоров, а также снижение температуры обжига продукции при ее изготовлении может быть достигнуто за счет введения различных кремнеземсодержащих добавок, улучшающих процесс синтеза (например микрокремнезема) [7].

Фирма «Elkem Materials» (Норвегия) производит микрокремнезем различных марок. Особо чистый микрокремнезем марки MS-971 применяется при производстве бетонов, масс и других видов огнеупорной продукции [7—8].

В этой связи представляло интерес исследовать влияние количества добавки микрокремнезема марки MS-971 производства фирмы «Elkem Materials» и температуры обжига на свойства карбидкремниевых огнеупоров на глиноземсодержащей связке.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований в лабораторных условиях ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» были изготовлены образцы из опытных карбидкремниевых масс. Для их изготовления использовали следующие сырьевые материалы: карбид кремния черный марки 54С фракции F-12 — F-90 по ТУ У 3-02-002222-016-96 производства ПАО «Запорожабразив», глину часов-ярскую марки Ч-1 по ТУ У 322-7-00190503-086-97, микрокремнезем марки MS-971 фирмы «Elkem Materials» (Норвегия) с удельной поверхностью 20 м²/г; мелассу плотностью 1,34 г/см³ (временная связка).

Химический состав пробы микрокремнезема марки MS-971 фирмы «Elkem Materials»: Al₂O₃ — max 0,7 %; SiO₂ — min 97,5 %; Fe₂O₃ — max 0,3 %; CaO — max 0,3 %; MgO — max 0,3 %; Na₂O — max 0,6 %, K₂O — max 0,3 %; P₂O₅ — max 0,1 %; SO₃ — max 0,4 %; Cl — max 0,1 %; H₂O — max 0,8 %.

При приготовлении тонкомолотой составляющей карбид кремния фракции F-90 измельчали в вибромельнице, а затем доизмельчали совместно с глинистым компонентом и добавкой микрокремнезема марки MS-971.

Карбидкремниевые массы для исследований получали смешением зернистой и тонкомолотой составляющих, отдозированных в определенном соотношении. При этом зернистую составляющую предварительно увлажняли раствором мелассы плотностью 1,34 г/см³.

Вещественный состав карбидкремниевых опытных масс приведен в табл. 1.

Таблица 1

Составы карбидкремниевых опытных масс

Наименование	Содержание, мас. %			
	1	2	3	4
Состав шихты:				
Карбид кремния	+	+	+	+
Глина Ч-2 молотая	+	+	+	+
Микрокремнезем марки MS-971 (сверх 100 мас. %)	–	0,65	2	3,25

Образцы из масс опытных составов изготавливали методом полусухого прессования размером $\varnothing 36 \times 36$ мм при удельном

давлении 100 МПа и обжигали в лабораторных печах при температурах 1250, 1300, 1330 и 1350 °С в воздушной среде.

Определение свойств исследуемых образцов осуществляли согласно стандартам Украины. Определение массовой доли карбида кремния выполняли по ГОСТ 10153—70, массовой доли Al_2O_3 по ГОСТ 2642.4—86, предел прочности при сжатии по ГОСТ 4071.1—94, кажущуюся плотность и открытую пористость по ГОСТ 2409—95 и температуру начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа по ГОСТ 4070—2000. Петрографические исследования выполняли на полированных шлифах на оптическом микроскопе МИН-8.

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 приведены показатели свойств исследуемых образцов после обжига.

Таблица 2

Свойства карбидкремниевых образцов на глиноземсодержащей связке после обжига

Наименование	Шихта, №			
	1	2	3	4
Кажущаяся плотность сырца, г/см ³	2,54	2,55	2,55	2,56
Свойства образцов после обжига при температуре 1250 °С:				
Открытая пористость, %	20,3	20,2	19,4	18,6
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,50	2,51	2,52	2,53
Предел прочности при сжатии, МПа	58	67	71	74
Массовая доля, %: SiC	83,0	84,0	84,7	85,2
Al_2O_3	1,63	1,6	1,61	1,58
Свойства образцов после обжига при температуре 1300 °С:				
Открытая пористость, %	18,9	18,4	17,8	17,5
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,52	2,53	2,54	2,55
Предел прочности при сжатии, МПа	70	72	75	78
Массовая доля, %: SiC	82,3	83,6	84,3	85,0
Al_2O_3	1,60	1,58	1,55	1,55

Наименование	Шихта, №			
	1	2	3	4
Свойства образцов после обжига при температуре 1330 °С:				
Открытая пористость, %	18,2	18,0	17,8	17,4
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,52	2,53	2,54	2,55
Предел прочности при сжатии, МПа	79,5	76,5	101,5	78
Массовая доля, %: SiC	82,0	83,5	83,8	83,6
Al ₂ O ₃	1,61	1,55	1,60	1,55
Свойства образцов после обжига при температуре 1350 °С:				
Открытая пористость, %	18,0	17,8	17,5	17,2
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,53	2,54	2,55	2,55
Предел прочности при сжатии, МПа	85	104,5	101	88
Массовая доля, %: SiC	81,8	83,0	83,6	82,8
Al ₂ O ₃	1,60	1,51	1,55	1,57

Как видно из табл. 2, введение добавок микрокремнезема способствует улучшению, хотя и не значительному, показателей свойств, а также сохранению большего количества карбида кремния за счет образования пленок стеклофазы на зернах SiC, что, в свою очередь, способствует повышению теплопроводности и абразивоустойчивости огнеупоров из шихт, содержащих добавки микрокремнезема. Однако добавка микрокремнезема в количестве 0,65 % (сверх 100 %) не обеспечивает получение показателей свойств на уровне ТУ У 26.2-000190503-308:2008 для марки ККГП, а вводить 3,25 % (сверх 100 %) микрокремнезема экономически нецелесообразно, так как свойства огнеупоров остаются практически одинаковыми.

С учетом полученных результатов исследований, количество добавки микрокремнезема в шихте 2 мас. % (сверх 100 %) и температура обжига 1300 °С выбраны как оптимальные.

На опытном производстве ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» методом полусухого прессования были изготовлены опытные карбидкремниевые изделия на глиноземсодержащей связке размером 600 × 152 × 64 мм и исследованы их свойства, которые приведены в табл. 3.

Показатели свойств карбидкремниевых изделий на глиноземсодержащей связке

Свойства образцов	Показатели свойств изделий	
	Из шихты № 3	По ТУ У 26.2-000190503-308:2008 с изм. № 1 для марки ККГП
Открытая пористость, %	18,0	≤ 18
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,54	—
Предел прочности при сжатии, МПа	75	≥ 70
Массовая доля, %: SiC	84,5	≥ 82
Al ₂ O ₃	1,55	≤ 3
Температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С	1550	Не менее 1500

По результатам петрографических исследований образца из опытного изделия с содержанием добавки микрокремнезема в количестве 2 мас. % (сверх 100 %) после обжига при температуре 1300 °С (рисунок), установлено, что неравномернозернистая структура образца представлена зернами α -SiC угловатой, изометричной, неправильной формы размером 0,15—2 мм (макс. 3 мм) и более тонкозернистой связующей массой. В связующей массе наблюдается α -SiC размером 4—60 мкм (макс. 100 мкм).

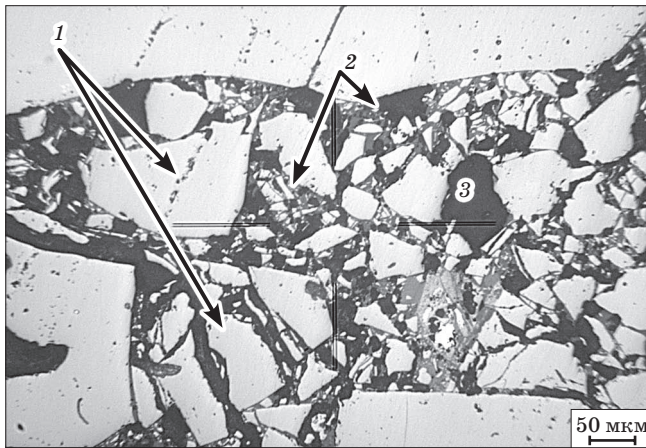


Рис. Микроструктура образца из опытного карбидкремниевых изделия на глиноземсодержащей связке: 1 — α -SiC; 2 — стеклофаза + муллит; 3 — поря

Зерна α -SiC в образце цементируются стекловидным веществом, в котором наблюдается очень мелкая (≤ 4 мкм) кристаллизация муллита, что способствует увеличению предела прочности при сжатии образца и снижению его открытой пористости. Показатель преломления стеклофазы составляет от 1,460 до 1,560.

Примерный фазовый состав образца:

α -SiC ~ 85 — 90 %, связка (стеклофаза + муллит) ~ 10 — 15 %.

Таким образом, на основании выполненных исследований показана целесообразность использования в составе шихты для изготовления карбидкремниевых огнеупоров на глиноземсодержащей связке добавки микрокремнезема в количестве 2 мас. % (сверх 100 %) и обжига изделий при температуре 1300 °С.

Заключение

Выполнены исследования влияния количества добавки микрокремнезема марки MS-971 производства фирмы «Elkem Materials» (Норвегия) и температуры обжига на свойства карбидкремниевых огнеупоров на глиноземсодержащей связке.

Установлено, что в сравнении с базовой шихтой (без добавок) целесообразно использовать добавку микрокремнезема в количестве 2 мас. % (сверх 100 %), что обеспечивает сохранение большего количества карбида кремния в огнеупоре и позволяет снизить температуру обжига продукции с 1350 до 1300 °С.

Свойства полученного огнеупора: массовая доля SiC — 84,5 %; Al₂O₃ — 1,55 %; открытая пористость — до 18,0 %; кажущаяся плотность — 2,54 г/см³; предел прочности при сжатии — 75 МПа; температура начала размягчения под нагрузкой 0,2 МПа — 1550 °С.

Проведенные исследования позволили снизить энергозатраты при изготовлении карбидкремниевых огнеупоров на глиноземсодержащей связке. Производство огнеупоров данной марки, с использованием добавки микрокремнезема, освоено на опытном производстве ПАО «УКРНІІО ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО».

Библиографический список

1. Гнесин Г. Г. Карбидкремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. — М. : Металлургия, 1977. — 216 с.

2. Герасимова Е. А. Карбидкремниевые изделия для обжига фарфора / [Е. А. Герасимова, И. Я. Гузман, Г. Е. Карась, В. П. Крючкова] // Огнеупоры. — 1988. — № 12. — С. 33—34.

3. Кайнарский И. С. Карборундовые огнеупоры / Кайнарский И. С., Дегтярева Э. В. — Х. : Металлургиздат, 1963. — 252 с.

4. Бондарчук Т. П. Огнеупоры на основе карбида кремния на Волжском абразивном заводе / Т. П. Бондарчук, А. Н. Довгаль, А. В. Лукин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3 — С. 20.

5. Федорук Р. М. Карбидкремниевые огнеупоры для футеровки доменных печей / [Р. М. Федорук, Н. В. Питак, Л. М. Дегтярева, Л. К. Савина] // Научные исследования по технологии и службе огнеупоров : сб. науч. тр. — Х. : Каравелла, 1997. — С. 37—42.

6. Федорук Р. М. Вибролитые карбидкремниевые огнеупоры на алломосиликатной связке / Р. М. Федорук, В. В. Примаченко, Л. К. Савина [и др.] // 36. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів імені А. С. Бережного». — Х. : Каравела, 2005. — С. 52—58.

7. Гоберис С. Влияние качества микрокремнезема на реологию цементного теста и характеристики низкоцементного жаростойкого бетона на шамотном заполнителе / [С. Гоберис, В. Антонович, И. Пундене, Р. Стонис] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 5. — С. 41—46.

8. Wöhrmeyer Ch. The control and optimization of low cement castables / Ch. Wöhrmeyer, F. Simonin, Ch. Parr [et al.] // Proceedings of 9th Biennial Worldwide Congress on Refractories, 2005. — P. 408—412.

Рецензент к. т. н. Чаплянко С. В.