Канд. техн. наук П. П. Криворучко, канд. техн. наук И. Ю. Костырко, канд. техн. наук Н. М. Казначеева, Ю. А. Крахмаль, Т. Г. Тишина, канд. техн. наук В. В. Варганов (ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», г. Харьков, Украина)

Впияние количества кордиеритсодержащего шамота на свойства шамотнокордиеритовых изделий

Введение

Шамотнокордиеритовая и кордиеритовая керамика благодаря таким свойствам, как высокая прочность, высокая устойчивость к резким перепадам температур за счет низкого коэффициента термического расширения и хорошие электроизоляционные свойства, находит применение в различных отраслях промышленности в качестве высокотемпературной электроизоляции и огнеприпаса в обжиговых печах фарфоро-фаянсового и керамического производств. Возможно использование кордиеритовых изделий в качестве фильтров для очистки газов, воды, расплавленных металлов, носителей катализаторов для очистки выхлопных трактов двигателей внутреннего сгорания и т. д. [1—6].

В ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» разработаны технологии и осуществляется производство изделий из шамотнокордиеритовой и кордиеритовой керамики различных конфигураций и размеров, изготавливаемых методами полусухого прессования, экструзии, литья под давлением из термопластических шликеров, вибролитья [7—13]. Технологии изготовления шамотнокордиеритовых изделий предусматривают в составе шихты использование в качестве заполнителя шамота, а в качестве связующего — тонкомолотой смеси шамота и магнийсодержащего компонента, взятых в соотношении, соответствующем стехиометрии кордиерита. В институте по разработанной технологии изготавливаются изделия (трубки и стержни диаметром от 20 до 60 мм) методом экструзии. Этот метод предусматривает формование изделий на ленточном прессе через мундштук требуемого диаметра. Изделие-сырец формуют длиной 430—450 мм

и укладывают на гипсовые плиты для подсушивания и периодического проворачивания трубок во избежание проседания. После обжига изделия подвергают механической обработке (обрезке) до заданной длины, в результате чего образуется и накапливается обрезь, которая до настоящего времени не использовалась. В связи с этим актуальной является задача применения обрези готовых шамотнокордиеритовых изделий, образовавшейся после их механической обработки, в технологии шамотнокордиеритовых изделий.

Целью настоящей работы являлось исследование зависимости свойств шамотнокордиеритовых изделий, изготавливаемых методом полусухого прессования, от количества добавки шамотнокордиеритовой обрези.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали следующие исходные сырьевые материалы: каолиновый шамот фракционированный марки ШК-42 фракции менее 0,5 мм, порошок периклазовый спеченный с содержанием MgO не менее 90 %, каолин Просяновского месторождения марки П-3, кордиеритсодержащий шамот из обрези шамотнокордиеритовых изделий, триполифосфат натрия марка A, лигносульфонат натрия технический (ЛСТ) марка A. Составы опытных шихт, используемые для изготовления образцов методом полусухого прессования, представлены в табл. 1. В качестве исходной шихты принята шихта, используемая для изготовления опытных партий изделий согласно технологической инструкции (базовая марка 0).

 ${\it Taблицa~1}$ Составы шихт для изготовления образцов методом полусухого прессования

Наименование компонентов	Массовая доля, %, для шихт марок, изготовленных методом полусухого прессования			
	0	Π_5	Π_{10}	Π_{15}
Тонкомолотая смесь (шамота и периклаза)	+	+	+	+
Шамот марки ШК-42 фракции менее 0,5 мм	+	+	+	+
Обрезь шамотнокордиеритовых изделий фракции менее 0,5 мм	_	5	10	15
Каолин просяновский марки П-3	+	+	+	+
ЛСТ (сверх 100 %)	+	+	+	+
Триполифосфат натрия (сверх 100 %)	+	+	+	+

Приготовление формовочной массы осуществляли путем смешивания предварительно увлажненной водным раствором ЛСТ зернистой составляющей с тонкомолотой составляющей до заданной формовочной влажности. Влажность формовочной массы для полусухого прессования составляла $6.0-8.5\,\%$.

Исследование влияния количества зерна дробленой обрези шамотнокордиеритовых изделий на основные показатели свойств проводили на образцах в виде цилиндра диаметром 36 и высотой 50 мм и балочках $25 \times 25 \times 150$ мм, изготовленных методом полусухого прессования при удельном давлении 50 МПа. Образцы сушили и обжигали при температурах 1300 и 1350 °C с выдержкой 2 ч.

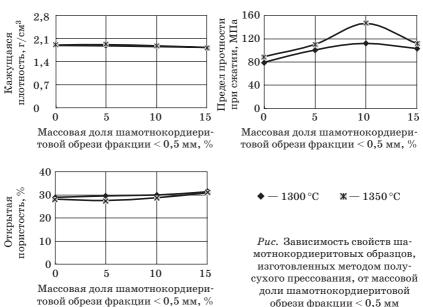
Физико-механические свойства образцов определяли по действующим стандартам. Петрографический анализ образцов осуществляли с использованием микроскопа МИН-8. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-1,5 с использованием фильтрованного (Ni-фильтр) $K_{\alpha1,2}$ -излучения Сu-анода в диапазоне углов сканирования $2\theta = 6 \div 100^{\circ}$.

Результаты и их обсуждение

Зависимости физико-механических свойств образцов, изготовленных методом полусухого прессования, от количества шамотнокордиеритовой обрези фракции $<0.5\,$ мм приведены на рисунке.

Как видно из рисунка, при увеличении в шихтах количества добавки шамотнокордиеритовой обрези от 0 до 15 % взамен части шамота кажущаяся плотность и открытая пористость образцов после обжига при температурах 1300 и 1350 °C практически находятся на одном уровне. Предел прочности при сжатии образцов с увеличением количества шамотнокордиеритовой обрези от 0 до $10\,\%$ повышается после обжига при температуре $1300\,^{\circ}\mathrm{C}\,$ от 81,0 до 112,0 МПа и от 92,3 до 151,0 МПа после обжига при температуре 1350 °С. Вероятно, содержание синтезированного кордиерита в обрези играет роль активирующей добавки в процессе дополнительного синтеза кордиерита и приводит к активному спеканию и увеличению прочности образцов в $\sim 1,4-1,6$ раза. При введении 15 % шамотнокордиеритовой обрези взамен шамота предел прочности при сжатии образцов снижается в \sim 1,1—1,3 раза по сравнению с образцами, содержащими 10~%обрези, и составляет 103,0—112,0 МПа при пористости образцов 31.0-31.4%, но выше по сравнению с базовой шихтой «0».

По данным петрографического анализа, образцы представлены в основном зернами шамота до 0,5 мм, окруженными каемками мелкокристаллического кордиерита с размером кристаллов < 4-12 мкм. максимальным -15 мкм. Участки шамота состоят из очень мелкого (≤ 4 мкм) муллита и стеклофазы в соотношении 1:1. В образцах наблюдаются единичные зерна периклаза размером до 20 мкм, единичные зерна кварца размером до 80 мкм в пленках метакристобалита. Связка имеет участки с мелкодисперсным кордиеритом, обеспечивающим достаточно высокую прочность образцов, поскольку общеизвестно [1], что керамика при одном и том же фазовом и химическом составе мелкодисперсного строения обладает большей прочностью, чем крупнозернистая. Контакты заполнителя и связки плотные. На контакте зерен шамота со связкой и в самой связке наблюдаются короткие прерывистые трещинки шириной 10—30 мкм. Кроме того, в связке наблюдаются поры изометричной и неправильной формы размером 25-75 мкм. Образцы состава Π_{10} отличаются большим количеством кордиерита (45—50 %) по сравнению с «0» составом (35-40%), что подтверждено рентгенофазовыми исследованиями. Кристаллы кордиерита имеют более совершенную форму и несколько крупнее (4-15 мкм, максимальный 20 мкм).



Таким образом, показано, что при изготовлении образцов методом полусухого прессования для массы, содержащей тонкомолотую смесь каолинового шамота и периклаза, зернистого шамота и каолина, возможна замена части зернистого шамота добавкой шамотнокордиеритовой обрези фр. $<0.5\,$ мм в количестве $10\,\%$, что позволяет получить образцы методом полусухого прессования с открытой пористостью не более $30\,\%$ при высоком значении предела прочности при сжатии — $151.0\,$ МПа.

На основании проведенных исследований выпущена опытная партия шамотнокордиеритовых изделий марки ШКДИ, изготовленных методом полусухого прессования с введением добавки шамотнокордиеритовой обрези в количестве $10\,\%$. Свойства представлены в табл. 2. Опытные изделия поставлены для использования на одном из предприятий Украины.

Таблица 2 Свойства шамотнокордиеритовых изделий

Наименование показателя	Требования по ТУ У 26.2-00190503-341:2011, марка ШКДИ	
Массовая доля, %: Al ₂ O ₃ MgO SiO ₂	Не менее 32 Не менее 7 Не более 51	38,5 7,6 50,1
Открытая пористость, %	Не более 30	28,6-29,1
Кажущаяся плотность, г/см ³	Не менее 1,8	1,87—1,88
Предел прочности при сжатии, МПа	Не менее 45	106—118
Предел прочности при изгибе, МПа	Не менее 9	12,5
Термостойкость, 950°С — вода, теплосмен	Не менее 15	Более 15

Заключение

Проведены исследования влияния количества добавки шамотнокордиеритовой обрези на свойства образцов, изготовленных методом полусухого прессования. Установлено оптимальное количество добавки шамотнокордиеритовой обрези для изготовления изделий методом полусухого прессования, составляющее $10\,\%$ и обеспечивающее получение изделий с высокими показателями свойств, которые превосходят аналогичные

характеристики у образцов без добавки, в частности, по показателю предела прочности при сжатии в ~ 1.7 раза.

Библиографический список

- 1. Аввакумов Е. Г. Кордиерит перспективный керамический материал / Е. Г. Аввакумов. — Новосибирск: Изд-во Сиб. отд-ния РАН, 1999. — 165 с.
- $2. \, Ey\partial$ ников $\Pi.\Pi.$ Химическая технология керамики и огнеупоров / $\Pi.\Pi.$ Будников. — М.: Стройиздат, 1972. — 454 с.
- 3. Хабас Т. А. Синтез керамических материалов на основе оксидов магния и алюминия в режиме горения / Т. А. Хабас, А. Г. Мельников, А. П. Ильин // Огнеупоры и техн. керамика. — 2003. — № 11. — С. 14—19.
- 4. Синтез кордиерита с использованием добавок нанодисперсного алюминия при пластическом формовании / О. В. Неввонен, Т. А. Хабас, В. И. Верещагин [и др.] // Огнеупоры и техн. керамика. — 2005. — № 1. — С. 29—33.
- 5. Салычис О. И. Свойства материала, синтезированного на основе кордиерита и модифицированного оксидом цинка / О. И. Салычис, С. Е. Орехова // Огнеупоры и техн. керамика. — 2007. — № 3. — С. 3—8.
- 6. Белогурова О. А. Модифицированные муллитокордиеритовые материалы / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин // Новые огнеупоры. — 2009. — № 10. — C.29 - 32.
- 7. Шамотнокордиеритовый огнеприпас / Т. В. Ивашенко, В. В. Примаченко, В. П. Бунина [и др.] // Производство специальных огнеупоров: тематич. отрасл. сб. УкрНИИО. — М.: Металлургия, 1981. — № 8. — С. 64—65.
- 8. Кордиеритсодержащие материалы для изготовления кассет и других керамических изделий / [Л. С. Фролова, В. В. Мартыненко, Н. Г. Привалова, И. Ю. Костырко] // Разработка, производство и применение высококачественных огнеупоров: тематич. отрасл. сб. УкрHИИО. — X.: Основа, 1994. — C. 153-155.
- 9. Кордиеритсодержащие материалы, их изготовление и применение / [Л. С. Фролова, В. В. Мартыненко, Л. А. Дергапуцкая, И. Ю. Костырко] // Качество огнеупоров — путь к энергосбережению и эффективности : тематич. отрасл. сб. УкрНИИО. — X. : Основа, 1995. — C. 149—152.
- 10. Фролова Л. С. Кордиеритсодержащие огнеупорные материалы / Л. С. Фролова, Л. А. Дергапуцкая, И. Ю. Костырко // Научные исследования по технологии и службе огнеупоров: cб. науч. тр. — X.: Каравелла, 1997. — C. 144—148.
- 11. Разработка технологических параметров получения кордиеритсодержащей керамики и огнеприпаса / В. В. Мартыненко, Л. А. Дергапуцкая, Л. В. Серова [и др.] // Сб. науч. тр. ОАО «УкрНИИОгнеупоров им. А. С. Бережного». — Х. : Каравелла, 1999. — № 99. — С. 26—30.
- 12. Зависимость свойств кордиеритовой керамики, полученной методом шликерного литья, от вида исходного сырья / В. В. Мартыненко, Л. А. Дергапуцкая, Н. М. Чуднова [и др.] // Эффективные огнеупоры на рубеже XXI столетия: науч.-техн. конф., 25-26 апр. 2000 г.: тез. докл. — X.: Каравелла, 2000. — C. 12 - 14.
- 13. Муллитокордиеритовый огнеприпас / [В. В. Мартыненко, Л. А. Дергапуцкая, Л. В. Серова, И. Ю. Костырко] // Сб. науч. тр. ОАО «УкрНИИОгнеупоров им. А. С. Бережного». — Х.: Каравелла, 2001. — № 101. — С. 127—135.

Рецензент κ . т. н. Кущенко Π . A.