

УДК 666.762

РАЗРАБОТКА ОГНЕУПОРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

З.А.Бабаханова, к.т.н., доцент
Гулямова Ф., группа МЗ-17, 2 курс
Ташкентский химико-технологический институт
г. Ташкент

В настоящее время в Европе объем рынка керамических изделий оценивается в 9,3 млрд. евро [1]. Рынок керамических санитарно-технических и некоторых других изделий оценивается в 4,6 млрд. евро, рынок огнеупоров и технической керамики - 3,1-2,5 млрд. евро.

Перспективность керамики обусловлена исключительным многообразием ее свойств по сравнению с другими типами материалов, доступностью сырья, низкой энергоемкостью технологий, долговечностью керамических конструкций в агрессивных средах. Производство керамики, как правило, не загрязняет окружающую среду в такой мере, как металлургия. Керамические материалы обладают большей биологической совместимостью, чем металлы и полимеры, и это позволяет использовать их в медицине, как для имплантации искусственных органов, так и в качестве конструкционных материалов в биотехнологии и генной инженерии.

Современные композиционные керамические материалы – сравнительно новый вид материалов, и поэтому масштабы ее производства как по объему, так и по стоимости продукции существенно уступают производству традиционных металлических и полимерных материалов. Вместе с тем темпы роста ее выпуска (от 15 до 25% ежегодно) намного превышают соответствующие показатели для стали, алюминия и других металлов. В настоящее время основными производителями керамики являются США и Япония (38 и 48% соответственно). США доминируют в области конструкционной керамики, предназначенной в первую очередь для металлообрабатывающих целей. В Японии наряду с производством конструкционной керамики, динамично развивается сфера функциональной керамики (основного компонента электронных устройств) [2].

К огнеупорам относятся материалы и изделия, способные выдерживать механические и физико-химические воздействия при высоких температурах и

применяемые для кладки различных теплотехнических агрегатов. Наибольшее применение нашли кремнеземистые, алюмосиликатные и магнезиальные огнеупоры. В настоящее время уделяется повышенное внимание получению огнеупоров с углеродистой составляющей, в частности с содержанием графита.

Были изучены процессы фазообразования в системе каолин-графит при получении графит-содержащих композиционных керамических материалов. Процесс высокотемпературного синтеза проводили в среде азота для предотвращения окисления графита. Синтез проводился в трубчатой печи в среде азота при 1400 °С, для сравнения также осуществляли синтез в воздушной среде при 1400 °С. Были составлены композиции с содержанием каолина обогащенного Ангренского месторождения, шамота и графита (от 5 до 50 мас.%), составы и физико-механические свойства которых приведены в табл. 1.

Таблица 1 - Шихтовый состав и физико-механические свойства обожжённых керамических материалов в системе каолин-графит, обжиг в среде азота при 1400 °С

№ состава керамической массы	Каж. пористость, %	Водо-поглощение, %	Кажущийся удельный вес	Объёмная плотность, кг/м ³	Расчётная плотность, кг/м ³
6	3,880	1,579	2,356	2,390	2431
7	1,444	0,580	2,527	2,491	2419
8	1,449	0,589	2,498	2,462	2401
9	4,602	1,912	2,423	2,407	2309
10	4,963	2,096	2,402	2,368	2292
11	6,667	2,890	2,402	2,307	2188
12	6,518	2,892	2,391	2,254	2166
13	12,605	5,855	2,363	2,153	2039
14	14,498	6,907	2,355	2,099	1983
15	17,822	8,788	2,348	2,028	1913

Физико-механические свойства синтезированных материалов закономерно изменяются в зависимости от химического состава керамических масс: составы №13-15 с содержанием графита более 40 мас.% обладают высокими значениями пористости и водопоглощения (от 5,8 до 8,8%).

Оптимальными свойствами обладают составы № 6 -10 с содержанием графита от 5 до 25 мас. %.

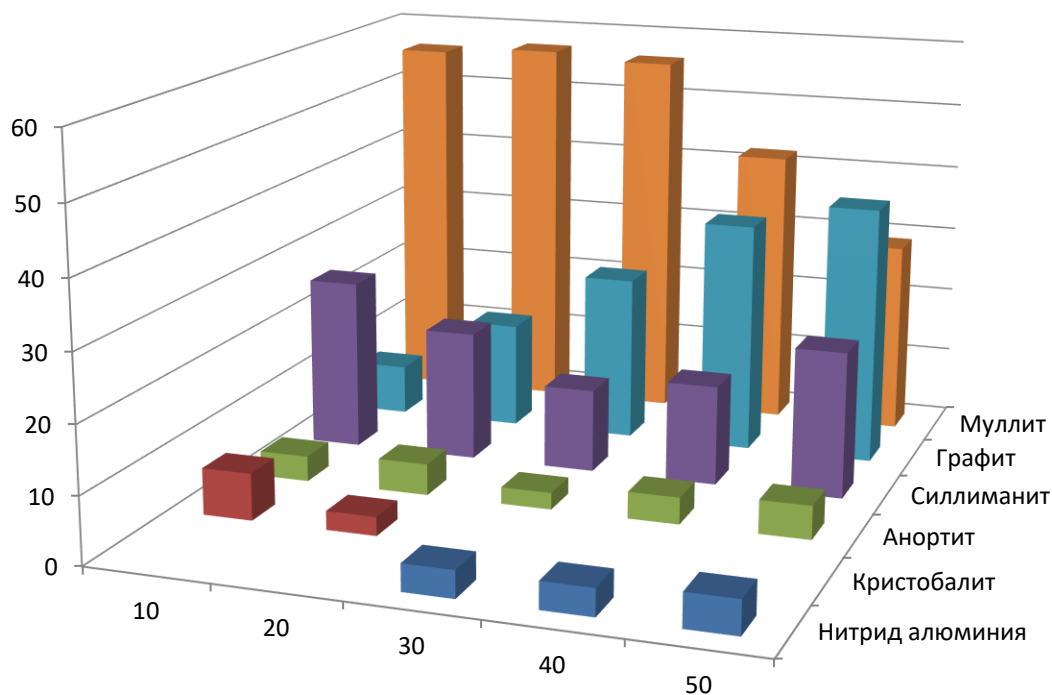


Рисунок 1 - Минералогический состав обожженных керамических образцов

Минералогический состав обожженных керамических материалов установлен с помощью полуколичественного рентгенографического анализа, результаты которого приведены на рис. 1.

Свойства и минералогический состав обожженных керамических масс в системе графит-каолин № 6-15 закономерно изменяются в зависимости от соотношения в них содержания оксидов кремния, алюминия и графита (рис. 7-8). Составы № 12-15 по химическому составу могут быть отнесены к алюмосиликатным полукислым (Al_2O_3 менее 28%), составы №6-11 - к шамотным огнеупорам (Al_2O_3 от 28 до 45%).

Основными кристаллическими фазами во всех составах является муллит, силлиманит и графит, в небольших количествах присутствуют анортит, кристобалит и нитрид алюминия. Соотношение SiO_2/Al_2O_3 в системе изменяется незначительно от 1,34 до 1,43. Соотношение Al_2O_3/C изменяется довольно значительно от 8 до 0,4. Учитывая высокое содержание оксида SiO_2 по сравнению с Al_2O_3 во всех составах закономерно образование силлиманита

и муллита. Образующийся при кристаллизации муллита из метакаолинита избыток SiO_2 кристаллизуется в виде кристобалита и связывается в составе анортита. В составах с преобладающим содержанием графита (№13-15) вследствие создания сильно-восстановительной среды, происходит синтез нитрида алюминия, при этом содержание муллита резко сокращается.

Муллитизация образцов закономерно возрастает при увеличении содержания графита в массах, что связано с интенсификацией процессов спекания и ускорении твердофазовых процессов синтеза. Однако при содержании углерода выше 30 мас.% одновременно наблюдается и рост пористости, а также водопоглощения образцов, что отрицательно сказывается на их химической устойчивости, в частности шлакостойчивости.

Огнеупорность керамических образцов, определенная в условиях ТПП «Огнеупор» составила более 1750 °С, что относит их к высокоогнеупорным материалам. Определение шлакостойчивости керамических образцов при 1500 °С по отношению к металлургическому шлаку АГМК показало наилучшие показатели для составов № 7 и 8. Как известно, шлакостойчивость алюмосиликатных керамических материалов зависит от общего содержания Al_2O_3 , строения огнеупора (в том числе наличия и расположения пор) и от химического состава связки [3-4].

Для теоретической оценки шлакостойчивости синтезированных масс была изучена диаграмма вязкости шлаков системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при 1900 °С. Анализ диаграммы вязкости показал, что составы № 12-15 образуют с металлургическим шлаком более вязкие растворы и в меньшем количестве, чем шамотные огнеупоры состава № 6-11 [5-6]. Однако экспериментально было установлено, что составы №6-9 отличаются более высокой шлакостойчивостью, что объясняется более низкими показателями пористости этих образцов (таблица 1). Анализ экспериментальных данных показал диффузионную природу проникновения шлака через поры керамического образца, при котором важное значение приобретает контроль за пористостью синтезированных материалов.

Для уменьшения пористости керамики различными исследователями отмечалось положительное влияние активирующих добавок, интенсифицирующих спекание и обеспечивающих плотную структуру алюмосиликатной керамики. В частности, в работе [7] было изучено влияние минерализирующих добавок в виде оксидов RO (CaO , MgO , ZnO) на процесс спекания керамики на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Применение минерализаторов позволило уменьшить пористость материала, повысить его плотность и механическую прочность. Это утверждение было учтено нами в

процессе дальнейшего выбора систем для синтеза высокоэффективных шлакоустойчивых композиций.

Немаловажное значение в реальных условиях эксплуатации на шлакоустойчивость керамического изделия оказывает также химический состав связки, в частности содержание Al_2O_3 в материале связки. Как было указано выше, в процессе высокотемпературного обжига изделий происходит образование метакаолинита, который через ряд твердофазовых превращений переходит в муллит. Дополнительный продукт реакции муллитообразования-фаза, сильно обедненная Al_2O_3 и богатая SiO_2 . Данная фаза отделяется от кристаллов муллита и переходит в связку.

Микроскопическое исследование образцов показало, что в синтезированных материалах связка представлена стеклофазой, обогащенной фазами кристобалита и графита. Таким образом, огнеупорной основой синтезированных огнеупоров являются муллит, анортит, кристобалит и стеклообразная фаза с высоким содержанием кристобалита и графита.

Список литературы:

1. Матренин, С.В. Техническая керамика/ С.В. Матренин, А.И.Слосман.– Томск: Изд-во ТПУ, 2004. -75 с.
2. Н. А. Макаров, В. А. Сидорин, Е. С. Лукин Керамические материалы для мелющих тел. // Стекло и керамика. - 2004. - № 7. - С. 18-22.
3. US patent No.: US 2001/0008865 A1. Tetsuo Nakayasu, Yamaguchi-Ken (JP). Опубликовано: 19.07.2001 г.
4. Чуклая А.М., Гореева Н.Г., Шатилова О.Ф., Бибаева В.М. и др. Шпинельно периклазо углеродистый огнеупор. Патент Российской Федерации № 2167123. С04В35/035, С04В35/043. Опубликовано: 20.05.2001
5. Бакунов В.С., Беляков А.В. Влияние структуры на ее прочность// Неорганические материалы. 2002. - Т.38. - №4. - С.502-507.
6. Углеродсодержащий огнеупор. Семянников В.П., Гельфенбейн В.Е., Журавлев Ю.Л., Гуцин В.Я. Патент РФ С04В35/043, С04В35/443. Опубликовано: 10.04.1997
7. А. В. Власов, И. Р. Мухаметдинов, Э. И. Денисова, В. В. Карташов, И. В. Чернецкий. Упрочнение корундовой керамики добавками нанопорошков// Новые огнеупоры. - 2010, - № 4, - С. 89-91.