

УДК 666. 762. 11. 017 (008.8)

Гуренко Л.П.

ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧА ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ВОГНЕТРИВКИХ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ $Al_2O_3 - SiO_2 - Cr_2O_3$ ІЗ САМОТВЕРДІЮЧИХ МАС

Для вдосконалення сучасних технологій та якості матеріалів, суттєвого розширення областей застосування кераміки авторами проведено [1-4] наукові дослідження з використанням нових теоретичних та технологічних фізико-хімічних даних, розкрито технічні можливості особливостей субсолідусної будови деяких багатокомпонентних діаграм стану з метою направленої синтезу нових вогнетривких матеріалів із заданою мікроструктурою та спеціальними властивостями.

У чистих корундових вогнетривів поруватість є основним фактором, який визначає структуру та більшість їх робочих властивостей. У корундомулітових виробів визначальним є їх фазовий склад, а хімічний склад передвизначає утворення розплаву при нагріві, що інтенсифікує спікання матеріалу.

Відомо, що корундові вироби, особливо зі шлікерних мас, нетермостійкі. Для підвищення термостійкості в маси вводять зернистий наповнювач. Стійкість вогнетривів в службі залежить від їх щільності та об'ємсталості більше, ніж від вогнетривкості та температури початку деформації під навантаженням.

Для одержання керамічних матеріалів із заданими властивостями слід свідомо використовувати різноманітні фактори, які визначають процес видалення пор та формування мікроструктури кераміки при випалі. Вибір додатків і розробка методів одержання нових матеріалів з характеристиками, до яких відносять характеристики вихідних порошків та відформованих виробів, режим випалу та час витримки – одне з основних питань в технології кераміки високої якості.

Для даних розробок практичний інтерес становить вплив додатків Cr_2O_3 на інгібування росту кристалів корунду, на утворення твердих розчинів хрому в системі електрокорунд (ЕК) – ультрадисперсний аморфний SiO_2 гелю етилсилікатного зв'язку, тобто доцільно вивчити взаємозв'язок склад – структура – властивості.

Мета роботи – вирішення задачі ускладнення комплексу ЕК – етилсилікатний зв'язок – додаток Cr_2O_3 ; проведення термообробки, дослідження умов формування заданої структури для одержання виробів поліфункціонального призначення із заданим фазрвм складом для розширення областей їх використання в різних галузях техніки.

У сучасному матеріалознавстві науковою основою технологій, як правило, є фазові діаграми відповідних систем. Діаграма стану системи $Al_2O_3-SiO_2$ має важливе значення для практичного використання у вогнетривкій промисловості при одержанні нових матеріалів багатофункціонального призначення на основі (ЕК) та активного аморфного SiO_2 у вигляді золь-гелю. В умовах високих температур та температурних перепадів практичний інтерес має діаграма стану $Al_2O_3 - SiO_2$ А.С. Бережного [1,2], де розглянуто фазові переходи сполук $Al_2O_3 - SiO_2$ та області твердих розчинів муліту. Технічні можливості особливостей субсолідусної будови даної діаграми складені з урахуванням наявності твердих розчинів на основі муліту та нових даних про фазові переходи сполук Al_2SiO_5 . Вивчення діаграми продовжується, а одержані результати швидко знаходять застосування на практиці, особливо в технології кераміки та вогнетривів відповідного складу для тривалого їх використання в умовах високих температур та великих навантажень. Для авторів практичний інтерес становить вплив активного аморфного SiO_2 золь-гелевого зв'язуючого на утворення твердих розчинів Cr_2O_3 в системі $Al_2O_3-SiO_2$ при введенні додатків Cr_2O_3 . З використанням ЕОМ проведені розрахунки температур плавлення евтектик цієї системи.

Золь-гельні композиції перспективні для приготування самотвердіючих мас, де джерелом постачання активного ультрадисперсного аморфного SiO_2 є гідролізоване самотвердіюче зв'язуюче, яке отримують шляхом гідролізу етилсилікату ЕТС-32, ЕТС-

40 у водно-кислому середовищі без органічних розчинників. Використання ЕТС в технології кераміки дозволяє отримувати вироби з заданими властивостями, завдяки можливості проводити в процесі випалу виробів направлений синтез нових фаз в об'ємі матеріалу і на поверхні вогнетривкого наповнювача.

ЕТС-32 – суміш ефірів кремнієвих кислот – має розгалужену молекулярну структуру, яка дає можливість ефективного просторового структурування полімеру при поліконденсації продуктів гідролізу і утворення трьохмірного кремнійкисневого каркасу при полімеризації. Зв'язуючий матеріал при висиханні перетворюється в твердий скловидний матеріал, нерозчинний у воді, хімічно інертний, який витримує дію високих температур [7-9].

Властивості вогнетривких матеріалів можна регулювати [5,6] за рахунок введення до складу шихти кремнійорганічної сполуки – активного ультрадисперсного аморфного SiO_2 -3,5 % у вигляді золь-гелю, який при утворенні гелю забезпечує підвищення міцності виробу – сирцю, сприяє інтенсифікації спікання матеріалу, яке починається при більш низьких температурах, ніж у кераміки аналогічного складу, виготовленої шлікерним литтям. Активатором спікання є SiO_2 , який утворюється при деструкції поліетоксисиланів етилсилікатного зв'язуючого.

Введення зазначеної кількості SiO_2 достатнє для максимального зчеплення часточок ЕК з метою одержання необхідної кількості при низькотемпературному синтезі новоутворення – муліту під час випалу, щоб він увесь зв'язався з ЕК в муліт для підвищення фізико-механічних властивостей матеріалу при високих температурах, в також його термостійкості без зменшення високотемпературних властивостей виробів.

Формування виробів є важливим технологічним етапом при одержанні кераміки із заданою мікроструктурою, так як структура виробів, в першу чергу порова структура, визначають ступінь та рівномірність її утворення при спіканні.

Визначено пакувальну здатність та підібрано зерновий склад [10-12] самотвердіючих мас з додатком Cr_2O_3 , який сприяє розвитку прямих зв'язків між кристалами і підвищує механічну міцність та термостійкість виробів. Кількість 1,0-3,0 % Cr_2O_3 вводять для того, щоб розчинність Cr_2O_3 в корунді не перешкождала утрудненню утворення муліту в системі, тобто для забезпечення повного входження Cr_2O_3 в тверді розчини муліту та корунду $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ з високою температурою плавлення для підвищення мікротвердості зерен ЕК.

Технологія приготування самотвердіючої маси наступна: тонку фракцію наповнювача змішували зі зв'язуючим, потім вводили крупну фракцію ЕК та ретельно перемішували суміш компонентів.

Додаток Cr_2O_3 можна вводити двома способами: 1-при сумісному подрібненні з ЕК в шаровому млині (наш варіант); 2 – при введенні Cr_2O_3 в гідролізоване зв'язуюче. Оптимальною є маса складу 2; склад: ЕК фракції 10-12 та <0,06 мм, етилсилікатний зв'язок, Cr_2O_3 . Коефіцієнт упаковки $K_{уп.}$ – 0,90, коефіцієнт утрушування $K_{ут.}$ – 1,10 дають можливість масі перейти в пастоподібний стан при менших значеннях вологості – 9-10 %. Введення гелю ЕТС до 11 % зменшує розтріскування, стійкість до корозії збільшується з ростом Al_2O_3 до 89 %, росте стійкість композиції до теплового удару.

Реологічна поведінка литтєвої маси є основним фактором, який визначає основні параметри технологічного переділу, якісні показники напівфабрикату та властивості готових виробів. Встановлено закономірності та технологічні параметри процесу твердіння розроблених мас з урахуванням зміни їх реологічних характеристик та електропровідності в залежності від часу твердіння маси. Встановлено, що введення додатку Cr_2O_3 [13] в самотвердіючу масу збільшує час її технологічності на 0,3-0,5 год.; змінює електрофізичні властивості: питома електропровідність мас зменшується з $0,45 \text{ Ом}^{-1}$ до $0,32 \text{ Ом}^{-1}$ на початку твердіння і з $0,30 \text{ Ом}^{-1}$ до $0,16 \text{ Ом}^{-1}$ в кінці твердіння; відносний електроопір змінюється відповідно від 1,0 до 0,55 та від 1,0 до 0,48 частки одиниці, текучість маси зростає в результаті підвищення ступеня її розрідження. Технологічна кількість ЕТС зв'язку зменшується на 15-20 % при достатній технологічній густині маси в процесі вібраційної обробки, яка визначається

вібраційним фоном та часом впливу, тобто фактично тривалістю впливу зсувних напруг та швидкістю деформування.

Вивчено [14,15] пружисто-в'язко-пластичні властивості самотвердіючих мас з додатками Cr_2O_3 , в яких в процесі структуроутворення мають перевагу повільні еластичні деформації; маси добре формуються, утворюють вироби без дефектів. Зменшення відносної електропровідності йде в перші 30-40 хв. та відповідає поступовому затвердінню маси, в період твердіння відбувається перехід кристалізаційно – коагуляційної структури в твердий стан. Міцність відливок визначається площею контактів часточок наповнювача і починається безпосередньо з вологого сирцю за рахунок утворення зв'язків $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в процесі переходу золю в гель при полімеризації зв'язуючого, концентрація кремнезему в колоїдній системі росте, процеси твердіння прискорюються. Твердіючий гель зменшується в об'ємі, плівка, яка обкутує зерна ЕК стає тоншою, зерна зближаються, зразок ущільнюється.

Властивості розробленого матеріалу після випалу та при високотемпературному нагріві [18,19] залежать від структурних особливостей матеріалу, його фазового складу, які також залежать від параметрів процесу спікання (режиму температурної обробки та температури і часу витримки при заданій температурі). Рентгенографічно підтверджено наявність призматичних кристалів корунду та найдрібніших мулітових новоутворень з обмеженими твердими розчинами хрому (один з видів крапкових дефектів), які викликають невелике розширення елементарної комірки та збільшення ng з 1,575 до 1,671 + 0,003, скловидної речовини та криптористалічною речовини – виділення найдрібніших (менше 3 мкм) кристалів муліту голчастої форми у склі (зв'язуюча маса). Тверді розчини – це однорідні кристалічні фази перемінного складу, у яких добавки, що утримуються у відповідних межах у кристалічній структурі, не призводять до появи нових фаз. Мулітові новоутворення з твердими розчинами хрому представлені мулітом голчастої, призматичної та пластинчастої форми. Голчасті кристали муліту володіють армуючими властивостями, за рахунок чого міцність зразків значно зростає при випалі, починаючи з 1200 °С. Бажано віддавати перевагу одержанню спечених матеріалів на основі голчастих або стержнеподібних кристалів муліту, бо така кераміка характеризується більш високою в'язкістю, яку ми підвищуємо шляхом введення SiO_2 у вигляді золь-гелю, ніж кераміка із близьких до сферичної форми кристалів.

Вивчено процеси при взаємодії ЕК з додатком Cr_2O_3 при введенні активного дисперсного SiO_2 [16]. Петрографічно підтверджено: факт утворення муліту при 1000-1100 °С; процес перекристалізації ультрадисперсних часточок муліту через розплав [16] (екзотермічний ефект при 1350 °С); ріст кристалів муліту з 3 мкм до 15-20 мкм. На кривій ДТА спостерігалось при температурі: 1465 °С – модифікаційне перетворення а-кристобаліту, (незначний ендоефект); вище 1500 °С – зростання кількості розплаву, через який іде подальша кристалізація муліту, армуючого корундову матрицю, що інтенсифікує спікання матеріалу.

Високі характеристики стійкості та міцності матеріалу забезпечують його структурні особливості, фазовий склад, рівномірний розподіл зв'язуючого між зернами наповнювача, велика кількість контактів та розміри перетинок між корундовими зернами у випаленому матеріалі. В масах крупні зерна корунду оточені дрібними зернами та зв'язані поміж собою тонкими плівками зв'язуючого. При щільній укладці часточок з використанням дисперсного порошку та етилсилікатного зв'язуючого інтенсивність спікання матеріалу при випалі зростає, інтенсивно зростають усадка, %: лінійна – 1,8; об'ємна – 5,9 та та удавана щільність, %: теоретична – 92,7 %-94,4 %. Відкрита поруватість, яка найбільше залежить від температури випалу, при підвищенні її з 1300 °С до 1750 °С зменшується з 23-20 % до 13-11 %. Підвищення щільності та зменшення поруватості найбільш інтенсивно протікає у зразків, випал яких проводили при температурах вище 1500 °С (до 1750 °С)

Визначено причину та встановлено механізм підвищення термостійкості литих корундових вогнетривів (більше 100 термоциклів), яка пояснюється їх фрагментарною структурою, в результаті синтезу муліту з твердими розчинами Cr_2O_3 навколо зерен ЕК,

фазовим складом та розподілом мулітової фази: зерна ЕК оточені тонкими (менше 1 мкм) оболонками муліту, в тонкомолотій корундовій матриці рівномірно розподілені сферичні пори діаметром від 0,1 до 10 мкм, в яких знаходяться мулітові голки, які сприяють підвищенню термостійкості та пониженню ТКЛР матеріалу з $8,5 \cdot 10^{-6}$ 1/град до $6,7 \cdot 10^{-7}$ 1/град.

Встановлено, що якість щільної корундової кераміки, зміна властивостей виробів в залежності від технологічних факторів в значній мірі визначається її мікроструктурою та формою кристалів. При збільшенні кількості зернистого наповнювача одна й та ж кількість етил силікатного зв'язку розподіляється в меншій кількості тонкомолотого корунду, а це збільшує кількість мулітових новоутворень між зернами ЕК та в порах у вигляді голок. Структура зразків характеризується ізометричною і призматичною формою кристалів муліту. Мікротріщинувата структура позитивно впливає на термостійкість при умові відповідного розташування мікротріщин. Зразки з дрібнозернистою структурою мають більшу міцність. Рівномірна структура позитивна для міцності. Зразки з нерівномірною крупнозернистою та рівномірною середньозернистою мікроструктурою з кристалами призматичної форми мають більшу термостійкість, ніж зразки з ізометричною формою кристалів за рахунок розвинутої мережі мікротріщин. Співвідношення між мікроструктурою та температурою випалу залежить від швидкості нагріву та витримці при кінцевій температурі. Тривала витримка при заданій температурі може привести до тих же результатів, що і менша витримка при більш високій температурі. Вивчено вплив температури випалу на властивості виробів, мікроструктуру та фазовий склад. І встановлено, що для підвищення термостійкості [21] треба проводити випали при високих температурах та тривалих витримках.

В проникливому світлі під мікроскопом в імерсії 1,483 з'ясовано стан SiO_2 , видно значну кількість зерен а-корунду, покритих більш або менш щільною, суцільною або уривчастою оболонкою найдрібніших зерен, які характеризуються сумарним різким позитивним рельєфом. Він підтверджує про взаємодію ЕК з SiO_2 і про спікання з появою процесу кристобалізації та мулітизації в агрегатах тонкозернистої форми а-корунду з виникненням новоутворень. Навколо крупних зерен ЕК та на контакті між ними виникли дифузійні прояви у вигляді міцно причепленої до поверхні а-корунду фази SiO_2 . У цементованій квазі кристалічній масі SiO_2 добре видно голки муліту і на більш крупних зернах алевритової та дуже дрібної зернистої псамітової фракції електрокорундового наповнювача все більше місце займають ділянки більш міцно причеплені до контактної зв'язки з добре виявленими процесами мулітизації. Ця неорганічна "арматура" в спечених зразках відповідає за істотне підвищення їх термостійкості, міцності та вогнетривкості.

Додаток Cr_2O_3 незначно впливає на механіко-фізичні властивості матеріалу при термообробці, змінюючи його структуру, підвищує шлакостійкість невипалених виробів, які можна рекомендувати для виготовлення невипалених форм при взятті одноразових проб металу. Хімічна стійкість зразків визначається властивостями зв'язки (складом, структурою, поруватістю). Хімічний склад та поруватість зернистого ЕК обумовлюють більшу стійкість до впливу агресивного розплаву шлаку (конвертерний шлак заводу Азовсталь), який проникає в першу чергу в зв'язуюче (тріщини на контакті наповнювач – зв'язуюче). Визначено дифузійну зону зразка, яка контактує з розплавом конвертерного шлаку і має незначну взаємодію з ним. У випаленому матеріалі пори переважно розташовані у спеченому зв'язуючому, між зв'язкою і крупними зернами ЕК.

Проведено дослідження: повзучості виробів при навантаженні 0,2 МПа, яка складає, %: при часі навантаження, год.: 8-0,5; 14-0,8; 24-1,14; температури початку деформації при 1680 °С: 4 % деформації – при 1720 °С; 40 % деформації – при 1780 °С; термін служби виробів буде кращим у зразків, які випалені один раз при вищій температурі – 1750 °С. Температура служби виробів – 1650 °С.

Литература

1. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. – К.: наукова думка.– 1970. – 544 с.

2. Бережной А.С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы. – К.: Наука думка.– 1988.– 196 с.
3. Пат. 56-35629. Япония / Огнеупорный материал, содержащий оксиды алюминия, кремния и соединения хрома / опубликовано 18.08. 1981.
4. Пат. 57-34237. Япония / Алюмосиликатный хромсодержащий огнеупорный материал /опубликовано 21.07.82.
5. Семченко Г.Д., Гуренко Л.П. Алюмосиликатные материалы из корундовых масс на этилсиликатных связках /Сб. тр. “Экономия ресурсов при производстве и применении огнеупоров и использование отходов”–Харьков:УГНИИО.– 1992.– С. 38-39.
6. Семченко Г.Д., Гуренко Л.П., Кныш В.А., Гуренко М.С. Муллитообразование при термообработке смесей корунда с этилсиликатным связующим. Харьков: Вестник ХГПУ № 18. – 1998.– С. 155-157.
7. Гуренко Л.П., Бережной А.С. Направленный синтез керамических материалов с заданными свойствами в системе $Al_2O_3-SiO_2$ / Сб.тр. УГНИИО «Решение научных и практических проблем в технологии огнеупоров». Харьков:Каравелла.–1998.–С.167-171.
8. Гуренко Л.П., Гуренко М.С., Коцаренко В.А. Определение состава самотвердеющих масс системы электрокорунд – аморфный кремнезем для их эффективного уплотнения. /Тр. 6-й междунар. конф. «Теория и практика процессов измельчения, разделения, смешения и уплотнения.» – Одесса.– 1998.– С. 98-103.
9. Гуренко Л.П., Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Каплун А.В. Оптимизация составов огнеупорных композиций и их свойств. Інтегровані технології та енергозбереження. №2. 2004.– С. 113-116.

УДК 666. 762. 11. 017 (008.8)

Гуренко Л.П.

ЭНЕРГОСБЕРИГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ $Al_2O_3 - SiO_2 - Cr_2O_3$ ИЗ САМОТВЕРДЕЮЩИХ МАСС

Для данных разработок практический интерес представляет влияние добавок Cr_2O_3 на ингибирование роста кристаллов корунда, на образование твердых растворов хрома в системе электрокорунд (ЭК) – ультрадисперсный аморфный SiO_2 геля этилсиликатного связующего, т.е. изучается взаимосвязь состав – структура – свойства. Решается задача: усложнение комплекса ЭК – этилсиликатное связующее – добавка Cr_2O_3 ; проведение термообработки, исследование условий формирования заранее заданных микроструктуры и фазового состава для получения изделий полифункционального назначения с целью расширения областей их использования в разных отраслях техники.