

*Канд. техн. наук В. В. Мартыненко,
канд. техн. наук Ю. А. Крахмаль,
канд. техн. наук К. И. Кущенко, Т. Г. Тишина
(АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного», г. Харьков, Украина)*

Зависимость свойств корундовых легковесных изделий, полученных методом полусухого прессования, от вида глинозема

Введение

Легковесные материалы нашли широкое применение в промышленности для теплоизоляции различных тепловых агрегатов. Их применение способствует уменьшению расхода топлива, повышению эффективности работы и производительности тепловых агрегатов за счет снижения тепловых потерь благодаря низкой теплопроводности этих материалов. Выбор того или иного легковесного материала зависит от конкретных условий службы [1—3].

К материалам, предназначенным для футеровки высокотемпературных агрегатов, работающих в восстановительных средах, предъявляют повышенные требования по содержанию примесей Fe_2O_3 (не более 1 %) и свободному (не связанному в соединения) SiO_2 , склонных к восстановлению, что, в свою очередь, приводит к разрушению футеровки в процессе службы [4, 5]. Поэтому для футеровки таких печей используют корундовые легковесные изделия, содержащие минимальное количество вышеуказанных примесей.

В АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» разработана технология корундовых легковесных изделий марок КЛА-1,1 и КЛА-1,3 методом полусухого прессования с температурой применения до 1550 °С с использованием молотого и немолотого глиноземов γ - и α -формы [4, 6, 7]. В настоящее время производство корундовых легковесных изделий осуществляют из смеси молотого и немолотого глиноземов γ -формы марки 0 и α -формы марки S с добавками пекового кокса в качестве выгорающей добавки, а также мела. Добавка мела обеспечивает образование в легковесе в процессе обжига двух фаз: наряду с основной фазой (корундом), в изделиях синтезируется гексаалюминат каль-

ция, что позволяет получить корундовые легковесные изделия с улучшенными теплоизоляционными характеристиками.

С целью совершенствования технологии корундовых легковесных изделий и поиска новых альтернативных сырьевых материалов наряду с используемым в настоящее время глиноземом марки S в данной работе представляет научный и практический интерес исследовать зависимость свойств корундовых легковесных изделий, полученных методом полусухого прессования, от вида глинозема α -формы.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований были использованы следующие сырьевые материалы: глиноземы α -формы марок S, N, NR; глинозем γ -формы марки O; мелочь пекококсовая, мел тонкодисперсный, лигносульфонат технический.

Глиноземы марок S, N и NR использовали товарной зернистости без дополнительной обработки.

Глинозем марки O использовали измельченный в вибромельнице сухим способом в течение 4 ч.

Химический состав сырьевых материалов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сырьевых материалов

Наименование материала	Массовая доля, %							
	$\Delta m_{\text{чирк}}$	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	TiO_2	Зольность
Глинозем марки S	0,02	99,64	0,03	0,01	0,02	0,25	0,03	—
Глинозем марки N	0,02	99,69	0,03	0,01	0,02	0,20	0,03	—
Глинозем марки NR	0,02	99,77	0,03	0,01	0,02	0,12	0,03	—
Глинозем марки O	0,30	99,50	0,02	0,02	—	0,16	—	—
Мел тонкодисперсный	43,80	0,10	1,02	0,19	54,89	—	—	—
Мелочь пекококсовая	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0,87

Как видно из табл. 1, глиноземы марки S, N и NR характеризуются высоким содержанием Al_2O_3 и содержат незначительное количество примесных оксидов.

По данным петрографического анализа, глиноземы марок S, N и NR состоят из округлых агрегатов размером до 100—120 мкм, которые легко измельчаются. Фазовый состав их подобен и представлен в основном α - Al_2O_3 97—98 %. В глиноземах наблюдается щелочной β - Al_2O_3 в количестве ~ 2 —3 об. %, гидратных и переходных форм нет.

Дисперсность (по данным каталогов [8, 9] и результатов петрографического исследования) глиноземов марки S, N и NR приведена в табл. 2.

Таблица 2

Дисперсность глиноземов марки S, N и NR

Марка глинозема	Размер частиц, мкм		Количество частиц, %		Удельная поверхность, м ² /г
	максимальный	преобладающий	< 10 мкм	< 4 мкм	
S	40	4—10	75—80	До 40	0,55
N	30	4—8	88—90	До 40	0,60
NR	40	4—8	88—90	~ 45	0,70

По результатам петрографического исследования, глинозем марки 0 представлен в основном γ -Al₂O₃ в количестве 83—85 %, а также присутствует α -Al₂O₃ — 15—17 %, гидратных форм глинозема нет. После измельчения в вибромельнице максимальный размер частиц глинозема составил 30—50 мкм, преобладающий < 4—8 мкм.

Мел представлен тонкозернистым кальцитом с максимальным размером зерен до 12 мкм, преобладающим < 4 мкм. В пробе наблюдаются округлые включения, представленные органическими остатками. В небольшом количестве (до 1—2 об. %) встречается стекловидное вещество.

Для проведения исследований в качестве исходной шихты использовали смесь, содержащую молотый и немолотый глиноземы марок 0 и S, а также выгорающие добавки кокса и мела, вводимые в оптимальном количестве. При этом в зависимости от марки легковесных изделий (КЛА-1,1 либо КЛА-1,3) изменяли количественное соотношение сырьевых компонентов в шихте. В качестве экспериментальных шихт готовили смеси, в которых глинозем марки S заменяли на соответствующее количество глиноземов марок N либо NR. В качестве временной технологической связки для всех составов использовали раствор лигносульфоната технического плотностью 1,17 г/см³.

Изделия изготавливали в условиях опытного производства института. Смешение компонентов осуществляли в Z-образном смесителе. Изделия прессовали на фрикционном прессе с формовочной влажностью 5—6 %.

После формования сырец выдерживали в помещении цеха в течение 2 суток, затем сушили в камерной сушилке при температуре 50—70 °С не менее 24 ч.

Обжиг изделий производили в камерной газопламенной печи периодического действия опытного производства института при температуре 1580 °С с выдержкой 8 ч.

Химический анализ сырьевых материалов и образцов проводили в соответствии с действующими методиками и ДСТУ. Петрографические исследования сырьевых материалов и образцов осуществляли в проходящем поляризованном свете в иммерсионных препаратах на микроскопе МИН-8. Рентгенофазовый анализ выполнен с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-1,5 в CuK_α -излучении в диапазоне углов сканирования $2\theta = 6 \div 100^\circ$ *.

Кажущуюся плотность определяли по ДСТУ ISO 5016:2013, необратимые изменения размеров при нагреве — по ДСТУ ISO 2477:2014, предел прочности при сжатии — по ДСТУ EN ISO 8895:2018, теплопроводность определяли методом стационарного теплового потока на призмах.

Для определения физико-механических и теплофизических свойств из легковесных изделий вырезали образцы — призмы размером 114 × 114 × 65 мм и 30 × 30 × 60 мм.

Результаты и их обсуждение

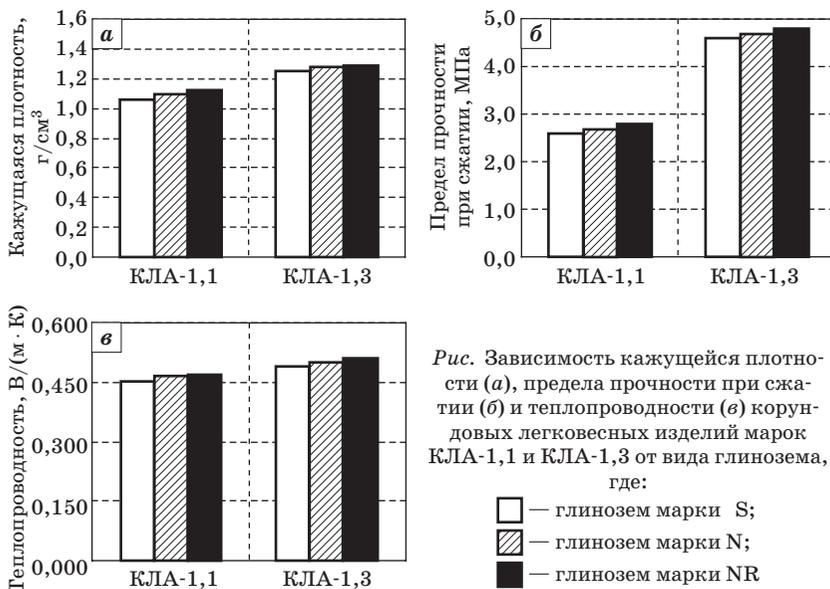
Петрографическими и рентгенофазовыми исследованиями установлено, что фазовый состав опытных корундовых легковесных изделий марок КЛА-1,1 и КЛА-1,3, изготовленных с использованием глиноземов марок S, N и NR, подобен и представлен, в основном, корундом. Кристаллы корунда имеют удлиненно-призматическую, правильную изометричную шестигонную, а также неправильную формы. Средний размер кристаллов корунда ≤ 4 мкм, максимальный — 15 мкм. Кроме того, в опытных изделиях всех составов наблюдается гексаалюминат кальция, показатель светопреломления которого очень близок к показателю светопреломления корунда, поэтому определить его количество петрографическим методом не представляется возможным, а также присутствует незначительное количество $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5—7 %).

Рентгенофазовыми исследованиями отмечено, что содержание гексаалюмината кальция в опытных легковесных изделиях обоих марок, изготовленных с использованием глиноземов марок S, N и NR, увеличивается в ряду составов «глинозем NR» < «глинозем N» < «глинозем S». То есть наибольшее содержание

* Выполнено к. т. н. Варгановым В. В.

гексаалюмината кальция наблюдается в изделиях, изготовленных с использованием глинозема марки S.

Результаты исследования физико-механических и теплофизических свойств опытных корундовых легковесных изделий марок КЛА-1,1 и КЛА-1,3, изготовленных с использованием глиноземов марок N и NR, в сопоставлении со свойствами изделий марок КЛА-1,1 и КЛА-1,3, изготовленных с использованием глинозема марки S, приведены на рисунке.



Из рисунка видно, что опытные корундовые легковесные изделия марок КЛА-1,1 и КЛА-1,3, изготовленные с использованием глиноземов марок S, N и NR, характеризуются близкими показателями свойств. При этом кажущаяся плотность и теплопроводность легковесных изделий марок КЛА-1,1 и КЛА-1,3, изготовленных с использованием глинозема марки S, имеют несколько более низкие значения (1,06 и 1,25 г/см³, 0,453 и 0,491 Вт/(м·К) соответственно) по сравнению с изделиями марок КЛА-1,1 и КЛА-1,3, изготовленными с использованием глиноземов марок N (1,09 и 1,28 г/см³, 0,463 и 0,500 Вт/(м·К) соответственно) и NR (1,10 и 1,29 г/см³, 0,468 и 0,510 Вт/(м·К) соответственно).

Свойства опытных корундовых легковесных изделий марок КЛА-1,1 и КЛА-1,3, изготовленных с использованием

глиноземов марок S, N и NR, в сопоставлении со свойствами по ТУ У 23.2-00190503-420:2016 приведены в табл. 3 и 4 соответственно.

Таблица 3

Свойства опытных корундовых легковесных изделий марки КЛА-1,1

Наименование свойств	Показатели свойств			
	Норма по ТУ У 23.2-00190503-420:2016	Фактические данные для состава, содержащего глинозем марки		
		S	N	NR
Массовая доля, % :				
Al ₂ O ₃	Не менее 90	95,68	95,74	95,83
Fe ₂ O ₃	Не более 1,0	0,37	0,36	0,34
Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	Не менее 2,5	2,6	2,7	2,8
Кажущаяся плотность, г/см ³	Не более 1,1	1,06	1,09	1,10
Необратимые изменения размеров при нагреве (при выдержке 2 ч), %, при температуре 1550 °С	Не более 0,8	0,3	0,3	0,4
Теплопроводность, Вт/(м · К), при средней температуре (650 ± 25) °С	Не более 0,48	0,453	0,463	0,468

Таблица 4

Свойства опытных корундовых легковесных изделий марки КЛА-1,3

Наименование свойств	Показатели свойств			
	Норма по ТУ У 23.2-00190503-420:2016	Фактические данные для состава, содержащего глинозем марки		
		S	N	NR
Массовая доля, % :				
Al ₂ O ₃	Не менее 95	96,10	96,16	96,24
SiO ₂	Не более 0,5	0,32	0,31	0,31
Fe ₂ O ₃	Не более 0,3	0,17	0,19	0,16
Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	Не менее 4,5	4,6	4,7	4,8
Кажущаяся плотность, г/см ³	Не более 1,3	1,25	1,28	1,29
Необратимые изменения размеров при нагреве (при выдержке 2 ч), %, при температуре 1550 °С	Не более 0,6	0,2	0,2	0,1
Теплопроводность, Вт/(м · К), при средней температуре (650 ± 25) °С	Не более 0,55	0,491	0,500	0,510

Из табл. 3 и 4 видно, что легковесные изделия всех составов характеризуются близкими высокими показателями свойств и соответствуют требованиям ТУ У 23.2-00190503-420:2016 для корундовых легковесных изделий марок КЛА-1,1 и КЛА-1,3.

В результате проведенных исследований установлено, что для изготовления корундовых легковесных изделий марок КЛА-1,1 и КЛА-1,3 методом полусухого прессования в качестве альтернативного глиноземсодержащего сырья возможно использование глиноземов марок N и NR наряду с глиноземом марки S. Фазовый состав корундовых легковесных изделий марок КЛА-1,1 и КЛА-1,3, изготовленных с использованием глиноземов марок S, N и NR, представлен, в основном, корундом, а также гексаалюминатом кальция. Корундовые легковесные изделия, изготовленные с использованием глиноземов марок S, N и NR, характеризуются близкими высокими показателями свойств.

Заключение

Исследована зависимость свойств корундовых легковесных изделий, полученных методом полусухого прессования, от вида глинозема. В результате проведенных исследований установлено, что для изготовления корундовых легковесных изделий марок КЛА-1,1 и КЛА-1,3 методом полусухого прессования в качестве альтернативного глиноземсодержащего сырья возможно использование глиноземов марок N и NR наряду с глиноземом марки S. Фазовый состав корундовых легковесных изделий марок КЛА-1,1 и КЛА-1,3, изготовленных с использованием глиноземов марок S, N и NR, представлен, в основном, корундом, а также гексаалюминатом кальция. Корундовые легковесные изделия, изготовленные с использованием глиноземов марок S, N и NR, характеризуются близкими высокими показателями свойств и соответствуют требованиям ТУ У 23.2-00190503-420:2016 для марок КЛА-1,1 и КЛА-1,3.

Библиографический список

1. Огнеупоры и их применение / под ред. Я. Инамуры / пер. с япон. А. А. Тихонова / под ред. А. Г. Юдина. Москва : Металлургия, 1984. 448 с.
- 2 Research and application progress in energy-saving monolithic refractories / Wang L., Gu H., Feng Y., Li P. *China's Refractories*. 2011. Vol. 20, № 4. P. 33—38.
3. Современные огнеупорные легковесные изделия и бетоны с микропористой структурой / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, Н. М. Казначеева, И. Ю. Костырко. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2009. № 2. С. 93—96.
4. Сандуца Т. М. Технология корундовых теплоизоляционных материалов для высокотемпературных установок с контролируемой атмосферой : дис. ... канд. тех. наук : 05.17.11 / Харьковский автомобильно-дорожный институт имени комсомола Украины. Харьков, 1987. 210 с.
5. Закатова Н. А., Буслович Н. М. Стойкость футеровочных материалов в углеродсодержащих средах. Москва : ИНФОРМСТАНДАРТЭЛЕКТРО, 1968. 32 с.

6. Пирогов А. А., Мирак'ян М. М., Примаченко В. В. Получение из технического глинозема малосуадочных масс с заторможенным спеканием и легковесных изделий на их основе. *Огнеупоры*. 1970. № 11. С. 52—56.

7. Изготовление корундовых легковесных изделий методом полусухого прессования / Г. Е. Карась и др. *Огнеупоры*. 1980. № 4. С. 35—39.

8. Каталог компании «MAL Hungarian Aluminum Production and Trade Limited Company by Shares». URL: <http://english.mal.hu/engine.aspx?page=showcontent&content=timfold-kalcinalt-EN> (дата обращения: 10.12.2019).

9. Каталог компании «Nabaltec AG». URL: https://nabaltec.de/fileadmin/user_upload/03_produkte/03-2_aluminiumoxid/nabaltec_tds_nabalox_scharfkalzinate.pdf (дата обращения: 10.12.2019).

References (transliterated):

1. Inamura Ya., ed. *Refractories and their application*. (Rus. ed.: Tikhonov A. A., Yudin A. G., ed. *Ogneupory i ikh primeneniye*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1984. 448 p. (in Russian).

2. Wang L., Gu H., Feng Y., Li P. Research and application progress in energy-saving monolithic refractories. *China's Refractories*. 2011, vol. 20, no. 4, pp. 33—38 (in English).

3. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Kaznacheyeva N. M., Kostyrko I. Yu. Sovremennye огнеупорные легковесные изделия и бетоны с микропористой структурой [Modern refractory lightweight products and concretes with a microporous structure]. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'* [Metallurgical and Mining Industry]. 2009, no. 2, pp. 93—96 (in Russian).

4. Sandutsa T. M. *Tekhnologiya korundovykh teploizolyatsionnykh materialov dlya vysokotemperaturnykh ustanovok s kontroliruyemoy atmosferoy: dis. ... kand. tekhn. nauk 05.17.11* [Technology of corundum heat-insulating materials for high-temperature installations with a controlled atmosphere. Candidate eng. sci. diss. (Ph. D.)]. Khar'kovskiy natsional'nyy avtomobil'no-dorozhnyy universitet [Kharkov National Automobile and Highway University]. Kharkov, 1987. 210 p. (in Russian).

5. Zakatova N. A., Buslovich N. M. *Stoykost' futerovochnykh materialov v uglerodsoderzhashchikh sredakh* [Resistance of lining materials in carbon-containing environments]. Moscow, INFORMSTANDARTELEKTRO Publ., 1968. 32 p. (in Russian).

6. Pirogov A. A., Mirak'yan M. M., Primachenko V. V. Polucheniye iz tekhnicheskogo glinezema malousadochnykh mass s zatormozhennym spekaniyem i legkovesnykh izdeliy na ikh osnove. [Obtaining from technical alumina low-shrinkage masses with retarded sintering and lightweight products on their basis]. *Ogneupory* [Refractories]. 1970, no. 11, pp. 52—56 (in Russian).

7. Karas' G. Ye., Mukhin A. A., Entin V. I., Savkevich A. I. Izgotovleniye korundovykh legkovesnykh izdeliy metodom polusukhogo pressovaniya [Manufacturing of lightweight corundum products by the method of semi-dry pressing]. *Ogneupory* [Refractories]. 1980, no. 4, pp. 35—39 (in Russian).

8. Company directory of "MAL Hungarian Aluminum Production and Trade Limited Company by Shares". Available at: <http://english.mal.hu/engine.aspx?page=showcontent&content=timfold-kalcinalt-EN> (accessed 10.12.2019).

9. Company directory of "Nabaltec AG". Available at: https://nabaltec.de/fileadmin/user_upload/03_produkte/03-2_aluminiumoxid/nabaltec_tds_nabalox_scharfkalzinate.pdf (accessed 10.12.2019).

*Рецензенты: канд. техн. наук Костырко И. Ю.,
канд. техн. наук Нагорный А. О.*