



УДК 666.762.11

Поступила 31.08.2017

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВЫСОКООГНЕУПОРНОЙ ОСОБОПЛОТНОЙ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ ИЗ СВЕРХТОНКОДИСПЕРСНОГО ГЛИНОЗЕМА

### INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF HIGH-REFRACTORY HIGH-DENSITY CORUNDUM CERAMICS FROM SUPERGROUND ALUMINA

К. И. КУЩЕНКО, Ю. Е. МИШНЕВА, Ю. А. КРАХМАЛЬ, Э. Л. КАРЯКИНА, Т. Г. ТИШИНА,  
Публичное акционерное общество «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров  
имени А. С. Бережного», г. Харьков, Украина, ул. Гуданова, 18. E-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net

K. I. KUSHCHENKO, Yu. E. MISHNYOVA, Yu. A. KRAKHMAL, E. L. KARYAKINA, T. G. TISHINA,  
Public Joint Stock Company «The Ukrainian Research Institute of Refractories named after A. S. Berezhnoy»,  
Kharkov, Ukraine, 18, Gudanova str. E-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net

Исследована микроструктура высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики, разработанной и изготавливаемой в ПАО «УКРНИИО имени А. С. Бережного», методом шликерного литья в гипсовые формы с применением в качестве основного сырьевого материала высокоуплотняющегося сверхтонкодисперсного глинозема. Установлена взаимосвязь микроструктуры и свойств высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики. Показано, что разработанная технология с применением высокоуплотняющегося сверхтонкодисперсного глинозема с низким содержанием примесей позволяет получить после обжига при температуре 1580 °С изделия, характеризующиеся высокими показателями свойств: содержание  $Al_2O_3$  более 99,8%, кажущаяся плотность 3,93 г/см<sup>3</sup> и открытая пористость – 0%. Высокоогнеупорные особоплотные корундовые изделия изготавливаются в виде чехлов, труб, тиглей, стаканов, а также в виде ступок и пестиков для тонкого измельчения проб различных материалов, кернов для производства кирпича, сопел, пластин и других изделий для службы при температуре до 1850 °С.

Investigation of microstructure of high-refractory high-density corundum ceramics developed and manufactured in PJSC «The Urir named after A. S. Berezhnoy» by slip casting method into gypsum molds with application as the main raw material high compressibility superground alumina were carried out. The correlation of microstructure and properties of high-refractory high-density corundum ceramics was established. It is shown that the developed technology with the use of high compressibility superground alumina which contains a low quantity of impurity makes it possible to produce quality products after firing at lower temperature to 1580 °C. The microstructure of the products are characterized by well-formed almost without defect grains of  $\alpha-Al_2O_3$ , which are surrounded by interlayer consisting of smaller grains of corundum with different configurations and micropores. The steps growth of crystals show that high compressibility superground alumina that used as raw material which contains a low quantity of impurity in its composition improves products sintering to the full. After firing the products are characterized by high properties: content of  $Al_2O_3$  is more than 99.8%, apparent density 3.93 g/cm<sup>3</sup> and open porosity – 0%. High-refractory high-density corundum ceramics produced by the developed technology are manufactured in various forms of products: covers, tubes, crucibles, glasses, mortars and pistils for fine grinding of various materials samples, cores for the production of bricks, nozzles and other products for use at temperatures up to 1850 °C.

**Ключевые слова.** Высокоогнеупорная особоплотная корундовая керамика, шликерное литье в гипсовые формы, высокоуплотняющийся сверхтонкодисперсный глинозем, микроструктура, свойства.

**Keywords.** High-refractory high-density corundum ceramic, slip casting into gypsum molds, high compressibility superground alumina, microstructure, properties.

#### Введение

Изделия из особоплотной корундовой керамики нашли широкое применение в металлургической, машиностроительной и химической промышленности, атомной энергетике, приборостроении и других отраслях. Это обусловлено присущими данным изделиям высокими температурой плавления, механиче-

скими и электрофизическими свойствами, абразивоустойчивостью, вакуумплотностью и химической стойкостью [1, 2].

В ПАО «УКРНИИО имени А. С. Бережного» разработана и внедрена технология высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики, получаемой методом шликерного литья в гипсовые формы, которая предусматривает использование в качестве основного сырьевого компонента высокоуплотняющегося сверхтонкодисперсного глинозема с низким содержанием примесей, сушку изделий и их обжиг при температуре 1580 °С [3, 4]. В зависимости от толщины стенки и конфигурации изделия применяют два способа шликерного литья: сливной и наливной. Сливным способом отливают полые изделия в виде чехлов, труб, тиглей, изоляторов и т. п. с толщиной стенки 1–3 мм, а наливным способом – изделия сложной конфигурации, стержни, пластины, ступки, пестики, а также изделия с толщиной стенки 4–5 мм и более [5]. Технология предусматривает использование для отливки тонкостенных изделий сливным способом шликера плотностью 2,1 г/см<sup>3</sup> с диспергирующей и упрочняющей добавками, а для отливки толстостенных изделий наливным способом – шликера плотностью 2,5 г/см<sup>3</sup> с диспергирующей добавкой. Введение диспергирующей добавки в глиноземистый шликер способствует улучшению его реологических и литьевых характеристик, а упрочняющая добавка приводит к повышению прочности сырца [6, 7].

В настоящей статье приведены результаты исследования взаимосвязи микроструктуры и свойств высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики, разработанной и изготавливаемой в ПАО «УКРНИИО имени А. С. Бережного», методом шликерного литья в гипсовые формы из высокоуплотняющегося сверхтонкодисперсного глинозема.

### Экспериментальная часть

Фазовый состав и микроструктуру изделий исследовали петрографическим с применением микроскопа МИН-8 и электронно-микроскопическим с использованием электронного микроскопа просвечивающего типа ЭМВ-100 А методами анализа. Химический состав изделий определяли спектральным методом по соответствующим стандартным методикам. Кажущуюся плотность сырца определяли как отношение массы образцов к их объему; предел прочности при сжатии сырца, кажущуюся плотность, открытую и общую пористость образцов после обжига, а также остаточные изменения размеров при нагреве – в соответствии со стандартными методиками; предел прочности при изгибе – в соответствии с разработанной в ПАО «УКРНИИО имени А. С. Бережного» методикой испытания, сущность которой заключается в том, что испытуемый образец (балочка) помещается в нагружающее устройство для трехточечного изгиба и нагружается при постоянной скорости нагружения до разрушения образца. Определение термической стойкости осуществляли в соответствии с разработанной в ПАО «УКРНИИО имени А. С. Бережного» методикой испытания, сущность которой заключается в том, что образец (балочка) нагревается до температуры, превышающей температуру охлаждающей воды (15–30 °С), затем подвергается термическому удару путем резкого охлаждения в воде, после чего высушивается и подвергается испытанию на прочность при изгибе, так испытания повторяются на следующих образцах с увеличением температуры нагрева образцов, и определяется критическая разность температур  $\Delta t_{кр}$  (разность между температурой нагрева образцов и температурой охлаждающей воды), при которой средняя величина предела прочности при изгибе образца снижается не менее чем на 30% по сравнению с прочностью образцов, не подвергнутых термическому удару.

### Результаты и их обсуждение

Петрографические исследования микроструктуры высокоогнеупорного особоплотного корундового образца из высокоуплотняющегося сверхтонкодисперсного глинозема (рис. 1) после обжига при температуре 1580 °С показали, что она состоит из плотноспеченных преимущественно изометричных зерен  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с преобладающим размером 8–20 мкм, максимальным 40 мкм, с небольшим количеством закрытых пор размером до 20–30 мкм. Такая структура является характерной для корундовой особоплотной керамики.

Электронно-микроскопическими исследованиями излома высокоогнеупорного особоплотного корундового образца из высокоуплотняющегося сверхтонкодисперсного глинозема установлено, что его микроструктура представлена хорошо сформированными практически бездефектными зернами  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Такие зерна создают плотную структуру, где три крупных зерна образуют между собой стык под углом ~120° и плотные межзеренные границы (рис. 2, а). Отличительной особенностью исследуемого образца является то, что крупные зерна  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> размером от 6–8 до 10–12 мкм и более окружены прослойкой,

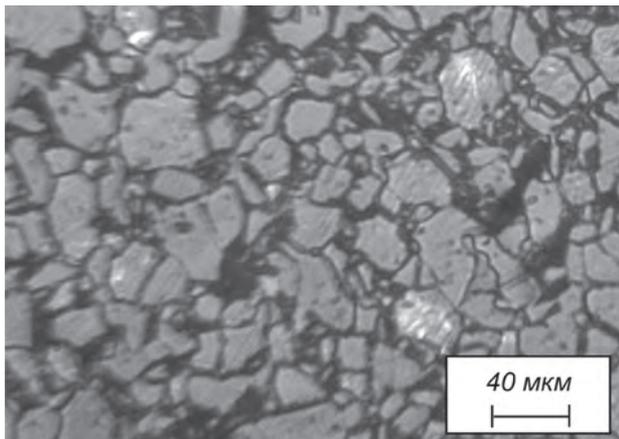
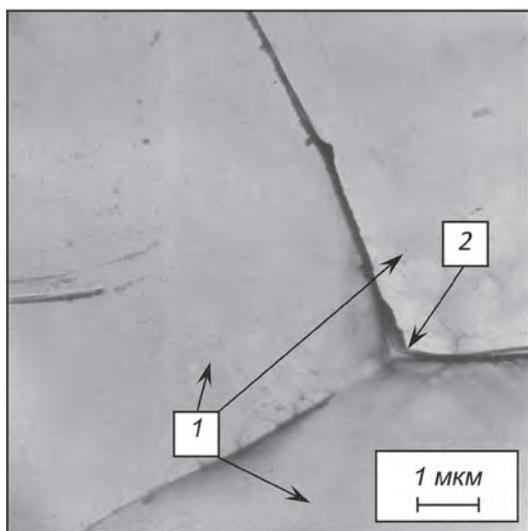


Рис. 1. Микроструктура образца высокоогнеупорного особоплотного корундового изделия из высокоуплотняющегося сверхтонкодисперсного глинозема (травление в кипящей ортофосфорной кислоте в течение 15 мин)

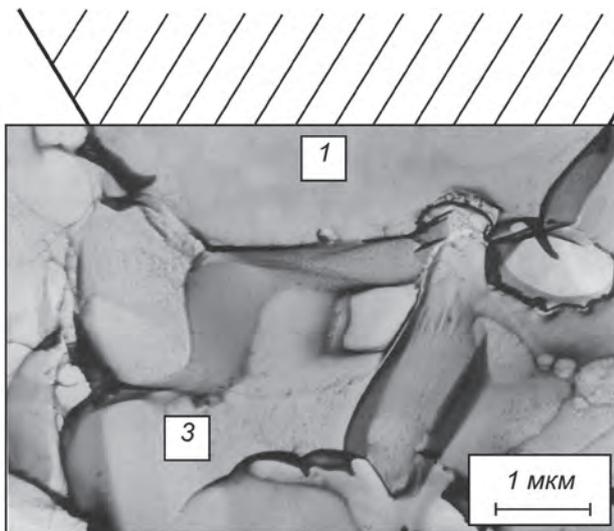
состоящей из мелких зерен корунда различной конфигурации (изометричной, призматической, удлиненной) размером от 0,25 до 1,5 мкм и микропор размером 0,15–0,9 мкм.

Электронно-микроскопическими исследованиями внутренней поверхности высокоогнеупорного особоплотного корундового изделия (тигля) установлено, что поверхность изделия представлена тонкозернистой структурой из хорошо сформированных зерен корунда размером от 0,5 до 3 мкм преимущественно изометричной формы. Среди них наблюдаются вкрапления более крупных зерен размером 5–12 мкм. Все зерна  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  хорошо окристаллизованы, практически без дефектов, некоторые имеют кристаллографическую огранку, на многих из них видны ступени роста кристаллов. Поры на внутренней поверхности изделия отсутствуют (рис. 3).

Электронно-микроскопическими исследованиями наружной поверхности высокоогнеупорного особоплотного корундового изделия (тигля) установлено, что она похожа на внутреннюю поверхность изделия. Отличается лишь тем, что ступени роста кристаллов имеют более выраженный характер.



а



б

Рис. 2. Микроструктура излома высокоогнеупорного особоплотного корундового изделия из высокоуплотняющегося сверхтонкодисперсного глинозема: 1 – зерно  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 2 – стык трех зерен  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  под углом  $\sim 120^\circ$ ; 3 – прослойка из зерен корунда различной конфигурации и микропор

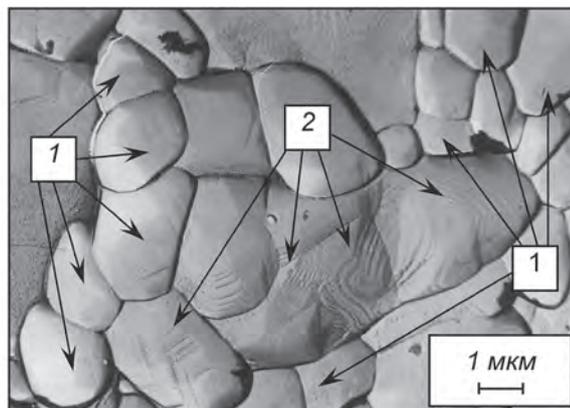
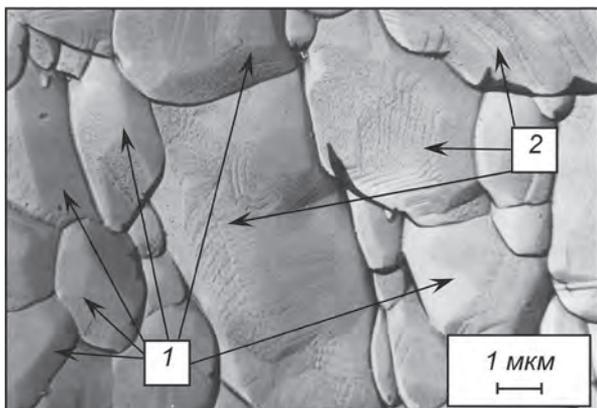


Рис. 3. Микроструктура внутренней поверхности высокоогнеупорного корундового особоплотного изделия (тигля) из высокоуплотняющегося сверхтонкодисперсного глинозема: 1 – зерна  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 2 – ступени роста кристаллов

В результате проведенных исследований установлено, что высокоогнеупорные особоплотные корундовые изделия из высокоуплотняющегося сверхтонкодисперсного глинозема характеризуются хорошо сформированными практически бездефектными зернами  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , которые окружены прослойкой, состоящей из более мелких зерен корунда различной конфигурации и микропор. Наличие ступеней роста кристаллов свидетельствует о том, что используемый в качестве сырьевого материала высокоуплотняющийся сверхтонкодисперсный глинозем с низким содержанием примесных оксидов в своем составе способствует спеканию изделий в полной мере при сниженной температуре обжига  $1580\text{ }^\circ\text{C}$ , что позволяет получить особочистую особоплотную корундовую керамику с высокими показателями свойств (см. таблицу).

**Средние значения показателей свойств особоплотной корундовой керамики, полученной из шликеров из высокоуплотняющегося сверхтонкодисперсного глинозема с диспергирующей и упрочняющей добавками (плотность шликера  $2,1\text{ г/см}^3$ ) и диспергирующей добавкой (плотность шликера  $2,5\text{ г/см}^3$ ) до и после обжига при температуре  $1580\text{ }^\circ\text{C}$**

Наименование показателя свойств	Средние значения показателей свойств образцов особоплотной корундовой керамики из шликера плотностью, $\text{г/см}^3$	
	2,1	2,5
Массовая доля, %:		
$\text{Al}_2\text{O}_3$	99,86–99,87	
$\text{MgO}$	0,05–0,06	
$\text{Na}_2\text{O}$	0,03–0,04	
$\text{SiO}_2$	0,02–0,04	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,01–0,02	
Показатели свойств образцов корундовой керамики до обжига:		
кажущаяся плотность, $\text{г/см}^3$	2,36	2,38
предел прочности при сжатии, МПа	2,7	2,4
Показатели свойств образцов корундовой керамики после обжига при температуре $1580\text{ }^\circ\text{C}$ :		
пористость, %:		
открытая	0	0
общая	0,86	0,86
кажущаяся плотность, $\text{г/см}^3$	3,93	3,93
предел прочности при изгибе, МПа	340	270
термостойкость $\Delta t_{\text{кр.}}$ , $^\circ\text{C}$	160	160
остаточные изменения размеров при нагреве, %, при температуре $1750\text{ }^\circ\text{C}$	0,1	0,2

Таким образом, разработанная и используемая в ПАО «УКРНИИО имени А. С. Бережного» технология высокоогнеупорных особоплотных корундовых изделий методом шликерного литья в гипсовые формы с применением в качестве основного сырьевого материала высокоуплотняющегося сверхтонкодисперсного глинозема с низким содержанием примесей позволяет получить после обжига при температуре  $1580\text{ }^\circ\text{C}$  изделия, характеризующиеся высокими показателями свойств, а именно, содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  более 99,8 %, кажущейся плотностью  $3,93\text{ г/см}^3$  и открытой пористостью – 0 %.

Высокоогнеупорные особоплотные корундовые изделия изготавливаются в виде чехлов, труб, тиглей, стаканов (марка КОПМ), а также в виде ступок и пестиков для тонкого измельчения проб различных материалов, кернов для производства кирпича, сопел (марка КОП) и других изделий для службы при температуре до  $1850\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Выводы

Исследована микроструктура высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики, разработанной и изготавливаемой в ПАО «УКРНИИО имени А. С. Бережного» методом шликерного литья в гипсовые формы с применением в качестве основного сырьевого материала высокоуплотняющегося сверхтонкодисперсного глинозема. Установлена взаимосвязь микроструктуры и свойств высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики. Показано, что разработанная технология с применением высокоуплотняющегося сверхтонкодисперсного глинозема с низким содержанием примесей позволяет получить после обжига при сниженной температуре  $1580\text{ }^\circ\text{C}$  качественные изделия. Микроструктура изделий характеризуется хорошо сформированными практически бездефектными зернами  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , которые окружены

прослойкой, состоящей из более мелких зерен корунда различной конфигурации и микропор. Наличие ступеней роста кристаллов свидетельствует о том, что используемый в качестве сырьевого материала высокоуплотняющийся сверхтонкодисперсный глинозем с низким содержанием примесей в своем составе способствует спеканию изделий в полной мере. Обожженные изделия характеризуются высокими показателями свойств: содержание  $Al_2O_3$  более 99,8 %, кажущаяся плотность  $3,93 \text{ г/см}^3$  и открытая пористость – 0 %. Высокоогнеупорная особоплотная корундовая керамика, получаемая по разработанной технологии, изготавливается в виде чехлов, труб, тиглей, стаканов, а также в виде ступок и пестиков для тонкого измельчения проб различных материалов, кернов для производства кирпича, сопел и других изделий для службы при температуре до  $1850 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### Литература

1. Балкевич В. Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
2. Криворучко П. П., Пьяных Н. Л., Гирич Н. А. Разработка и производство корундовой керамики // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Передовая керамика – третьему тысячелетию». Киев, 2001. С. 149.
3. Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Криворучко П. П. и др. Исследование влияния новых диспергирующей и упрочняющей добавок на реологические и литьевые свойства глиноземистых шликеров и образцов корундовой керамики // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности». Харьков, 2015. С. 18–19.
4. Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Криворучко П. П. и др. Влияние вида глинозема на свойства шликеров и образцов особоплотной корундовой керамики // Збірник наукових праць ПАТ „УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ім. А. С. Бережного». 2015. № 115. С. 46–55.
5. Кайнарский И. С., Дегтярева Э. В., Орлова И. Г. и др. Корундовые огнеупоры и керамика. М.: Металлургия, 1981. 267 с.
6. Мартыненко В. В., Мишнева Ю. Е., Кущенко К. И. и др. Влияние количества диспергирующей и упрочняющей добавок на реологические свойства глиноземистых шликеров и образцов корундовой керамики // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности». Харьков, 2016. С. 30–32.
7. Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Мишнева Ю. Е. и др. Исследование реологических свойств глиноземистых шликеров, содержащих новые диспергирующую и упрочняющую добавки // Збірник наукових праць ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ім. А. С. Бережного». 2016. № 116. С. 98–109.