

**Получение огнеупорных материалов в режиме самораспространяющегося
высокотемпературного синтеза**

Студент гр. 104615 Букато Н.Ю.

Научные руководители – Волочко А.Т., Саранцев В.В.
Белорусский национальный технический университет
г. Минск

Цель работы. Выбор состава и способа получения огнеупорного материала из минерального сырья для изготовления и ремонта тепловых агрегатов металлургического производства.

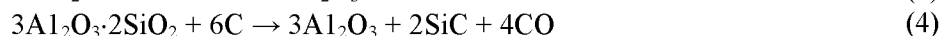
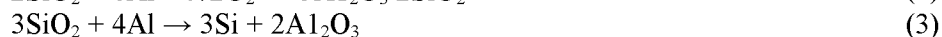
Введение. В качестве огнеупоров обычно принято считать строительный материал на оксидной основе с температурой плавления выше 1500 °С. Огнеупоры являются необходимой составной частью металлургических печей и широко используются в стройиндустрии, химической технологии и других областях [1-4].

Состав огнеупорных материалов обычно включает в себя порошкообразный огнеупор с различным размером зерна (0,5-3 мм) и водный раствор связующего, а также пластификаторы. В зависимости от цели применения огнеупором может являться диоксид кремния (содержание SiO₂ – до 93%, температура применения до 1550 °С), шамот и муллиты (соединения системы Al₂O₃ – SiO₂) до 1750 °С, корунд (Al₂O₃) до 1950 °С, а также цирконовый концентрат ZrO₂ – до 2000 °С, и некоторые другие огнеупорные материалы либо их комбинации [5]. В роли связующего могут выступать растворы жидкого стекла, фосфорнокислого натрия, фосфорной кислоты и солей некоторых металлов. Для придания пластичности и удержания в смеси воды при кладке в мертельный раствор добавляют пластификатор – раствор сульфитно-спиртовой барды и соды или метилцеллюлозы.

В современных условиях при производстве изделий следует стремиться к всемерной экономии на всех стадиях изготовления и использования продукции, широкому внедрению энерго- и ресурсосберегающих технологий.

Из большого количества используемых на данный момент огнеупорных материалов наиболее распространенным являются муллиты общего состава xSiO₂-yAl₂O₃, с массовым содержанием муллитовых форм на уровне 61-72 % [6]. На данный момент существует возможность получения таких составов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), или синтеза сжиганием [7]. Это явление, открытое в 1967 г., получило распространение за счет возможности экономии энергии при синтезе ценных продуктов в режиме «твердопламенного горения» [8-9]. В волне СВС выделяют зону прогрева, где температура шихты повышается от исходной до точки начала взаимодействия, зону быстрой термической реакции и зону догорания.

Постановка задачи и способ ее решения. С практической точки зрения с целью получения разнообразных продуктов строительного назначения особое предпочтение получают смесевые СВС системы, содержащие в своем составе диоксид кремния (SiO₂), поскольку это вещество составляет основу большинства природных материалов и отходов стройиндустрии. В зависимости от назначения и условий работы огнеупорных материалов, а также возможности проведения синтеза в режиме СВС необходимо обоснованно выбирать состав исходных компонентов. Осуществить синтез горением в смеси, содержащей диоксид кремния, алюминий и сажу, можно в зависимости от массового соотношения исходных реагентов, размеров частиц, а также условий проведения горения, по схемам:



Конечными продуктами горения согласно формулам 1-4 могут быть: муллитовые формы, оксид алюминия – корунд (твердость по шкале Роквелла – около 90 HRC) и твердые зерна карбида кремния, образовавшиеся во время горения при взаимодействии соответствующих компонентов. Карбид кремния повышает эрозионную и коррозионную стойкость композита в условиях его работы при высоких температурах и воздействии коррозионных сред. Также, зерна карбида кремния обладают высокой твердостью – около 30000 ГПа. Карбидокремниевые огнеупоры имеют сравнительно высокую электро- и теплопроводность, термостойкость и стойкость к абразивному воздействию. Они не смачиваются цветными металлами, обладают высокой механической прочностью в холодном и нагретом состоянии, стойки в кислых шлаках. Эти свойства, а так же то, что они не взаимодействуют при нагревании с огнеупорами алюмосиликатной группы, делает карбидокремниевые огнеупоры перспективными для получения различных композиционных материалов для металлургии, в том числе и с использованием метода СВС.

Мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{C}$ было выбрано для 3-х компонентной системы и показано в таблице.

Таблица – Составы смесей

| Номер состава | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|----------------|---------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Компонент | Содержание, % | | | | | | | | | | | |
| SiO_2 | 30 | 40 | 50 | 60 | 30 | 40 | 50 | 30 | 40 | 50 | 70 | 50 |
| Al | 60 | 50 | 40 | 30 | 50 | 40 | 30 | 40 | 30 | 20 | 30 | 50 |
| C | 10 | 10 | 10 | 10 | 20 | 20 | 20 | 30 | 30 | 30 | 0 | 0 |

Результаты и их обсуждение. При выполнении данной исследовательской работы было установлено, что различная стехиометрия исходного порошкового состава влияет на свойства конечного изделия. Так, введение сажи в количестве более 20 % резко снижает механическую прочность образцов и степень кристаллизации фаз, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Применение в качестве источника SiO_2 дешевого молотого кварцевого песка возможно при синтезе материала для последующего его использования в производстве как огнеупорных изделий (например, тиглей) так и фильтрующих элементов (например, фильтров для очистки воды). Также следует отметить, что введение замедлителей реакции синтеза (для предотвращения растрескивания изделий) и варьирование других технологических параметров проведения СВС-процесса в системе, включающей кварцевый песок, позволяет получать вышеуказанные изделия при прямом СВС.

Для применения в качестве кладочных растворов и обмазок при изготовлении или проведении ремонта тепловых агрегатов металлургического и коксохимического производства, наиболее подходящей является смесь компонентов в весовом соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{C}=5/3/1$. Уникальным свойством этого состава обмазок является прочное сваривание кирпичных кладок в монолитную конструкцию за счет химических реакций в материале, протекающих с большим тепловыделением. Образующиеся швы по химическому составу, физико-механическим и теплотехническим свойствам близки к характеристикам материала кирпичей, используемых для футеровки печей.

Огнеупорную защитную обмазку полости печи целесообразно выполнять с использованием состава, в котором увеличено содержание сажи например, при весовом соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{C}=5/3/2$.

Для производства композиционного керамического материала и изделий наиболее целесообразно применение материала с содержанием алюминия 50 %, кремнезема 40 % и сажи 10 %. Данный состав после завершения СВС-процесса дает материал, обладающий следующими характеристиками: плотность 2341 кг/м^3 , общая пористость 61,3 %, прочность при сжатии 35 – 40 МПа; фазовый состав представлен корундом, карбидом кремния и муллитом.

Заключение. Результаты проведенных исследований показали высокую эффективность применения СВС для получения керамических материалов на основе карбида кремния и оксида алюминия. В работе был выбран начальный состав СВС-реагентов в зависимости от назначения (шов при кладке, огнеупорная защитная обмазка, тигли, фильтрующие элементы).

Литература

1. Гурова М.П., Деревяченко Л.Ф., Карклит А.К. и др. Огнеупорные изделия, материалы и сырье. Справочник. М.: Металлургия, 1977.
2. Огнеупоры. Технология строительства и ремонта печей. Пер. с японск. М.: Металлургия, 1980.
3. Стрелов К.К. Структура и свойства огнеупоров. М.: Металлургия, 1982.
4. Балкевич В.Л. Техническая керамика. Учебн. пособие для ВТУЗов. М.: Стройиздат, 1984. - 256 с.
5. Огнеупорные изделия, материалы, и сырье. Справочник / Под ред. А.К. Карклита. М.: Металлургия, 1991.
6. Пористый огнеупорный материал: пат. 10358 Респ. Беларусь, МПК С 04В 35/66: 35/65: 38/02 / Е.М. Дятлова, Е.С. Какошко, В.В. Саранцев и др. заявитель БГТУ. – №а20060979; заявл. 05.10.06; опубл. 22.11.07 // Афіцый-ны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007.
7. Разработка новых энерго- и ресурсосберегающих технологий и оборудования для получения керамических материалов и изделий на их основе / О.П. Реут, Л.С. Богинский, В.В. Саранцев, А.Ю. Повстяной // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 4. – С. 26 – 34.
8. Богинский, Л.С. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения огнеупорных материалов на основе SiC и Al_2O_3 . Ч. 1. Разработка методик исследования / Л.С. Богинский, Е.М. Дятлова, В.В. Саранцев // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 7. – С. 4 – 8.
9. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения огнеупорных материалов и изделий на основе SiC и Al_2O_3 . Ч. 2. Результаты исследований и их обсуждение; Ч. 3. Рекомендации по применению огнеупорных материалов на основе SiC и Al_2O_3 / Б.Б. Хина, Е.М. Дятлова, В.В. Саранцев и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 10. – С. 2 – 13.