

УДК 666.762.32

DOI:10.26661/2071-3789-2019-2-42-16

Куліков Юрій Вікторович<sup>(1)</sup>, професор, кандидат технічних наук  
Варченко Дмитро Анатолійович<sup>(1)</sup>, магістрант  
Карпенко Ганна Володимирівна<sup>(2)</sup>, кандидат технічних наук

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РЕЖИМІВ ВИПАЛЕННЯ НАПІВФАБРИКАТУ МАГНЕЗІАЛЬНИХ ВОГНЕТРИВІВ НА ФІЗИКО-КЕРАМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ГОТОВОЇ ПРОДУКЦІЇ

<sup>(1)</sup> *Карагандинський державний технічний університет, Казахстан*

<sup>(2)</sup> *Інженерний інститут Запорізького національного університету*

Виконано експериментальні дослідження впливу режимів випалення напівфабрикату магnezіальних вогнетривів з плавеного китайського периклазу на відкриту пористість і межу міцності на стиск випаленої продукції. Вивчено мікроструктуру зразків вогнетривів, випалених за різної максимальної температури.

Ключові слова: магnezіальні вогнетриви, випалення напівфабрикату, відкрита пористість, межа міцності на стиск, дослідження

*Вступ.* Розвиток вогнетривкової промисловості в області магnezіальних вогнетривів нового покоління можливо на основі глибокого наукового дослідження фізико-хімічної механіки та петрології процесів формування зазначеного виду вогнетривів [1-4].

Підвищення якості магnezіальних вогнетривів починається із зростання вмісту оксиду магнію, збільшення розмірів кристалів периклазу та щільності периклазових порошків [5-7].

За останні роки в технології вогнетривів набув істотного значення метод плавки і литва, який вживають для вогнетривів з оксидів, що відрізняються стійкістю до дисоціації за високої температури.

Нині плавлені вогнетриви отримують на декількох спеціалізованих підприємствах країн СНД: на ВАТ «Магnezит» (Челябінська обл., Російська Федерація), на ВАТ «Богдановичський вогнетривковий завод» (Свердловська обл., Російська Федерація), на ТОВ «Казвогнетрив» (м. Рудний, Казахстан). Головні достоїнства такої технології полягають у високому ступені гомогенізації матеріалу під час плавлення й одержання після охолодження щільного і міцного тіла із структурою, якою певною мірою можна управляти.

Плавлений периклаз знаходить усе більше застосування для виготовлення вогнетривкових виробів і порошків, а також як електроізоляційний матеріал в електротехнічній і деяких інших областях промисловості. Винятковою особливістю плавлених матеріалів є їх високий рівень щільності та корозійної стійкості.

Незважаючи на значні витрати енергії на плавку, застосування плавлених вогнетривів ви-

являється у ряді випадків економічно вигідним, оскільки, по-перше, покращуються властивості цих вогнетривів і зростає термін їх служби; по-друге, процес плавки матеріалу є досить швидким, тоді як керамічний синтез напівфабрикату вимагає значного часового інтервалу.

У роботі [8] наведено результати досліджень впливу фракційного складу шихтових матеріалів, а також тиску та тривалості витримки під час пресування, на властивості напівфабрикату магnezіальних вогнетривів на основі плавеного китайського периклазу.

*Постановка завдання.* Експериментальні дослідження впливу режиму випалення напівфабрикату магnezійних виробів на фізико-керамічні показники одержаної продукції.

*Головна частина досліджень.* С технологічної точки зору спікання вогнетривів є процесом одержання міцного, мало пористого (чи майже безпористого) каменеподібного тіла з порошкової маси за дії високої температури.

Зовнішніми ознаками спікання зазвичай служать зменшення розмірів тіла (так зване осадження), зниження пористості та збільшення уявної щільності. Обов'язковим наслідком спікання є зміцнення матеріалу, що відбувається завдяки збільшенню контакту між його часточками.

Під час спікання відбувається протікання наступних внутрішніх процесів:

- змінювання розмірів і форми пор та зростання кристалів;
- зниження та вирівнювання залишкового (після пресування) напруження;
- утворення рідкої фази та просторовий перерозподіл фаз;
- зменшення концентрації дефектів у кристалічних фазах.

У ряді випадків процес спікання супроводжується поліморфним перетворенням деяких фаз, хімічними реакціями в твердих фазах або реакціями за участі рідкої фази, а також утворенням нових фаз і твердих розчинів як результату реакцій.

У початковому стані пористе тіло, одержане формуванням або вільно насипане, є віддаленим від стану термодинамічної рівноваги одночасно за багатьма параметрами, тобто має велику вільну (поверхневу та внутрішню) енергію. Процеси спікання протікають у напрямі наближення тіла до стану рівноваги. Тому з фізико-хімічної точки зору спікання є мимовільним процесом зниження вільної енергії порошкоподібного тіла під час нагрівання, а, отже, «рушійною силою» спікання є вільна енергія часточок.

На підвищення міцності вогнетривів під час спікання суттєво впливає початкова пористість (відносна щільність) напівфабрикату.

Під час виробництва вогнетривів зазвичай ставлять завдання прискорити процес спікання до нижчих значень їх пористості. Одночасно механічне активування процесу відбувається як результат подрібнення матеріалу із збільшенням вільної енергії та кривизни часточок і зменшення шляху дифузії.

Практикою встановлено, що порошки сухого тривалого помелу є більш активнішими у спіканні, чим порошки мокрому помелу за їх рівної дисперсності [9].

Під час одержання плавеного периклазу температури кристалізації фаз розплаву сильно розрізняються, що зумовлює порядок і характер кристалізації. Першим з розплаву кристалізується периклаз з утворенням зони монокристалів високої чистоти на межі з кіркою, що каталітично впливає на кристалізацію. Наявність градієнта температури на цій межі, висока пористість кірки та достатня концентрація оксиду кальцію в розплаві зумовлюють зростання монокристалів і значну міграцію силікатів до кірки. Верхня межа температури розплаву обмежується точкою його кипіння, що мало відрізняється від температури плавлення оксиду магнію, тому існування необхідного градієнта температури на межі рідкої і твердої фаз визначається інтенсивністю відведення теплоти [10].

У табл. 1 наведено хімічний склад порошків плавеного периклазу.

Швидкість спікання матеріалу та досягнення його спеченого стану значною мірою залежать від максимальної температури обробки, а також швидкості її підйому [11]. Якщо максимальна температура спікання вогнетриву визнача-

ється властивостями матеріалу та вимогами одержання заданої пористості, то швидкість її підйому, в основному, обмежується необхідністю досягнення рівномірного прогрівання випалюваного матеріалу й одержання вогнетриву без дефектів (браку). Швидкість нагрівання та характер газового середовища (режим випалення) встановлюють експериментальним шляхом з урахуванням фізико-хімічних процесів, що відбуваються у матеріалі, якого спікають. Для власне процесу спікання, тобто механізму проковзування часточок, сприятливішим є період підйому температури, ніж період ізотермічної витримки.

**Таблиця 1** – Характеристика порошків плавеного периклазу

Значення параметру	Хімічний склад, %					
	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	в.п.п.
середнє	96,1	1,6	1,0	1,0	0,2	0,1
мінімум	95,2	1,2	0,6	0,3	0	0
максимум	97,0	2,2	1,4	1,6	0,3	0,3

У табл. 2 наведено результати досліджень впливу режиму випалення магнезійних вогнетривів на якісні показники готової продукції. Випалу піддавали зразки напівфабрикату, виготовленого з плавеного китайського периклазу (одного складу шихти), спресованого за максимальним питомим тиском 98 кПа. Випалення виконували за максимальної температури 1833, 1853, 1923 і 1973 К та тривалості ізотермічної витримки 5 год.

**Таблиця 2** – Якісні показники вогнетриву залежно від режиму випалення

Температура випалення, К	Відкрита пористість, %	Межа міцності на стиск, Н/мм <sup>2</sup>
1833	15,9	58,4
	16,2	56,5
	16,8	55,3
	17,0	54,4
1853	15,2	82,5
	15,9	78,9
	16,0	70,7
1923	16,6	67,9
	14,3	85,0
	15,0	80,4
1973	15,5	79,7
	16,0	79,2
	12,3	93,5
	12,8	91,4
1973	13,3	82,5
	13,6	78,4

Як свідчать результати експериментів, збільшення температури випалення від 1833 К до 1973 К позитивно впливає на змінювання поруватості вогнетриву. Так, з підвищення температури випалення поруватість виробів знижується від 16,8 % до 12,3 %, тобто зростає прямий зв'язок «периклаз-периклаз», а також знижується кількість зв'язків через проміжні силікатні низькоплавкі прошарки, що підтверджується результатами петрографічних досліджень мікроструктури зразків, виготовлених з плавленого периклазу та випалених за різної температури.

Дослідження мікроструктури зразка, випаленого за максимальної температури (1833 К), під мікроскопом показали неоднорідну уламкову структуру, зумовлену наявністю значних агрегатних зерен і монокристалів плавленого периклазу, а також недостатньо з ними спеченої тонкомолотої в'язучої маси того ж складу. Агрегатні зерна периклазу вуглистої неправильної форми з переважальними розмірами 0,6-2,8 мм складаються з великих полігональних та ізометричних кристалів розмірами від 80 до 600 мкм та значно рідше – з призматичних кристалів розмірами до 800 мкм.

Силікати є присутніми у вигляді монтичеліту  $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$  і форстериту  $2MgO \cdot SiO_2$ . Їх співвідношення визначається кількістю домішки оксиду кальцію  $CaO$ . Силікати концентруються між кристалами плавленого периклазу тонкими переривчастими та суцільними прошарками або поданими як округлі виділення щодо периклазу; часто у зернах спостерігаються округлі замкнуті пори розмірами 10-50 мкм. У досить пористій зв'язці перевагу мають ізотермічні зерна плавленого периклазу розмірами 50-150 мкм. Пори, в основному, характеризуються округлою формою, рідше зустрічаються сполучені канали, з переважальними розмірами 50-150 мкм. Між зернами заповнювача та зв'язкою спостерігають переривчасті тріщини шириною 0,02-0,06 мм.

Для зразка, випаленого за максимальної температури 1973 К, характерною є щільніша і

значнокристалічна будова, зумовлена додатковим спіканням за умов вищих температур. Ділянки заповнювача складаються круглими призматичними та витягнутими кристалами периклазу з переважальними розмірами 80-800 мкм і щільнішою структурою зерен. Наявні в невеликій кількості силікати розподілено в цілому рівномірно у вигляді переривчастих плівок між кристалами та сфероїдальними включеннями в кристалах периклазу. В'язуча маса є вуглистими безбарвними кристалами розмірами 50-120 мкм. Одночасно пори є нечисленними та, в основному, мають округлу форму розмірами 40-80 мкм (максимальний розмір 110 мкм). Спостерігають щільний контакт зерен наповнювача із зв'язкою.

Мікроскопічні дослідження зразків показують, що силікатні фази розташовуються у вигляді дуже тонких прошарків між зернами  $MgO$ . Спостерігають також значну кількість так званих прямо пов'язаних кристалів периклазу. Присутність силікатів на межах кристалів оксиду магнію проявляється у процесах відносного зміщення зерен під час високотемпературної деформації.

Підвищення температури випалення магnezіальних вогнетривів супроводжується зниженням їх поруватості, а також підвищенням міцності та температури початку деформації під навантаженням.

Велике значення для підвищення виходу якісної продукції має мінімальна деформація виробів під час випалення, яка залежить від навантаження на напівфабрикат у садці на пічній вагонетці, температури початку його деформації та тривалості нагрівання.

**Висновки.** Досліджено вплив температури випалення та тривалості витримки за максимальним її значенням на фізико-керамічні показники випалених магnezіальних вогнетривів, виготовлених на основі плавленого китайського периклазу з малим вмістом оксидів домішок, а також мікроструктуру зразків, випалених за різної температури.

### Бібліографічний перелік

1. **Стрелов К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. Москва : Металлургия, 1985. 478 с.
2. **Стрелов К. К., Мамыкин П. С.** Технология огнеупоров. 4-е изд. Москва : Металлургия, 1988. 528 с.
3. **Кашеев И. Д., Ладыгичев М. Г., Гусовский В. Л.** Химическая технология огнеупоров. Учеб. пособие. Москва : Интернет Инжиниринг, 2007. 752 с.
4. **Кашеев, И. Д., Ладыгичев М. Г., Гусовский В. Л.** Огнеупоры: материалы, изделия, свойства и применение. Каталог-справочник. Книга 1. Москва : Теплоэнергетик, 2003. 336 с.
5. **Огнеупорные изделия, материалы и сырье** / А. К. Карклит, Н. М. Пуриньш, Г. М. Каторгин и др. 4-е изд. Москва : Металлургия, 1991. 416 с.
6. **Производство и применение** плавнелитых огнеупоров / О. Н. Попов, Д. Г. Рыбалкин, В. А. Соколов и др. Москва : Металлургия, 1985. 256 с.

7. **Брон В. А.**, Перепелицын В. А., Раева И. С. Влияние термообработки на структуру и свойства плавного периклаза. *Огнеупоры*. 1982. № 10. С. 46-49.
8. Влияние режима плавки брусита на качество периклаза / К. В. Симонов, Я. Г. Гапонов, В. Н. Коптелов и др. *Огнеупоры*. 1982. № 4. С. 15-21.
9. **Абдурахманов Е. С.**, Тусулбекова М. Ж. Огнеупоры для металлургических и литейных печей. Павлодар : ПГУ им. С. Торайгырова, 2006. 86 с.
10. **Высокотемпературные материалы** / В. П. Елютин, В. И. Костиков, Б. С. Лыков и др. Москва : Металлургия, 1973. 464 с.
11. **Куликов В.Ю., Варченко Д.А.** О влиянии фракционного состава шихтовых материалов и режимов прессования на качественные показатели полуфабриката магнезиальных огнеупоров. *Металургія : наукові праці ЗДІА*. Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2019. Вип. 1 (41). С. 110-113.

**Куликов** Юрий Викторович, кандидат технических наук, профессор, кафедра нанотехнологий и металлургии, Карагандинский государственный университет (Казахстан, Караганда). E-mail: kargtu@kstu.kz

**Варченко** Дмитрий Анатольевич, магистрант, кафедра нанотехнологий и металлургии, Карагандинский государственный университет (Казахстан, Караганда). E-mail: kargtu@kstu.kz

**Карпенко** Анна Владимировна, кандидат технических наук, научно-исследовательский сектор, Инженерный институт Запорожского национального университета (Запорожье, Украина). E-mail: abkarpenko\_77@meta.ua

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ОБЖИГА ПОЛУФАБРИКАТА МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ФИЗИКО-КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Выполнено исследование влияния режима обжига полуфабриката магнезиальных огнеупоров на основе плавного китайского периклаза на открытую пористость и предел прочности на сжатие готовой продукции. Изучена микроструктура образцов огнеупоров, обожженных при различной максимальной температуре.

Ключевые слова: магнезиальные огнеупоры, обжиг полуфабриката, открытая пористость, предел прочности на сжатие, исследование

**Kulikov** Yuri, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Nanotechnology and Metallurgy, Karaganda State Technical University (Kazakhstan, Karaganda). E-mail: kargtu@kstu.kz

**Varchenko** Dmitri, postgraduate, Department of Nanotechnology and Metallurgy, Karaganda State Technical University (Kazakhstan, Karaganda). E-mail: kargtu@kstu.kz

**Karpenko** Ann, Candidate of Technical Sciences, Science and Research Sector, Engineering Institute of Zaporizhzhia National University (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: abkarpenko\_77@meta.ua

### RESEARCH OF INFLUENCE OF BURNING MODES FOR INTERMEDIATE PRODUCT OF MAGNESIA REFRACTORIES ON PHYSICAL AND CERAMIC FACTORS OF THE FINISHED PRODUCTS

Investigations were made of the firing temperature and the duration of holding during pressing at the maximum value on the physico-ceramic properties of the calcined magnesia refractories obtained on the basis of fused perclase with a low content of oxide impurities. Improving the quality of magnesia refractories begins with an increase in the content of magnesium oxide, an increase in the size of periclase crystals and the density of cross-linking powders. Fused perclase is widely used in the preparation of products, powders and thermal insulation. Not taking into account the energy costs of smelting, the use of fused periclases in some cases is economically beneficial by increasing the service life of such materials. The paper presents experimental studies of the influence of the firing regimes of semi-finished products on the physical and ceramic properties of the resulting product. In the sintering process, the following internal processes occur: a change in the size and shape of pores, an increase in crystals, a decrease in residual stress, the formation of a liquid phase, phase redistribution, and a decrease in the concentration of defects in crystalline phases. The paper presents a chemical analysis of fused crosslink powders. Investigations of refractory firing modes have been carried out. Samples made of fused cross-section pressed under the influence of pressure of 98 kPa were annealed. The firing was carried out at temperatures from 1800 to 2000 K and isothermal holding for 5 hours. As an analysis of the results showed, an increase in the firing temperature from 1833 to 1973 K reduces the porosity of the refractory from 16.8% to 12.3%. The structure of such a material has an inhomogeneous fragmentation structure due to the content of significant aggregate grains and fused crossover single crystals, along with an insufficiently sintered binder mass of the same composition.

For samples obtained at 1973 K, a more dense crystalline structure is characteristic due to the tight contact between the filler grains and the binder. The silicate phases in the microstructure of the samples are located

in thin layers between MgO grains. To increase the yield of products, it is necessary to adhere to a minimum deformation of products during firing.

Key words: magnesia refractory's, burning of intermediate product, open porosity, tensile strength on the compression, research

Стаття надійшла до редакції 31.05.2019 р.  
Рецензент, проф. О. І. Чепрасов