

Ю. Г. Павлюкевич, канд. техн. наук, доц.
Н. Н. Гундилович, ассистент
И. В. Каврус, канд. техн. наук, доц.
М. В. Голубева, студ.
(БГТУ, г. Минск)

КРЕМНЕЗЕМИСТЫЙ ОГНЕУПОРНЫЙ ПРИПАС ИЗ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Кремнеземистые огнеупоры из кварцевого стекла благодаря высоким физико-химическим свойствам широко востребованы в качестве огнеупорного термостойкого припаса теплотехнических установок и агрегатов предприятий производства стекла и керамики.

Огнеупорные материалы и изделия, работающие в условиях значительных перепадов температур, такие как сливные лотки, детали питателей, тигли и горшки для плавки стекловидных материалов, должны обладать свойствами, обеспечивающими надежную их эксплуатацию в течение длительного времени: термостойкостью, механической прочностью, химической устойчивостью к воздействию агрессивных расплавов и требуемой теплопроводностью [1].

Известно [1], что термостойкость и эксплуатационные характеристики огнеупорных изделий тем выше, чем ниже коэффициент термического расширения, модуль упругости и чем выше механическая прочность, теплопроводность и пластичность. Кварцевое стекло, из которого изготавливают кремнеземистый огнеупорный припас, благодаря низкому температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР) $(0,5-1,0) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (в диапазоне температур от 20 до 1400 °С) имеет термостойкость 800–1000 °С (по ГОСТ 11103). Однако в отличие от кварцевого стекла, которое является плотным материалом, огнеупорное изделие состоит из отдельных зерен, образующих каркас материала. В данном случае регулирование степени спекания материала позволяет формировать каркас материала, состоящий как из прочно связанных частиц кварцевого стекла, так и слабо связанных между собой зерен. Наличие пор и участков слабого прилегания зерен в материале позволяет ограничивать распространение трещин и локализовать их, что обеспечивает повышенную термостойкость кремнеземистого огнеупора в сравнении с кварцевым стеклом. В свою очередь, площадь контакта между частицами кварцевого стекла и количество контактов между ними зависит от фракционного состава стекла, применяемого для получения огнеупоров, а также содержания

связующего, обеспечивающего технологические свойства полуфабриката и огнеупорных изделий.

Таким образом, актуальной задачей является изучение влияния структуры, фазового состава и режимов термообработки на физико-химические и теплофизические свойства кремнеземистого огнеупорного припаса из кварцевого стекла.

В качестве сырьевых материалов для изготовления опытных образцов, было использовано кварцевое стекло марки С5-1 (ТУ 11-ТХ0.027.008-90) производства ОАО «Коралл», выпускаемое предприятием в виде трубок различного диаметра. В качестве связующего использовался полифенилсилоксан. Формование образцов производилось методом полусухого прессования из пресс-порошков двухфракционного состава, содержащих 75 % (здесь и далее мас.%, если не указано другое) крупной фракции (одна из фракции, мм: 0,25–0,5; 0,5–1,0; 1–2) и 25 % мелкой фракции (менее 0,25 мм). Образцы изготавливались в виде цилиндров диаметром 25 мм, высотой 40 мм. Температура обжига образцов составляла 1150–1250 °С с изотермической выдержкой 1–3 ч.

Степень спекания материала оценивалась на основе результатов определения водопоглощения, открытой пористости и кажущейся плотности опытных образцов. Результаты исследования позволили установить, что водопоглощение образцов составляло 9,57–25,61 %, открытая пористость 18,87–43,43 %, кажущаяся плотность 1255–1779 кг/м³. Выявлено, что с увеличением температуры обжига от 1150 до 1250 °С и продолжительности изотермической выдержки от 1 до 3 ч наблюдается снижение водопоглощения и пористости, а также рост кажущейся плотности исследуемых образцов, что объясняется процессами спекания материала. Повышение дисперсности применяемого кварцевого стекла сопровождалось увеличением степени спекания материала, что объясняется интенсификацией переноса вещества за счет повышения свободной поверхностной энергии в исследуемых системах. Механическая прочность при сжатии исследуемых образцов составляла от 2,2 до 8,8 МПа. Результаты исследования показали, что повышение температуры обжига от 1150 до 1250 °С, дисперсности кварцевого стекла и продолжительности изотермической выдержки от 1 до 3 ч сопровождается ростом предела прочности при сжатии опытных образцов. С увеличением дисперсности частиц возрастает суммарная поверхностная энергия и контактная площадь соприкосновения зерен, повышается дефектность структуры, что создает благоприятные условия для спекания. Свойства кремнеземистых огнеупоров в значительной степени определяются свойствами кварцевого стекла, из которого они изготавливаются. Кварцевое стекло является термодинамически

неустойчивым, поскольку его свободная энергия больше свободной энергии любой кристаллической формы кремнезема. В связи с этим, обеспечение постоянства фазового состава и физико-химических свойств осложняется нежелательным процессом кристаллизации при обжиге полуфабриката и эксплуатации изделий [1].

Проведенные ранее исследования [2] позволили выявить значительное влияние процессов кристаллизации кварцевого стекла на механическую прочность керамических изделий, полученной на основе фракции 100–250 мкм при температурах обжига выше 1100 °С. По данным рентгенофазового анализа установлено, что формирование кристобалита при кристаллизации кварцевого стекла, сопровождающееся изменением объема и плотности, приводит к снижению механической прочности вследствие возникновения внутренних напряжений в материале, которые при превышения предела прочности обуславливают зарождение и рост трещин. Однако результаты показали, что с увеличением размера частиц используемого кварцевого стекла наблюдается снижение воздействия процессов кристаллизации на механическую прочность изделий, и преобладание процессов спекания в обеспечении прочности материала с ростом температуры обжига и продолжительности изотермической выдержки. Установленная закономерность объясняется более высокой свободной поверхностной энергией тонкодисперсных материалов и значительной дефектностью структуры исследуемых в работе [2] изделий, поры которых выступают в качестве локальных трехмерных дефектов, обуславливая повышенную склонность к кристаллизации в сравнении с более плотным материалом.

На рис.1 изображена структура кремнеземистого огнеупорного припаса из кварцевого стекла.

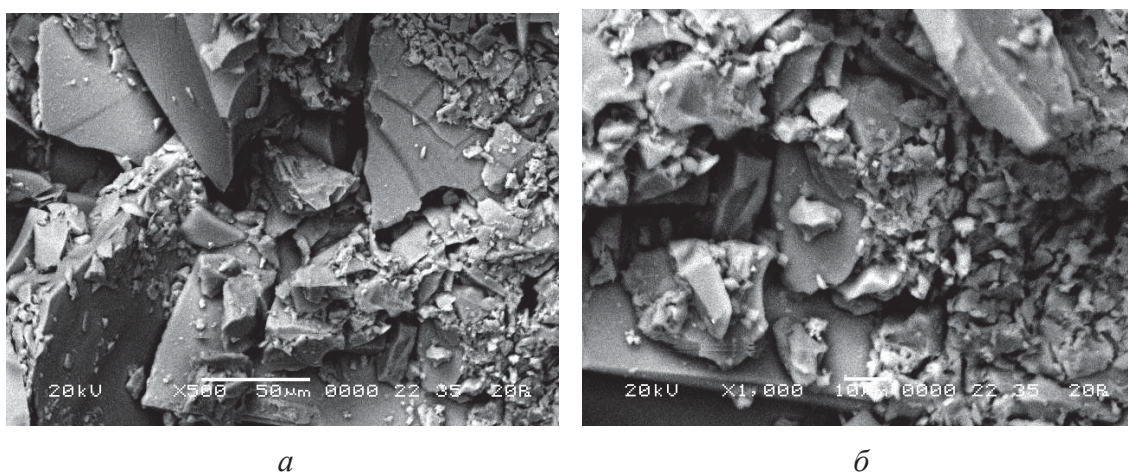


Рисунок 1 – Структура кремнеземистого огнеупорного припаса из кварцевого стекла при увеличении ×500 (а) и ×1000 (б)

Электронная сканирующая микроскопия позволила установить, что полученные образцы характеризуются однородной структурой, зерна кварцевого стекла имеют неправильную форму с наличием криволинейных плоскостей и острых углов (рисунок 2). Наблюдается высокая плотность упаковки частиц в материале, что достигается за счет использования двухфракционных составов кварцевого стекла, содержащих 75 % крупной фракции и 25 % мелкой. При этом, частицы мелкой фракции заполняют поровое пространство между зернами кварцевого стекла крупной фракции, увеличивая плотность материала, количество контактов между частицами и их площадь взаимодействия, что способствует интенсификации процесса спекания и росту механической прочности изделий.

Важной характеристикой для огнеупоров является теплопроводность, которая оказывает значительное влияние на термостойкость и особенности эксплуатации изделий. Аморфная структура кремнеземистого огнеупора из кварцевого стекла обуславливает фононную проводимость тепла, которая будет зависеть от структуры, пористости и наличия примесей в составе материала.

Методом лазерной вспышки установлено, что коэффициент теплопроводности разработанных материалов составляет от 0,29 до 0,75 Вт/(м·К) в диапазоне температур 20–1000 °С (рис. 2).

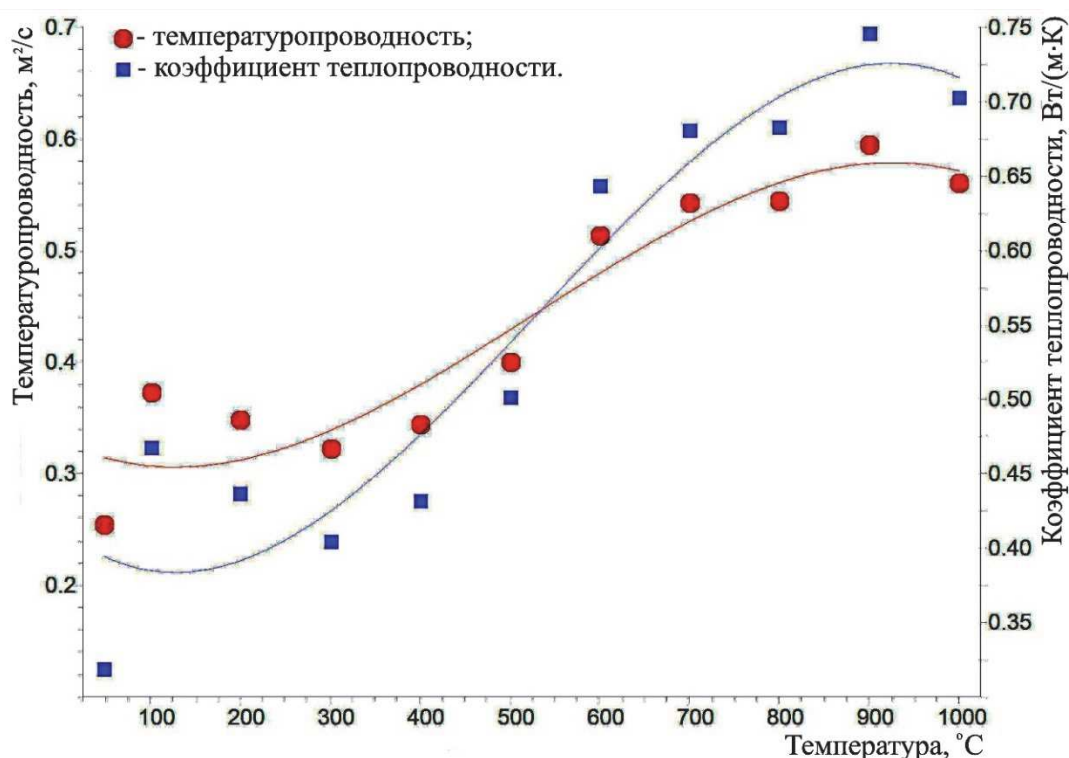


Рисунок 2 – Зависимость температуропроводности и коэффициента теплопроводности опытных образцов от температуры

Дифференциальная сканирующая калориметрия исследуемых образцов, позволила определить удельную теплоемкость материала при температурах 20–1200 °С (рис. 3).

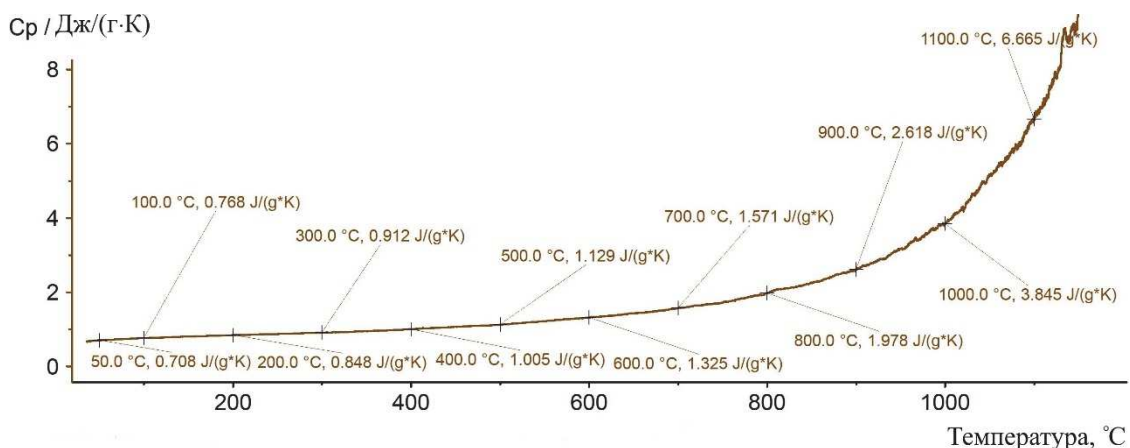


Рисунок 3 – Зависимость удельной теплоемкости опытных образцов от температуры

В работе установлена зависимость ТКЛР полученного кремнеземистого огнеупорного материала из кварцевого стекла от температуры, которая представлена на рис. 4.

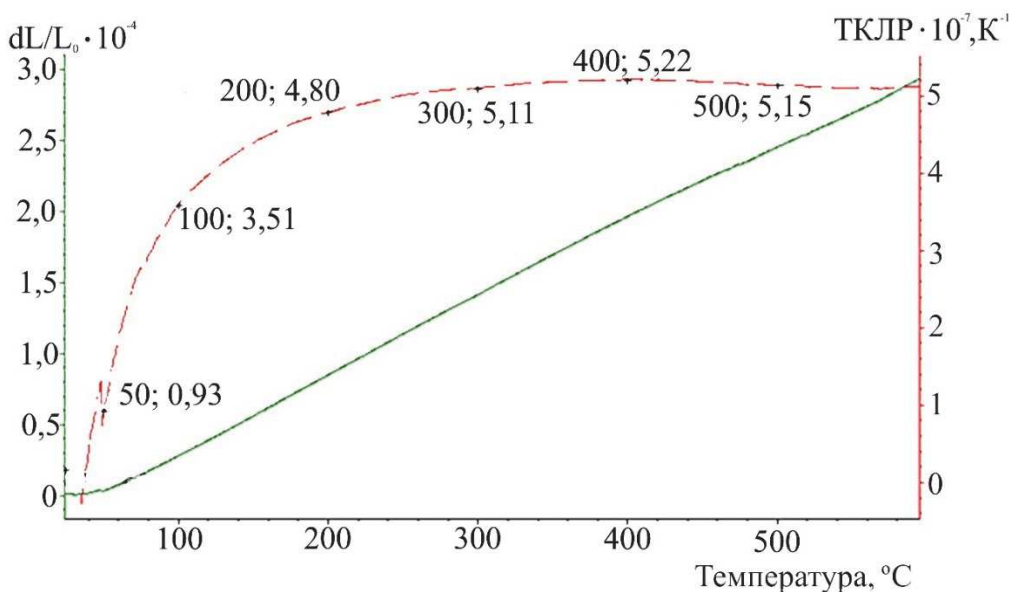


Рисунок 4 – Зависимость ТКЛР опытных образцов от температуры

В таблице представлены основные физико-химические и теплофизические свойства разработанного кремнеземистого огнеупорного припаса из кварцевого стекла.

Физико-химические и теплофизические свойства разработанного кремнеземистого огнеупорного припаса из кварцевого стекла

Наименование показателя	Значение
Прочность при сжатии, МПа	8,2–8,8
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), при температуре, °С:	
20	0,30
500	0,49
1000	0,72
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К), при температуре, °С:	
20	710
500	915
1000	1630
ТКЛР, $\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, при температуре, °С:	
20	0,52
500	0,56
1000	0,63
Термостойкость, циклов	не менее 60
Кажущаяся плотность, кг/м ³	1496–1570
Водопоглощение, %	15,40–17,57
Открытая пористость, %	28,64–31,94

Для получения кремнеземистого огнеупорного припаса из кварцевой керамики в качестве оптимальных температурно-временных параметров выбраны: температура обжига 1200 °С, продолжительность изотермической выдержки 2 ч. Наиболее высокие физико-химические и теплофизические свойства образцов достигаются при использовании кварцевого стекла фракции 0,25–0,5 мм.

Опытные образцы оптимального состава, полученные по разработанному режиму обжига, характеризовались открытой пористостью 20,09 %, водопоглощением 10,25 %, кажущейся плотностью 1755 кг/м³, пределом прочности при сжатии 5,4–8,8 МПа.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о возможности использования разработанных материалов в качестве кремнеземистого огнеупорного припаса из кварцевого стекла при производстве тиглей и горшков, применяемых на предприятиях керамики для изготовления глазурей и фритт.

Литература

1. Пивинский, Ю. Е. Кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, А.Г. Ромашин. – М.: Металлургия, 1974. – 264 с.
2. Павлюкевич, Ю. Г. Микрофильтрующая кварцевая керамика для фракционирования компонентов крови / Ю. Г. Павлюкевич, Н. Н. Гундилович, Л. Н. Николаевич // Труды БГТУ. Сер. 2, Хим. технологии, биотехнология, геоэкология. – 2017. – № 2. – С. 152–158.