

АНГОВНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ОГНЕУПОРНОГО ПРИПАСА

Целью настоящей работы является синтез высокоглиноземистых ангобных покрытий для огнеупорного припаса, которые применяются против вырыва ножки фарфоровых изделий, обжигаемых в печах скоростного обжига фирмы GRÜN (Чехия) с использованием карбидокремниевых огнеупоров, в условиях ЗАО «Добрушский фарфоровый завод» (г. Добруш, Республика Беларусь).

В настоящее время в производстве фарфоровых изделий на указанном предприятии наблюдается повышенный брак продукции от вырыва ножки и засорки в связи с применением ангобного покрытия для карбидокремниевых плит, не отвечающего требованиям технологического процесса. Общий процент брака по этим дефектам составляет до 30 %, в том числе устранимый методом шлифовки и полировки ножки изделий – 10–12 %.

Шихтовой состав ангобного покрытия для карбидокремниевых плит, применяемый в настоящее время на предприятии, включает, мас. %: глинозем марки ГК-1 – 35; глинозем марки ГК-2 – 35; глинозем марки Г-00 – 13; каолин месторождения «Журавлиный лог» – 5; глина латненская – 12.

Полиной обжиг фарфоровой посуды производится на вагонетках с карбидокремниевыми плитами, поставляемыми немецкой фирмой «Saint-Gobain». Применяются плиты из материала CRYSTAR (рекристаллизованного карбида кремния), поскольку преобладает окислительная среда и максимальная температура обжига составляет $1370 \pm 10^\circ\text{C}$. Кроме того предприятие также использует плиты из материала ADVANCER (азотсодержащий карбид кремния).

Согласно рентгенофазовому анализу, основными кристаллическими фазами карбидокремниевой плиты CRYSTAR являются корунд Al_2O_3 и муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Последний образуется в процессе эксплуатации плит за счет их взаимодействия с составляющими производственной промазки.

Основными составляющими плиты из материала ADVANCER являются нитрид кремния, карбид кремния, кремниевый карбид азота, β -тридимит и β -кристобалит.

В процессе эксплуатации плиты очищаются шлифовальной машинкой от ранее наносимой промазки. Очищенный карбидокремниевые плиты из материала CRYSTAR характеризуются наличием

карбида кремния SiC , муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, тридимита $\beta\text{-SiO}_2$ и низкотемпературного кристобалита $\beta\text{-SiO}_2$.

Анализируя рентгенограмму, снятую с поверхности плиты после работы ее в печи обжига в течение 100 циклов, следует отметить, что основными составляющими кристаллическими фазами является тридимит $\beta\text{-SiO}_2$, муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, оксид алюминия — γ - и $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. В местах, где отсутствует промазка, наблюдаются дифракционные максимумы карбида кремния SiC . Таким образом, анализируя полученные рентгенограммы, установлено, что карбидокремниевые плиты в течение длительного времени эксплуатации под действием высоких температур окисляются с последующим остекловыванием. Это приводит к значительному снижению содержания карбида кремния, что вызывает увеличение в объеме и возможное последующее разрушение плит. При спекании тридимит образует пленку SiO_2 на поверхности карбидокремниевой плиты, которая обеспечивает реакционное взаимодействие и защищает карбид кремния от воздействия печных газов. Глинозем, наносимый промазкой, реагирует с SiO_2 и образует муллит, который в свою очередь снижает окисление карбидокремниевых плит, предупреждая опасность их разрушения.

Синтез ангобного покрытия осуществлялся на основе просьяновского каолина мокрого обогащения марки КФН-3, глины огнеупорной «Керамик-Веско» Веселовского месторождения и глинозема технического марки ГК-2. Исследованная область составов включала, мас. %: каолин мокрого обогащения — 5–12; технический глинозем марки КФН-3 — 82,5–85; глина огнеупорная «Керамик-Веско» — 5–15.

Массы готовились методом совместного мокрого помола всех компонентов шаровой мельнице фирмы FRITSCH в течение 35 мин, до остатка на сите № 0063 1,5–2%. Полученные ангобные суспензии частично обезвоживались до влажности 18–19%. Из полученных пластических масс формовались пластины размером $50 \times 40 \times 3$ мм для определения усадки, водопоглощения, плотности, пористости и палочки длиной 50 ± 1 мм и диаметром 5 мм для определения температурного коэффициента линейного расширения. После сушки образцы подвергались обжигу в производственной печи ЗАО «Добрушский фарфоровый завод» при температуре 1370 ± 10 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение одного часа.

Оптимальный состав высокоглиноземистого ангоба, исследованный по общепринятым методикам керамического производства, характеризуется следующими показателями свойств: общая усадка составляет 9,4–11,3 %, плотность — 1890–1910 кг/м^3 , водопоглощение — 23,2–25,6 %. Температурный коэффициент линейного расширения,

выполненный с помощью электронного dilatометра DIL – 402 PC фирмы Netzsch (Германия), составил $(5,4-5,7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Теплопроводность образцов, измеренная с помощью прибора ИТ-λ-400, составила 1,1–1,3 Вт/(м·К).

Анализируя графические зависимости пористости, водопоглощения, плотности синтезируемых ангобных покрытий от содержания глины огнеупорной «Керамик-Веско», глинозема технического марки ГК-2 и каолина мокрого обогащения марки КФН-3 установлено, что с увеличением содержания глины «Керамик-Веско» водопоглощение и пористость незначительно уменьшаются, а при повышении содержания глинозема и каолина – возрастают. Значение плотности для всех исследованных образцов практически не изменяются.

Анализ зависимости температурного коэффициента линейного расширения ангобных покрытий от содержания каолина мокрого обогащения марки КФН-3, технического глинозема и глины «Керамик-Веско» показывает, что при увеличении содержания глины «Керамик-Веско» и каолина значение термического коэффициента линейного расширения незначительно возрастает. При взаимной замене глины «Керамик-Веско» и глинозема изменение значения термического коэффициента линейного расширения находится в пределах ошибки эксперимента.

Исследование образцов рентгенофазовым анализом на рентгенофазовом дифрактометре фирмы «Bruker» (излучение CuK_α), позволило установить наличие α -корунда, β - Al_2O_3 и муллита.

Электронная микроскопия покрытий, выполненная с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM – 5610 LV с системой химического анализа EDX JED – 2201 JEOL, показала наличие плотносспекшейся структуры покрытий, в которых отмечаются изометричные кристаллы размером 0,1–3 мкм, равномерно расположенные по поверхности скола. Наблюдаются единичные поры, хаотично расположенные на анализируемой поверхности, размер которых составляет 0,3–1 мкм.

С целью повышения реологических характеристик суспензий и лучшего сцепления ангобного покрытия с карбидкремниевыми плитками исследовалось влияние добавок электролитов, в результате которых установлено положительное влияние триполифосфата натрия, водимого при помолу суспензии в количестве 0,2 % сверх 100.

Для повышения качества сцепления с карбидкремниевыми плитками и улучшения кроющей способности ангобного покрытия в оптимальный состав, модифицировался вводом добавок сверх 100 %,

мас. %: доломита — 3–7; бентонита — 1–3; бария углекислого — 2–3; электрокорунда — 2–6.

При увеличении содержания вводимых добавок (доломита, бентонита, бария углекислого) ТКЛР опытных составов незначительно возрастает в связи с введением оксидов, обуславливающих рост значений температурного расширения, и составляет $(6,2-6,8) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Что касается электрокорунда, то его введение снижает значения ТКЛР до $(5,2-5,8) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что является положительным обстоятельством, обеспечивающим повышение термической стойкости промазок.

Теплопроводность оптимального состава, содержащего электрокорунд в количестве 6% (сверх 100%) составила 1,12 Вт/(м·К), плотность — 1830 кг/м³, пористость — 51,1%, водопоглощение — 28,4%.

Количество теплосмен для данного состава при термоциклировании по режиму «нагрев — 900 °С, охлаждение — 15 °С» — 900–20 °С составило 240 циклов.

При сравнении рентгенограмм ангобов с добавками доломита, бентонита, электрокорунда и бария углекислого значительных отличий не наблюдается. Однако состав с добавкой доломита имеет два дифракционных максимума муллита, чего не наблюдается в других рентгенограмма. Муллит, как было описано выше, является продуктом реакции взаимодействия глинозема с SiO₂, что обеспечивает стойкость плит к окислению и разрушению.

Исследования синтезированных ангобных покрытий в условиях ЗАО «Добрушский фарфоровый завод» показали хорошие технологические свойства покрытий промазок по укрывистости огнеупорного припаса, сцеплению с огнеупорной основой и отсутствию вырыва ножек обжигаемых фарфоровых изделий при длительной эксплуатации плит, ресурс которой составил 200 циклов. Это достигается за счет образования на поверхности карбидокремниевых плит, фазовый состав которых представлен SiC и тридимитом, кристаллические фазы муллита, что значительно повышает сцепление между плитой и нанесенной промазкой. Указанное приводит также к снижению пыления промазки.

Применение синтезированных ангобных покрытий на ЗАО «Добрушский фарфоровый завод» обеспечивает значительное снижение дефекта вырыва ножки и засорки фарфоровых изделий, которое после внедрения промазки составляет до 6%. Срок службы промазки до ее полного снятия с плит увеличивается в 2 раза.

Экономический эффект от внедрения оптимального состава в производство составит около 35 млн. руб.