

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

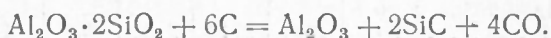
Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ и В. И. ХРАМОВА

**МУЛЛИТО-КАРБОРУНДОВЫЕ И КОРУНДО-КАРБОРУНДОВЫЕ
ОГНЕУПОРЫ**

Шамотные огнеупоры, изготавливаемые из часов-ярских или других глин, как известно, в лучшем случае содержат 34—35%, редко выше, глинозема при обычной свойственной этому кирпичу огнеупорности 1690—1720° и начале деформации 1300—1320°. Один из путей улучшения свойств шамотных огнеупоров — это производство шамотной продукции на базе каолина с добавкой небольшого количества (15—20%) пластичной огнеупорной глины. Наши исследования⁽¹⁾ показали, что на базе шамота из комбинированного брикета (каолина и глины) и каолина с огнеупорной глиной получается огнеупорный шамотный кирпич с содержанием в среднем около 40% Al_2O_3 . Огнеупорность такого кирпича около 1730—1750°, деформация под нагрузкой 2 кг/см² около 1425—1450°; он хорошо сопротивляется действию расплавленных доменных шлаков при температуре около 1450°.

Другой путь повышения качества шамотного огнеупора — это введение в каолино-глинистую массу глинозема, который при соответствующей пропорции ($Al_2O_3:SiO_2 = 3:2$) и температуре обжига связывает кремнезем каолина с образованием муллита⁽²⁻⁵⁾. Муллитовый огнеупор из каолина и глинозема имеет огнеупорность около 1800°, температуру начала деформации под нагрузкой 2 кг/см² около 1520—1550°.

В целях дальнейшего повышения огнеупорных свойств кирпича на базе каолина и глины мы предложили добавлять к массе кокс⁽⁶⁾, основываясь на реакции образования в основном муллита и карборунда при температуре обжига 1700—1800° или корунда и карборунда при температурах обжига 1810—1830°, согласно реакций:



Огнеупорность такого материала лежит в пределах около 1880—1920°. Дальнейшие исследования показали, что высококачественные огнеупорные материалы возможно получить, исходя из муллита и карборунда или корунда и карборунда. Анализ исходного сырья (в процентах) показан в табл. 1.

Муллит получался нами из тесной смеси просяновского каолина с техническим глиноземом. Брикетты из указанных материалов (мокрый помол) обжигались при 1600° с выдержкой при указанной температуре 2 часа.

Таблица 1

Материалы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O+ +K ₂ O	SO ₃	П. п. п.
Электрокорунд	0,41	98,67	0,18	0,12	0,06	0,16	—	—	—
Глинозем технический	1,18	95,52	0,02	—	1,34	следы	0,32	0,22	1,18
Глина часов-ярская	53,8	32,12	1,26	0,37	0,51	0,43	2,88	0,12	8,31
Каолин просьяновский	47,28	37,16	0,41	0,32	1,21	0,08	0,72	0,07	12,32

Количественный анализ обожженного материала с помощью 20% H₂F₂ показал содержание муллита 71%. В табл. 2 приведен зерновой состав исходных материалов (в процентах).

Таблица 2

Материалы	Отверстия / см ²				
	100	900	3600	4900	10 000
Муллит	19,20	11,60	60,60	2,40	6,2
Корунд	1,30	0,30	42,20	20,40	35,8
Карборунд	2,70	45,90	45,10	3,40	2,9

В качестве связующего материала бралась часов-ярская огнеупорная глина.

Были приготовлены две массы следующего состава: 1) к смеси 75% муллита и 25% карборунда добавлялось 10, 20 и 30% огнеупорной часов-ярской глины от веса исходных материалов; 2) к смеси 60% корунда и 40% карборунда добавлялось такое же количество огнеупорной часов-ярской глины, как и в первом случае.

Тесная смесь указанных материалов увлажнялась до 8%. Отпрессованные под давлением 400 кг/см² образцы обжигались в шамотных капсулах. Обжиг производился в пламенной печи при 1400 и 1500° с выдержкой при указанных температурах 1,5 часа. Все образцы выдержали более, чем по 25 теплосмен. Данные физико-механических исследований полученных нами огнеупоров приведены в табл. 3.

Таблица 3

Состав массы	Т-ра обжига в °	Водопоглоще- ние в %	Разжух. по- ристость в %	Объемн. вес в г/см ³	Предел прочн. и сжатия в кг/см ²	Т-ра деформации под на- грузкой 2 кг/см ² в °		
						начало	4%	40%
Муллит + карборунд + 10% глины	1400	12,5	27,6	2,21	930	1510	1570	>1750
Муллит + карборунд + 20% глины	1500	9,4	21,2	2,24	1120	1560	1630	>1750
Муллит + карборунд + 30% глины	1500	8,3	20,1	2,41	1600	1570	1680	>1750
Корунд + карборунд + 10% глины	1400	13,9	30,7	2,21	710	1670	1710	>1750
Корунд + карборунд + 20% глины	1500	11,8	26,8	2,26	770	>1750	—	—
Корунд + карборунд + 30% глины	1500	6,3	14,5	2,42	1270	>1750	—	—
Муллитовый кирпич: 85% гли- нозема, 15% часов-ярской глины	1550	5,2	14,3	2,78	780	1500	1630	1710

Из муллито-карборунда и корундо-карборундовых огнеупоров на связке из огнеупорной глины были отпрессованы в стальной форме тигли под давлением 400 кг/см^2 . Обжиг тиглей производился при 1500° выдержкой при указанной температуре в течение одного часа. Обожженные тигли были заполнены измельченным доменным шлаком следующего химического состава: SiO_2 38,60%, Al_2O_3 16,18%, Fe_2O_3 0,25%, FeO 0,53%, CaO 37,09%, MgO 5,69%, MnO 0,36%, SO_3 0,12%, S 0,93%. Тигли со шлаком помещались в печь, в которой температура поднималась в течение 6 час. до 1450° , и выдерживались при этой температуре 30 мин. Тигли при испытании не обнаружили признаков разведения шлаком.

Была определена электропроводность (?) указанных огнеупоров при высоких температурах и зависимость удельного сопротивления от температуры.

Пришлифованные торцы цилиндров (диаметр 1,3 см, высота 1,8) из муллито-карборунда и корундо-карборунда покрывались тонким слоем платины.

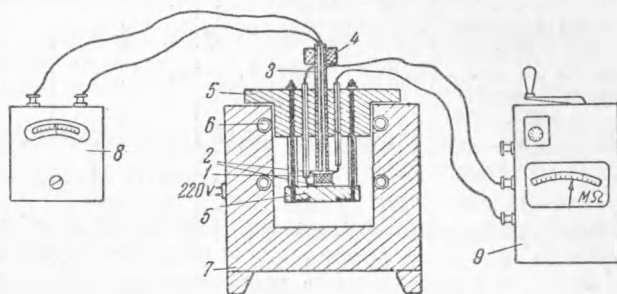


Рис. 1. Схема прибора для испытания электросопротивления образцов. 1 — образец, 2 — электроды, 3 — термопара, 4 — груз, 5 — пробка с подвесной площадкой, 6 — стержни силовые, 7 — обмуровка печи, 8 — гальванометр, 9 — мегометр

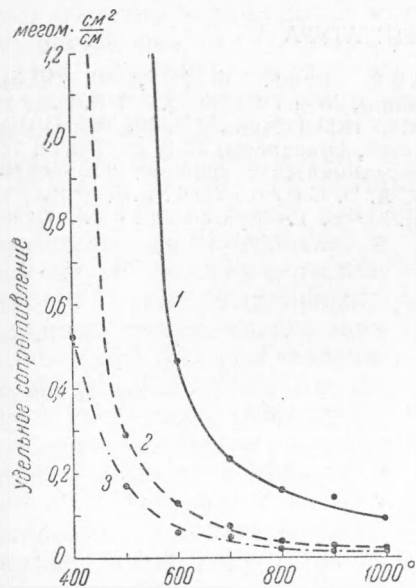


Рис. 2. Кривые изменения удельного электросопротивления образцов в зависимости от температуры. 1 — каолин + 20% ч.-ярской глины, 2 — муллито + карборунд + 20% ч.-ярской глины, 3 — корунд + карборунд + 20% ч.-ярской глины

Исследования проводились в сконструированном нами приборе, схема которого показана на рис. 1.

Зависимость удельного сопротивления указанных огнеупоров от температуры приведена в табл. 4. Полученные результаты представлены кривыми рис. 2.

Исходные материалы корунд и карборунд, а также муллито-карборундовые и корундо-карборундовые огнеупорные изделия подверглись рентгенографическому исследованию. На рис. 3 (см. вклейку к стр. 288) показан снимок корунда. Рентгеновский снимок карборунда показывает линии, принадлежащие смеси различных модификаций карборунда. Линия $d/n = 1,31 \text{ \AA}$ совпадает с сильной линией модификаций $\beta\text{-SiC}$, SiC-II , SiC-III ; линия $d/n = 1,54 \text{ \AA}$ совпадает с сильной линией $\beta\text{-SiC}$; линия $d/n = 1,43 \text{ \AA}$ совпадает с сильной линией SiC-I ; линия $d/n = 1,42 \text{ \AA}$ совпадает с сильными линиями SiC-II и SiC-III ; линия $d/n = 1,28 \text{ \AA}$ совпадает с сильной линией SiC-I и средней линией SiC-II ; линия $d/n = 1,27 \text{ \AA}$ совпадает с средней линией SiC-III и слабой линией SiC-I .

Снимок корундо-карборундового огнеупора на глинистой связке показал, что образец содержит корунд и карборунд. Отмечены на фото-

Таблица 4

Состав массы	Температура в °									
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
	Удельное сопротивление мегом·см ² /см									
Каолин + 20% часов-ярской глины	∞	11,58	8,31	6,90	2,025	0,463	0,231	0,152	0,138	0,090
Муллит + карборунд + 20% глины	∞	3000	5,85	1,71	0,29	0,125	0,073	0,034	0,025	0,019
Корунд + карборунд + 20% глины	10 000	150	3,33	0,523	0,175	0,061	0,045	0,017	0,012	0,010

снимке линии карборунда, не совпадающие с линиями рентгенограммы корунда, которые совпадают с линиями исходного карборунда.

Фотоснимки образцов полученных нами огнеупоров, обожженных в окислительной или восстановительной среде, не различаются между собой. Снимок муллит-карборундового огнеупора на глинистой связке показывает совпадение линий с линиями рентгенограммы муллита и исходного карборунда; имеются также линии корунда.

Поступило
28 II 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. П. Будников, и В. И. Ендовицкий, Сталь, № 1—2, 80 (1933).
² В. В. Гончаров и А. Т. Клейнберг, Огнеупоры, № 4, 1192 (1938). ³ П. П. Будников и К. М. Шмуклер, ЖПХ, 19, № 10—11, 1029 (1946); ДАН, 49, № 3 (1945).
⁴ Д. Н. Полубояринов и Р. Я. Попильский, Огнеупоры, № 6, 243 (1947); 12, 537 (1947); № 2, 58 (1949). ⁵ Э. К. Келер, Термохимические свойства алюмосиликатных материалов, 1949. ⁶ П. П. Будников, А. Н. Сысоев и Ф. З. Долкарт, ЖПХ, 13, № 5, 719 (1940); ДАН, 32, № 1 (1941). ⁷ С. Г. Тресвятский, Огнеупоры, № 2, 68 (1951).