

*Д-р техн. наук В. В. Примаченко,
канд. техн. наук К. И. Куценко, канд. техн. наук Ю. А. Крахмаль,
канд. техн. наук Ю. Е. Мишинева
(АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного», г. Харьков, Украина)*

Исследование пластической прочности глиноземистых масс для формования корундовой керамики методом экструзии в зависимости от их влажности

Введение

В АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» разработана и внедрена технология корундовой керамики [1—4]. Одним из распространенных методов формования изделий из корундовой керамики в виде стержней, бус, капиллярных трубок с одним или несколькими каналами является экструзия, заключающаяся в выдавливании непрерывно действующим шнековым прессом пластичной массы через мундштук, определяющий форму и поперечный размер изделия. Достоинством метода экструзии является высокая производительность, а также возможность получения полых изделий различной длины [5, 6].

Критерием оценки пластичности массы служат хорошая формуемость массы на шнековом прессе через мундштук требуемой конфигурации, отсутствие деформации сырца и его внешний вид — гладкая поверхность, без шероховатости и задиров. Известно, что одной из характеристик, позволяющей оценить пластичность и формуемость керамических масс, является пластическая прочность структуры — предельное напряжение сдвига, которое может выдержать пластичная масса при статическом напряжении, поэтому проведение исследований пластической прочности глиноземистых масс для формования корундовой керамики методом экструзии в зависимости от ее влажности представляет научный и практический интерес.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований в качестве основного сырьевого компонента использовали глинозем марки MARTOXID (компании «MARTINSWERK GmbH» корпорации «ALBEMARLE»,

Германия) с удельной поверхностью 6—10 м²/г [7] и глинозем марки СТ 3000 (компания «Almatis GmbH», Германия) с удельной поверхностью 6,5—8,5 м²/г [8]. Насыпную плотность глиноземов марки MARTOXID и СТ 3000 SG определяли по ГОСТ 27801—93, которая составила 900 и 940 кг/м³ соответственно. Химический состав глиноземов марки MARTOXID и СТ 3000 определяли спектральным методом по ГОСТ 23201.0—78 — ГОСТ 23201.2—78, результаты которого приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав глинозема

Марка глинозема	Массовая доля, %					
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Δm _{прк}
MARTOXID	99,62	0,06	0,02	0,06	0,06	0,18
СТ 3000	99,63	0,05	0,01	0,05	0,06	0,20

Фазовый состав и структуру глиноземов марки MARTOXID и СТ 3000 определяли петрографическим с применением микроскопа МИН-8 и электронномикроскопическим с использованием электронного микроскопа просвечивающего типа ЭМВ-100 А методами анализа. Петрографическими исследованиями глиноземов марки MARTOXID и СТ 3000 установлено, что они состоят из мелкодисперсных частиц с показателем преломления, характерным для α-Al₂O₃. Электронномикроскопическими исследованиями глинозема марки MARTOXID установлено, что он представлен отдельными слабо контактирующими между собой зернами α-Al₂O₃ разнообразной морфологии и дисперсности, с преимущественным размером частиц ~0,2—1,5 мкм. Электронномикроскопическими исследованиями глинозема марки СТ 3000 установлено, что он преимущественно представлен хорошо окристаллизованными, плотными частицами α-Al₂O₃ размером 0,4—0,7 мкм, а также отмечается наличие частиц с развитой поверхностью, часто трещиноватых, с неровными очертаниями, слоистой и дефектной структурой с минимальным размером 0,02—0,05 мкм.

В качестве временной технологической связки использовали мучной клейстер с концентрацией раствора 18 %, который готовили путем введения муки при непрерывном перемешивании в кипящую дистиллированную воду. Полученную смесь варили в течение 10—15 мин до получения однородной массы.

Для проведения исследований пластической прочности масс глинозем смешивали с временной технологической связкой

(мучным клейстером) и пропускали 2—3 раза через шнековый пресс до получения однородной массы.

Определение пластической прочности масс [9] осуществляли на коническом пластометре КП-3 [10], для чего использовали конус с углом при вершине 30° (масса конуса вместе со штангой составляет 0,8056 кг). Для проведения исследований испытуемые массы помещали в чашки с диаметром 100 и глубиной 30 мм, полностью заполняя их объем. Поверхность массы выравнивали плоским шпателем произвольного размера. Перед началом каждого определения конус пластометра, жестко соединенный через штангу с индикатором перемещения часового типа и столиком нагружения, располагали таким образом, чтобы он прикасался к ровной горизонтальной поверхности массы, не деформируя ее. На столике нагружения располагали дополнительный груз массой 0,25, или 0,50, или 0,75 кг, и, освобождая штангу, конус под действием силы тяжести начинал погружаться в массу. По мере увеличения глубины погружения увеличивалась поверхность соприкосновения конуса с массой, повышалось сопротивление его погружению, скорость погружения уменьшалась. В момент остановки погружения конуса, о чем свидетельствовало отсутствие перемещения стрелки индикатора, значение приложенной к нему нагрузки уравнивалось пластической прочностью структуры исследуемой массы. По показаниям индикатора определяли и фиксировали глубину погружения конуса. При проведении исследований в промежутках времени между определениями пластической прочности, для предотвращения высыхания исследуемых масс, чашки с ними хранили в эксикаторах, а поверхность масс покрывали слоем полиэтиленовой пленки. По результатам экспериментов рассчитывали пластическую прочность $P_{пл}$ (МПа) исследуемых масс по формуле [11]: $P_{пл} = \frac{K_\alpha \cdot F}{h^2}$, где K_α — константа конуса, зависящая только от угла α при его вершине (в осевом сечении), значение коэффициента K_α для конуса с углом 30° равно 1,109; F — усилие, приложенное к конусу, равное произведению массы конуса со штангой и добавочным грузом на ускорение силы тяжести, Н; h — глубина погружения конуса, мм.

Для определения основных показателей свойств образцов корундовой керамики, сформованных методом экструзии из свежеприготовленных глиноземистых масс с оптимальной влажностью, до и после обжига, изготавливали образцы в виде цилиндров диаметром и высотой 36 мм, а для определения

изменения линейных размеров образцов в обжиге — в виде трубки с наружным диаметром 36 мм, внутренним диаметром 10 мм и длиной 36 мм. Образцы сушили при комнатной температуре (18—20 °С) в течение 1—2 суток, затем при температуре 110 °С — до постоянного веса и обжигали в закрытых капсулах на подсыпке из электроплавленного корунда фракции < 0,5 мм в камерной печи периодического действия опытного производства АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» при температуре 1580 °С с выдержкой при конечной температуре 8 ч.

Кажущуюся плотность высушенного при 110 °С сырца определяли как отношение массы образцов к их объему. Предел прочности при сжатии сырца определяли в соответствии с ГОСТ 4071.1—94. Изменение линейных размеров образцов в обжиге определяли как отношение разницы линейных размеров образцов до и после обжига к их линейным размерам до обжига. Открытую пористость, кажущуюся плотность образцов после обжига определяли в соответствии с ГОСТ 2409—95.

Результаты и их обсуждение

Зависимость изменения пластической прочности массы из глиноземов марки MARTOXID и СТ 3000 от их влажности приведена на рис. 1.

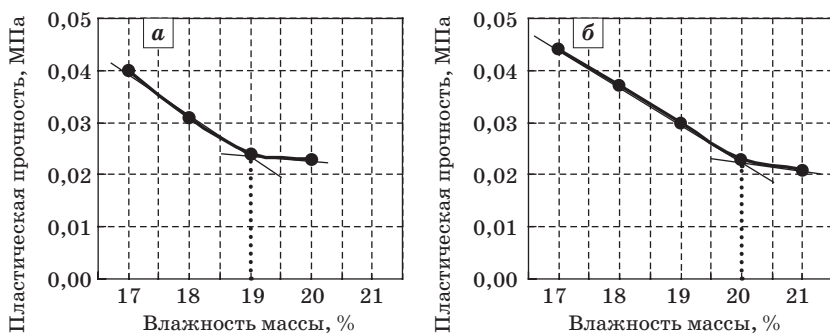


Рис. 1. Зависимость пластической прочности массы из глинозема марки MARTOXID (а) и глинозема марки СТ 3000 (б) от влажности масс

Из рис. 1 следует, что с увеличением влажности масс от 17 до 19 % из глинозема MARTOXID MR (рис. 1, а) и от 17 до 20 % из глинозема марки СТ 3000 (рис. 1, б) пластическая прочность их уменьшается резко, а затем, при увеличении влажности масс соответственно от 19 до 20 % и от 20 до 21 %, значение пластической

прочности уменьшается незначительно, однако перегибы на кривых при влажности 19 и 20 % хорошо видны. Такая зависимость пластической прочности масс от их влажности связана с образованием гидратных оболочек на частицах и агрегатах, которые вызывают ослабление сил молекулярного притяжения, так как взаимодействие между твердыми частицами (вандерваальсовские, электростатические силы) осуществляется полностью через разделяющие их прослойки жидкости. При низкой влажности массы количества воды еще недостаточно для развития гидратных оболочек и, следовательно, практически вся вода является «связанной». После насыщения гидратных оболочек вся дополнительно добавляемая вода оказывается «свободной», и, следовательно, предельное напряжение сдвига уменьшается с повышением влажности, в связи с чем и меняется характер кривой. Точка начала перехода от первого прямолинейного участка ко второму примерно соответствует (по данным С. П. Ничипоренко [12]) значению оптимальной влажности массы.

Таким образом, исследованиями зависимости пластической прочности глиноземистых масс на мучной связке от их влажности установлено, что оптимальная влажность масс для формования изделий из корундовой керамики методом экструзии из глинозема марки MARTOXID составляет 19 %, а из глинозема марки СТ 3000 — 20 %.

Формование изделий методом экструзии предусматривает на первой стадии технологического цикла смешение компонентов шихты с временной технологической связкой и затем, после гомогенизации массы путем вылеживания в условиях, исключающих ее высыхание, непосредственно формование. С технологической точки зрения, сформовать изделия методом экструзии сразу из всей свежеприготовленной массы без ее хранения (вылеживания) невозможно. Поэтому были проведены исследования зависимости пластической прочности масс из глинозема марок MARTOXID и СТ 3000 от их влажности и времени вылеживания, результаты которых приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что с увеличением влажности масс как из глинозема марки MARTOXID, так и СТ 3000 их пластическая прочность уменьшается. Это объясняется выравниванием (гомогенизацией) влажности во всем объеме масс. Резкое уменьшение пластической прочности масс, по сравнению со свежеприготовленными массами, происходит после их вылеживания в течение 1 суток. Это свидетельствует о том, что процесс гомогенизации масс протекает преимущественно уже в течение 1 суток вылежи-

вания. При увеличении времени вылеживания масс до 7 суток их пластическая прочность продолжает уменьшаться, хотя и значительно медленнее, и процесс гомогенизации масс заканчивается. При дальнейшем увеличении времени вылеживания масс их пластическая прочность незначительно увеличивается, что свидетельствует о протекании в них процессов структурообразования.

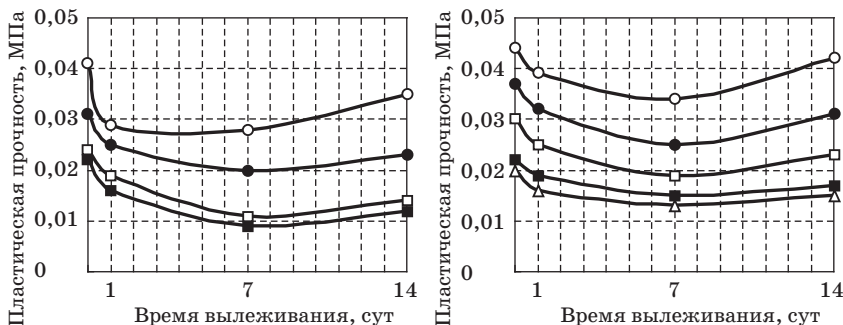


Рис. 2. Зависимость пластической прочности массы из глинозема марки MARTOXID (а) и глинозема марки СТ 3000 (б) от времени ее вылеживания, где влажность массы:

○ — 17 %; ● — 18 %; □ — 19 %; ■ — 20 %; △ — 21 %

Таким образом, на основании проведенных исследований зависимости пластической прочности глиноземистых масс на мучной связке от влажности и времени вылеживания установлено, что процесс гомогенизации протекает в течение 7 суток, но с учетом возможной порчи массы из-за наличия такого скоропортящегося компонента, как мучной клейстер, это время можно сократить до 1 суток.

Таблица 2

Свойства высушенных и обожженных образцов корундовой керамики из глиноземов марок MARTOXID и СТ 3000, сформированных из масс с оптимальной влажностью

Марка глинозема	Средние значения показателей свойств высушенных образцов		Средние значения показателей свойств обожженных образцов				
	кажущая плотность, г/см ³	предел прочности при сжатии, Н/мм ²	изменение линейных размеров после обжига, % (усадка) по			открытая пористость, %	кажущая плотность, г/см ³
			диаметру наружному	диаметру внутреннему	высоте		
MARTOXID	2,30	17,0	24	30	20	0,2	3,67
СТ 3000	2,20	15,7	20	26	18	0,5	3,53

Основные показатели свойств высушенных при 110 °С и обожженных при 1580 °С корундовых образцов из глиноземов марок MARTOXID и СТ 3000, изготовленных из масс с оптимальной влажностью методом экструзии, приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что образцы изделий корундовой керамики, полученные методом экструзии из глиноземистых масс с оптимальной влажностью, после обжига при 1580 °С удовлетворяют требованиям ТУ У 23.2-00190503-431:2017 для изделий марки КОП (открытая пористость не более 0,8 %).

Заключение

Выполнены исследования зависимости пластической прочности глиноземистых масс из глиноземов марки MARTOXID и СТ 3000 на мучной связке от их влажности и времени хранения.

Установлено, что оптимальная влажность глиноземистых масс для формования изделий из корундовой керамики методом экструзии из глинозема марки MARTOXID составляет 19 %, а из глинозема марки СТ 3000 — 20 %, вылеживание вышеуказанных масс и время их хранения в зависимости от технологической необходимости и возможностей может составлять 1—7 суток.

Образцы изделий корундовой керамики, полученные методом экструзии из глиноземов марки MARTOXID и СТ 3000 с оптимальной влажностью массы, после обжига при 1580 °С характеризуются низкой открытой пористостью и соответствуют требованиям к изделиям высокоогнеупорным корундовым особлотным (открытая пористость не более 0,8 %).

Библиографический список

1. Кайнарский И. С., Дегтярева Э. В., Орлова И. Г. Корундовые огнеупоры и керамика. М. : Металлургия, 1981. 267 с.
2. Корундовые огнеупоры и керамика / П. П. Криворучко и др. *Научные исследования по технологии и службе огнеупоров. К 70-летию Украинского научно-исследовательского института огнеупоров*. Х. : Каравелла, 1997. С. 167—185.
3. Криворучко П. П., Пьяных Н. Л., Гирич Н. А. Разработка и производство корундовой керамики. *Передовая керамика — третьему тысячелетию*: тез. докл. междунар. науч. конф., г. Киев, 5—9 нояб. 2001 г. К. : Украина, 2001. С. 149.
4. Криворучко П. П., Пьяных Н. Л., Денисенко Е. А., Светличный Е. А. Корундовая керамика, разработанная и изготавливаемая ОАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного». *Металлургическая и горнорудная пром-сть*. 2006. № 2. С. 65—69.
5. Дудеров И. Г., Матвеев Г. М., Суханова В. Б. Общая технология силикатов. М. : Стройиздат, 1987. 560 с.

6. Байсоголов В. Г., Галкин П. И. Механическое оборудование заводов огнеупорной промышленности. М. : Стойиздат, 1952. 607 с.

7. Каталог компании «MARTINSWERK GmbH». URL: <https://www.martinswerk.de/startseite/> (дата обращения 05.11.2018).

8. Каталог компании «Almatis GmbH». URL: <http://www.almatis.com/> (дата обращения 05.11.2018).

9. Лукин Е. С., Андрианов Н. Т. Технический анализ и контроль производства керамики. М. : Стройиздат, 1986. 272 с.

10. Описание и инструкция к коническому пластометру КП-3 конструкции проф. М. П. Воларовича и инж. С. Н. Маркова. М. : МИЭМ, 1965. 10 с.

11. Ямпольский Б. Я., Ребиндер П. А. Исследование структурно-механических свойств металлических дисперсных систем методом конического пластометра. *Коллоидный журнал*. 1948. Т. X. № 6. С. 466—474.

12. Ничипоренко С. П. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики. К. : Наук. думка, 1968. 76 с.

References (transliterated):

1. Kaynarskiy I. S., Degtyareva E. V., Orlova I. G. *Korundovyye ogneupory i keramika* [Corundum refractories and ceramics]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1981. 267 p. (in Russian).

2. Krivoruchko P. P., P'yanykh N. L., Kabakova I. I., Girich N. A., Baranik Yu. P., Rabinkov L. G., Denisenko Ye. A. *Korundovyye ogneupory i keramika* [Corundum refractories and ceramics]. *Nauchnyye issledovaniya po tekhnologii i sluzhbe ogneuporov. K 70-letiyu Ukrainskogo nauchno-issledovatel'skogo instituta ogneuporov*. [Scientific research on technology and service refractories. To the 70th anniversary of the Ukrainian Research Institute of Refractories]. Kharkov, Karavella Publ., 1997, pp. 167—185. (in Russian).

3. Krivoruchko P. P., P'yanykh N. L., Girich N. A. *Razrabotka i proizvodstvo korundovoy keramiki* [Development and production of corundum ceramics]. *Pereodovaya keramika — tret'yemu tysyacheletiy. Tez. dokl. mezhdunar. nauch. konf.*, Kiyev, 5—9 noyabrya 2001 [Advanced ceramics — the third millennium. Abstracts of Int. Sci. Conf, Kiev, 5—9 of Nov., 2001]. Kiev, Ukraine Publ., 2001, p. 149. (in Russian).

4. Krivoruchko P. P., P'yanykh N. L., Denisenko Ye. A., Svetlichnyy Ye. A. *Korundovaya keramika, razrabotannaya i izgotavlivayemaya OAO "UkrNIIO imeni A. S. Berezhnogo"* [Corundum ceramics developed and manufactured by OJSC "The Ukrainian Research Institute of Refractories named after A. S. Berezhnoy"]. *Metalurgicheskaya i gornorudnaya prom-st'* [Metallurgical and mining industry]. 2006, no. 2, pp. 65—69. (in Russian).

5. Duderov I. G., Matveyev G. M., Sukhanova V. B. *Obshchaya tekhnologiya silikatov* [General technology of silicates]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1987. 560 p. (in Russian).

6. Baysogolov V. G., Galkin P. I. *Mekhanicheskoye oborudovaniye zavodov ogneupornoy promyshlennosti* [Mechanical equipment of refractory industry plants]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1952. 607 p. (in Russian).

7. Katalog kompanii "MARTINSWERK GmbH" [Catalog of the company "MARTINSWERK GmbH"]. Available at: <https://www.martinswerk.de/startseite/> (accessed 05.11.2018). (in German).

8. Katalog kompanii "Almatis GmbH" [Catalog of the company "Almatis GmbH"]. Available at: <http://www.almatis.com/> (accessed 05.11.2018). (in English).

9. Lukin Ye. S., Andrianov N. T. *Tekhnicheskiy analiz i kontrol' proizvodstva keramiki* [Technical analysis and control of ceramics production]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1986, 272 p. (in Russian).

10. *Opisaniye i instruktsiya k konicheskomu plastometru KP-3 konstruksii prof. M. P. Volarovicha i inzh. S. N. Markova* [Description and instructions for the conical plastometer KP-3 designed by prof. M. P. Volarovich and eng. S. N. Markov]. Moscow, MIEM Publ., 1965, 10 p. (in Russian).

11. Yampol'skiy B. Ya., Rebinder P. A. Issledovaniye strukturno-mekhanicheskikh svoystv metallicheskikh dispersnykh sistem metodom konicheskogo plastometra [Investigation of the structural and mechanical properties of metal dispersed systems using the conical plastometer method]. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid journal]. 1948, vol. X, no. 6, pp. 466—474. (in Russian).

12. Nichiporenko S. P. *Fiziko-khimicheskaya mekhanika dispersnykh struktur v tekhnologii stroitel'noy keramiki* [Physical-chemical mechanics of dispersed structures in the technology of building ceramics]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1968. 76 p. (in Russian).

Рецензент канд. техн. наук Гальченко Т. Г.