

Е.В. Сорокина <sup>(1)</sup>, аспирант

Д.В. Прутцков <sup>(2)</sup>, гл. научн. сотрудник, д.х.н.

А.В. Сорокина <sup>(1)</sup>, доцент, к.х.н.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА МУЛЛИТО-ТИАЛИТОВЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

<sup>(1)</sup> Запорожская государственная инженерная академия,

<sup>(2)</sup> Государственный научно-исследовательский и проектный институт титана, г. Запорожье

Вивчено методи одержання термостійкого вогнетриву на основі муліту з додаванням рутилу. Підібрано оптимальний склад та умови синтезу. Встановлено, що в процесі спікання компонентів утворюється тіаліт, який володіє низьким коефіцієнтом лінійного термічного розширення. Вивчено кінетику спікання.

Изучены методы получения термостойкого огнеупора на основе муллита с добавками рутила. Подобран оптимальный состав и условия синтеза. Установлено, что в процессе спекания компонентов образуется тиалит, обладающий низким температурным коэффициентом линейного расширения. Изучена кинетика спекания.

*Введение.* Одной из проблем непрерывной сифонной разливки высококачественных сталей является загрязненность получаемых заготовок и сортового проката неметаллическими включениями (оксидами алюминия, силикатами и глобулярными оксидами). Одним из факторов, влияющих на загрязненность стали, прошедшей рафинирование на установках «ковш-печь» и вакууматор, является недостаточная термостойкость сифонных огнеупоров. Повышение термостойкости огнеупорных позволит повысить качество специальных сталей.

*Анализ достижений.* В основе технологии алюмосиликатных огнеупоров лежит равновесие, описываемое диаграммой состояния системы  $Al_2O_3-SiO_2$  [1]. Обычные шамотные огнеупорные изделия содержат, %: 28...45  $Al_2O_3$ , 55  $SiO_2$ , 5  $Fe_2O_3$  и имеют фазовый состав, %: 55 муллита ( $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ ), 20  $SiO_2$  (кristобаллита), 20 стеклофазы.

При температурах выше 1585 °С в равновесном состоянии в системе  $Al_2O_3-SiO_2$  всегда присутствует некоторое количество жидкой фазы. Эвтектика содержит 5,5 %  $Al_2O_3$  и 94,5 %  $SiO_2$ , поэтому в процессе разливки стали с температурой 1550...1590 °С при использовании шамотного сифонного огнеупора в пограничном с жидким металлом слое огнеупора образуется жидкая силикатная фаза. Термодинамическая вероятность взаимодействия компонентов жидкой стали (кальция, алюминия и марганца) с компонентами огнеупора очень велика.

Алюминий, используемый для раскисления стали, частично растворяется в ней и окисляется жидкой силикатной фазой шамотного огнеупора по реакции



Марганец в жидкой стали в процессе разливки окисляется растворенным в стали кислородом



образовавшийся монооксид марганца взаимодействует с кремнеземом по реакции



Растворенный в стали кальций окисляется до оксида согласно реакции



В температурном режиме разливки стали оксид кальция может образовывать несколько соединений. Согласно диаграмме состояния системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [1], возможно образование алюмосиликатов кальция:  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  при температуре 1553 °С и  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  при температуре 1380 °С. В системе  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  образуется ряд алюминатов кальция: моноалюминат  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре 1604 °С, гептаалюминат  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре 1395 °С. В системе  $\text{CaO-SiO}_2$  образуются силикаты кальция: моносилкат  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  при температуре 1544 °С, сесквисиликат  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  при температуре 1444 °С. Продукты взаимодействия смываются струей жидкого металла, что и является одной из причин загрязненности стали оксидными глобулярными включениями.

Авторами [2] проведено исследование загрязнения стали, разлитой при использовании шамотных и высокоглиноземистых (фирмы «LWB Refractories», США сифонных огнеупорных изделий. Слитки металла, полученные с использованием импортных сифонных огнеупорных изделий, загрязнены меньше, чем слитки, отлитые с применением отечественных шамотных огнеупорных изделий.

Проведенное нами детальное изучение химико-минералогического состава огнеупоров фирмы «LWB Refractories» показало достаточно большое содержание в них оксида титана. Очевидно, бокситы, являющиеся сырьем для изготовления высокоглиноземистых муллитовых огнеупоров, содержат примеси рутила ( $\text{TiO}_2$ ). Результаты анализа нескольких огнеупоров приведены в табл. 1.

**Таблица 1** - Качественные характеристики огнеупорных сифонных шамотных и высокоглиноземистых изделий, использованных при разливке стали ШХ15СГ-В

| Наименование показателей             | Сифонные изделия шамотного состава<br>ГОСТ11586-69 | Опытные высокоглиноземистые сифонные изделия<br>фирмы «LWB Refractories» |                 |
|--------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Марка изделий                        | ШСП                                                | NORMA-72                                                                 | ЕХАКТА-72       |
| Химический состав, %:                |                                                    |                                                                          |                 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$              | 38...39                                            | 79,60                                                                    | 83,10           |
| $\text{SiO}_2$                       | не нормир.                                         | 15,50                                                                    | 11,50           |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$              | не нормир.                                         | 1,23                                                                     | 1,29            |
| $\text{TiO}_2$                       | не нормир.                                         | 2,46                                                                     | 2,89            |
| $\text{K}_2\text{O}$                 | не нормир.                                         | 0,27                                                                     | 0,21            |
| Плотность изделий, г/см <sup>3</sup> | 2,1...2,3                                          | 2,58                                                                     | 2,77            |
| Открытая пористость, %               | 15...26                                            | 23,90                                                                    | 20,50           |
| Механич. прочность, МПа              | не нормир.                                         | $70 \cdot 10^3$                                                          | $70 \cdot 10^3$ |

Как видно из результатов химического анализа, огнеупоры повышенного качества содержат добавки оксидов титана и железа.

**Постановка задачи.** Для создания огнеупорных материалов с высокими термомеханическими свойствами необходимо изучить условия синтеза материала на базе системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  при доступных температурах спекания (до 1500 °С) и обычных условиях формирования изделий. Материал должен сочетать прочностные качества муллита и термостойкость титалита.

**Основная часть исследований.** Ранее в работе [3] было показано, что в системе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  химических соединений нет. При изучении взаимодействия в данной системе установлено образование одного соединения, расплавляющегося конгруэнтно при тем-

пературе 1863 °С. Соединение (титанат алюминия) названо тиалитом и имеет состав  $Al_2TiO_5$  [3].

Изучению системы  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $SiO_2$  посвящены работы ряда авторов [4,5]. В высокоглиноземистой области диаграммы состояния данной системы наблюдается одна инвариантная точка, состав которой при температуре плавления 1710 °С: 52 %  $Al_2O_3$ ; 32 %  $TiO_2$ , 16 %  $SiO_2$ . Однако на основании рентгенографических исследований сделан вывод, что при этой температуре  $Ti^{+4}$  не входит в структуру муллита. Принципиальная возможность получения высокотемпературной муллито-тиалитовой керамики с низким температурным коэффициентом линейного расширения на основе системы  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $SiO_2$  при температурах синтеза 1420...1450 °С установлена авторами работ [6,7].

С использованием данных работ [8,9] нами проведен термодинамический расчет зависимости энергии Гиббса (табл. 2) реакции образования тиалита.



Зависимость энергии Гиббса выражается уравнением

$$\Delta G_T = -150,526 - 6,262 T + 10,667 T \cdot \ln T + 1,267 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,679 \cdot 10^5 T^{-1}. \quad (5)$$

Зависимость константы равновесия реакции образования тиалита от температуры, по нашим расчетам, выражается формулой:

$$K = 1,1718 T + 29,119. \quad (6)$$

Скорость реакции достаточно высока при температурах выше 1400 °С.

**Таблица 2** – Зависимость энергии Гиббса и константы равновесия реакции образования тиалита от температуры

| Температура,<br>$T$ , К | Энергия Гиббса,<br>$\Delta G$ , Дж/моль | Константа<br>равновесия, $K$ |
|-------------------------|-----------------------------------------|------------------------------|
| 298                     | -8625,741                               | 32,158                       |
| 400                     | -11320,662                              | 29,769                       |
| 500                     | -14291,355                              | 30,790                       |
| 600                     | -17372,557                              | 32,193                       |
| 700                     | -20529,772                              | 33,669                       |
| 800                     | -23742,520                              | 35,112                       |
| 900                     | -26997,322                              | 36,480                       |
| 1000                    | -30284,656                              | 37,760                       |
| 1100                    | -33597,431                              | 38,949                       |
| 1200                    | -36930,158                              | 40,047                       |
| 1300                    | -40278,456                              | 41,060                       |
| 1400                    | -43638,744                              | 41,992                       |
| 1500                    | -47008,037                              | 42,847                       |
| 1600                    | -50383,803                              | 43,631                       |
| 1700                    | -53763,872                              | 44,348                       |
| 1800                    | -57146,355                              | 45,002                       |

Нами проведен синтез огнеупорных материалов с повышенным содержанием оксида титана (10...25 %), в которых при высоких температурах образуется смесь муллита с тиалитом. Исходными компонентами синтеза являются муллит, рутил и каолин. Соотношения компонентов подобраны так, чтобы при спекании образовывалась система, содержащая муллит и тиалит согласно средней части тройной диаграммы  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $SiO_2$ .

Синтезированы несколько серий образцов различного состава при температуре спекания 1550 °С.

Состав проб, из которых получены огнеупры, наиболее отвечающие требованиям термоударостойкости, соответствует нижеприведенному соотношению компонентов:

– проба 2а – 22,08 %  $Al_2O_3$  + 27,92 %  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  + 50,0 % зерна (77,0 %  $Al_2O_3$  + 1,0 %  $Fe_2O_3$  в зерне + 22,0 %  $SiO_2$ );

– проба 3а – 11,0 %  $TiO_2$  + 25,04 %  $Al_2O_3$  + 13,96 %  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  + 50,0 % зерна (77,0 %  $Al_2O_3$  + 1,0 %  $Fe_2O_3$  в зерне + 22,0 %  $SiO_2$ );

– проба 4а – 17 %  $TiO_2$  + 26,52 %  $Al_2O_3$  + 6,8 %  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  + 50 % зерна (77,0 %  $Al_2O_3$  + 1,0 %  $Fe_2O_3$  в зерне + 22,0 %  $SiO_2$ );

– проба 5а – 5,5 %  $TiO_2$  + 23,56 %  $Al_2O_3$  + 20,94 %  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  + 50 % зерна (77,0 %  $Al_2O_3$  + 1,0 %  $Fe_2O_3$  в зерне + 22,0 %  $SiO_2$ ).

Титанат алюминия (тиалит) привлекает внимание в связи с низким значением коэффициента линейного термического расширения (КЛТР).

Коэффициент термоударостойкости выражается формулой

$$R = \frac{\sigma}{E \cdot \alpha}, \quad (7)$$

где  $\sigma$  – прочность,  $E$  – модуль упругости,  $\alpha$  – коэффициент линейного термического расширения.

Алюминаты имеют высокий коэффициент линейного термического расширения, который изменяется в пределах от  $10 \cdot 10^{-6}$  до  $14 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$  в зависимости от фазового состава. Модуль упругости муллита достаточно высокий ( $40 \cdot 10^3$  МПа)

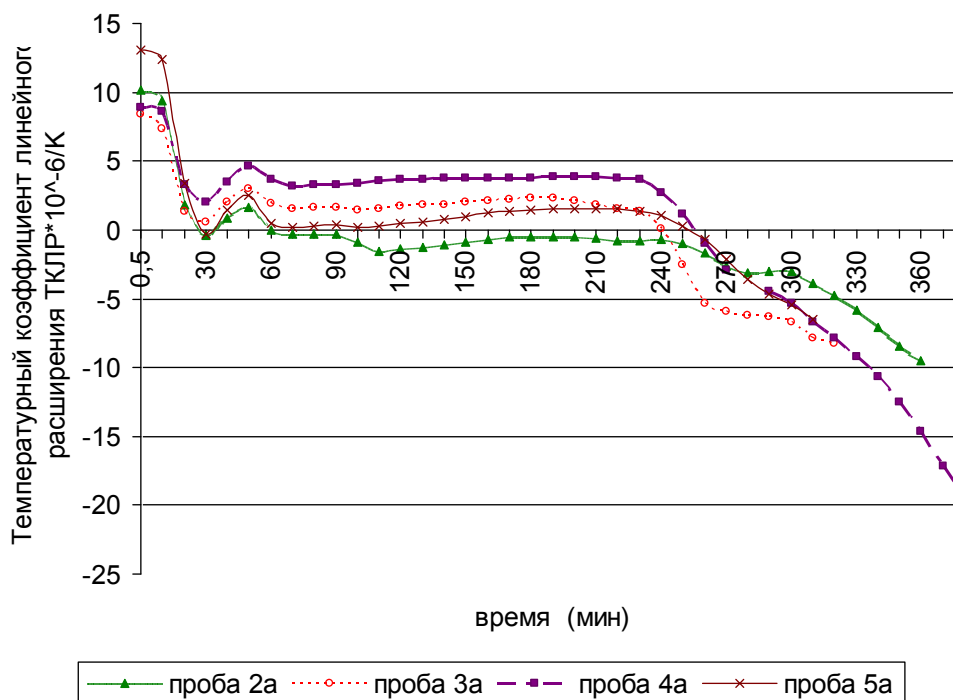
Коэффициенты линейного термического расширения тиалита вдоль кристаллографических осей характеризуются следующими значениями:  $\alpha_a = 11,8 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ ;  $\alpha_b = 19,4 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ ;  $\alpha_c = -2,6 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ ;  $\alpha_{сред} = 9,6 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$  [10]. Природа низкого значения коэффициента  $\alpha$  тиалита связана с особенностями строения кристаллической решетки типа псевдобрукита  $A_2BO_5$ . В состав элементарной ячейки псевдобрукита входят четыре формульные единицы. Ионы  $B$  имеют октаэдрическую координацию, координация ионов  $A$  может быть описана либо в виде сильно деформированного октаэдра, либо в форме искаженного тетраэдра [11]. Структура псевдобрукита предопределяет значительную анизотропию свойств, следовательно величина коэффициента линейного термического расширения тиалита сильно зависит от направления осей кристаллической решетки. В анизотропном кристалле титаната алюминия возникает сложная система внутренних напряжений, оказывающих влияние на термическое расширение. При нагреве поликристаллического порошка тиалита до температуры 1400 °С происходит спекание частиц. При охлаждении расплава формируется структура «цепей», состоящих из кристаллов, ориентированных так, что их оси становятся параллельными направлению «цепи». Единственным жестким соединением становится соединение через «цепи» в направлении оси  $c$ . Поэтому коэффициент линейного термического расширения тиалита не является средним значением коэффициентов вдоль различных кристаллографических осей ( $\alpha_a$   $\alpha_b$   $\alpha_c$ ), а определяется величиной  $\alpha_c = -2,6 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$  [10].

Таким образом, тиалит ( $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ ) обладает высокой термоударостойкости (1860 °С), которая связана с низким (отрицательным) значением коэффициента линейного термического расширения, но имеет невысокий модуль упругости ( $E = 23 \cdot 10^9$  МПа).

Результаты дилатометрических исследований образцов показывают, что тиалит образуется в процессе обжига заготовок, полученных обычным прессованием. Термичес-

кий коэффициент линейного расширения муллитового огнеупора имеет достаточно большую величину ( $\alpha_{\text{сред}} = 9,6 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ ).

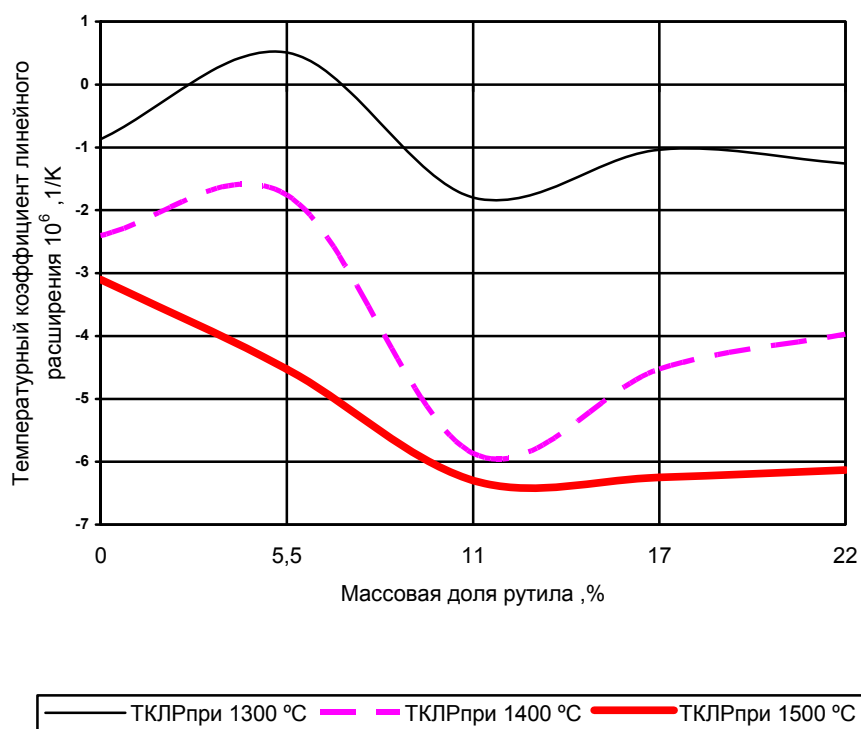
При образовании тиалита (в образцах с добавками рутила) коэффициент линейного термического расширения материала резко снижается до значений  $-2,5 \cdot 10^{-6} \dots -6,5 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$  (рис. 1). Образование тиалита происходит при температурах выше 1400 °С через 4 ч обжига, при этом наилучшую динамику наблюдали в пробе 3а, содержащей 11 % добавки рутила.



**Рисунок 1** – Кинетика спекания огнеупоров (по результатам дилатометрии)

В процессе образования тиалита происходит уплотнение материала и снижение открытой пористости. С увеличением содержания оксида титана в материале кажущаяся плотность (плотность пористого материала) увеличивается с  $2,06 \text{ г/см}^3$  для муллитового огнеупора до  $2,37 \text{ г/см}^3$  для огнеупора с содержанием 17 % оксида титана. Открытая пористость (объем открытых пор, заполняемых водой при кипячении, выраженный в процентах к общему объему материала) снижается с 24,9 % для муллитового огнеупора до 22,6 % для муллито-тиалитового огнеупорного материала. Такие значения открытой пористости свидетельствуют о высоких огнеупорных качествах полученного материала, что уменьшает вымывание компонентов огнеупора в расплав при разливке стали.

По результатам дилатометрии изучена кинетика спекания образцов, содержащих различное количество оксида титана. Как следует из рис. 2, оптимальным для повышения термостойкости огнеупорного материала является добавка в исходную смесь от 11 до 22 % рутила. Дальнейшее увеличение доли оксида титана не влияет на изменение коэффициента линейного термического расширения. Открытая пористость и кажущаяся плотность также изменяются незначительно. Термоударостойкость полученных огнеупорных материалов повышается более чем в 30 раз.



**Рисунок 2** – Зависимость коэффициента линейного термического расширения от температуры и количества рутила в формовочной смеси

Образцы полученных муллито-тиалитовых огнеупорных материалов подвергали рентгеноструктурному анализу и петрографическому исследованию. Результаты микрокристаллографических исследований, выполненных на растровом электронном микроскопе РЭМ-106И, зафиксировали муллито-тиалитовый состав огнеупора. Кристаллы тиа-литита обнаружены в глубинных и поверхностных слоях каркасных алюмосиликатных структур.

#### Выводы

1. Показана возможность повышения жаростойкости муллитового огнеупорного материала путем введения добавок рутила.
2. Определены оптимальные условия синтеза и состав муллито-тиалитового огнеупорного материала.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стрелов К. К. Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, П.С. Мамыкин. – М.: Металлургия, 1978. – 376 с.
2. Сальников А. С. Сравнительное исследование влияния шамотного и высокоглиноземистого (импортного) сифонных огнеупорных изделий на загрязненность заготовок и сортового проката сталей ШХ15СГ-В неметаллическими включениями / А. С. Сальников, И. М. Логозинский, М. И. Гасик // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2007. – № 5. – С. 27-36.
3. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. – Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с.
4. Бабушкин В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мchedlov-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
5. Горшков В. С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.

6. *Русаков А. А.* Кристаллическая структура и химическая формула оксититана  $Ti_3O_5$  (аносовита) / *А. А. Русаков, Г. С. Жданов* // ДАН СССР. – 1951. – Т. 77. – № 33. – С. 411-414.
7. *Бережной А. С.* Титанат алюминия как огнеупорный материал / *А. С. Бережной, Н. В. Гулько* // Сборник научных работ по химии и технологии силикатов. – М.: Наука, 1956. – 346 с.
8. Конструкционная термостойкая керамика на основе алюмотитаносиликатной системы / *Е. М. Дятлова, Н. М. Бобкова, В. Н. Самуйлова, Т. Н. Юркевич* // Стекло и керамика. – 1988. – № 8. – С.18-20.
9. *Галахов Ф. Я.* Изучение глиноземистой области тройных алюмосиликатных систем / *Ф. Я. Галахов* // Известия Академии Наук СССР. Отделение химических наук. – 1958. – № 5. – С. 529-535.
10. *Орданьян С. С.* Термостойкая керамика на основе систем муллит-кордиерит и муллит-сподумен / *С. С. Орданьян, А. М. Васильев, Е. К. Степанченко* // Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – № 11. – С. 24-27.
11. Высокотемпературные материалы с низким интегральным коэффициентом термического расширения / *С. А. Суворов, А. В. Русинов, В. Н. Фищев, Н. В. Алексеева* // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – № 2. – С. 11-17.

Стаття надійшла до редакції 25.02.2011 р.  
Рецензент, проф. С.О. Гаврилко