

**STUDY OF THE PROPERTIES OF ALUMINOSILICATE REFRACTORIES  
WITH THE ADDITION OF ZINC-CONTAINING COMPONENTS  
TO THEIR COMPOSITION***Ilya Evgenievich Brusnitsyn <sup>a</sup>, Kirill Gennadievich Zemlyanoy, Alina Ruslanovna Khafizova*

Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, 19 Mira str., 620002 Yekaterinburg, Russia

<sup>a</sup> Ilya.Brusnitsyn5@yandex.ru

---

**ABSTRACT**

The issue of increasing the heat resistance of refractory materials is considered relevant due to the constant complexity of production processes, smelting technologies, and metal processing. Heat resistance refers to the ability of refractory materials to withstand sharp temperature fluctuations during their operation without breaking down. Based on the practice of operating metallurgical units, approximately one-third of refractory materials fail due to insufficient heat resistance at temperatures far below their fire resistance. Two methods are often used to increase heat resistance. The first method is based on the formation of a special porous structure (microcracked), while the second is achieved by adding carbon or silicon carbide, thereby increasing the thermal conductivity of the refractory. In aluminosilicate refractories, the mullite phase is usually the second phase, which increases heat resistance; however, the mullite formation reaction always proceeds with the release of free silica and the formation of a thermodynamically unstable glass phase, which reduces the physical and chemical properties. This study examines the possibility of obtaining a heat-resistant structure based on mullite-corundum refractories with the addition of zinc oxide and zinc dihydrogen phosphate, which form spinel-like phases – zinc aluminate ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) and zinc silicate ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ). The conclusion is drawn regarding the possibility of developing formulations of aluminosilicate refractory mixtures with the addition of zinc containing components.

**KEYWORDS**

Aluminosilicate refractories; mullite; zinc aluminate; zinc silicate; heat resistance of refractories.

**ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ  
ОГНЕУПОРОВ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ В ИХ СОСТАВ  
ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ***Илья Евгеньевич Брусницын <sup>a</sup>, Кирилл Геннадьевич Земляной, Алина Руслановна Хафизова*

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Россия, 620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19

<sup>a</sup> Ilya.Brusnitsyn5@yandex.ru

## АННОТАЦИЯ

Вопрос повышения термостойкости огнеупоров считается актуальным, в виду постоянного усложнения процессов производства, технологий плавки и обработки металлов. Термостойкостью называют способность огнеупоров противостоять, не разрушаясь, резким колебаниям температур в течение их эксплуатации. Из практики эксплуатации металлургических агрегатов, примерно, треть огнеупоров разрушаются из-за недостаточной термостойкости при температурах гораздо ниже их огнеупорности. Для повышения термостойкости зачастую применяют 2 метода. Первый метод основан на образовании специальной пористой структуры (микротрещеноватой), второй – за счет введения добавок углерода или карбида кремния, тем самым увеличивая теплопроводность огнеупора. В алюмосиликатных огнеупорах обычно фаза муллита является второй фазой, которая увеличивает термостойкость, однако реакция муллитобразования всегда протекает с выделением свободного кремнезема и образованием термодинамически неустойчивой стеклофазы, которая понижает физико-химические свойства. В данной работе исследуется возможность получения термостойкой структуры на основе муллитокорундовых огнеупоров с добавлением в них оксида и дигидрофосфата цинка, которые образуют шпинелеподобные фазы – алюминат цинка ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) и силикат цинка ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ). В заключение сделан вывод о возможности разработки составов шихты алюмосиликатных огнеупоров с добавками цинксодержащих компонентов.

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Алюмосиликатные огнеупоры; муллит; алюминат цинка; силикат цинка; термостойкость огнеупоров.

## Введение

Огнеупоры алюмосиликатного состава представляют самую значительную группу огнеупорных материалов и широко применяются в различных отраслях промышленности [1–3]. Условия службы таких огнеупоров постоянно усложняются из-за усложнения металлургического производства, технологий плавки [4, 5]. В связи с этим увеличиваются требования к футеровке по одним из главных свойств – термостойкость, шлако- и металлоустойчивость [6–8]. Материалы на основе  $\text{MgO}$  позволяют достичь нужных свойств, однако температура образования благородной шпинели достаточно высокая, что увеличивает энергозатраты на производство [9–11]. Имея такую же валентность, что и  $\text{Mg}^{2+}$ , цинк представляется многообещающей альтернативой, поскольку образования алюмоцинковой шпинели – ганита происходит при температуре значительно ниже ( $1100^\circ\text{C}$ ), чем алюмомagneзиальной шпинели [12]. Ганит является нормальной шпинелью (пространственная группа  $\text{Fd}3\text{m}$ ),  $\text{Al}^{3+}$  находится в октаэдрической позиции, а  $\text{Zn}^{2+}$  в тетраэдрической. Огнеупорность составляет  $1958^\circ\text{C}$ , коэффициент линейного расширения в диапазоне  $70\text{--}1600^\circ\text{C}$  равен  $10,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Теплопроводность выше чем у  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и составляет  $20\text{--}25 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ , что способствует быстрому отводу тепла и повышению термостойкости.  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  характеризуется высокой химической инертностью и термической стабильностью [13–18]. Эти свойства позволяют использовать ганит в агрессивных средах, например, в сталеплавильных конверторах, ковшах, где присутствуют высокоосновные шлаки (с высоким содержанием извести и низким содержанием кремнезема) [19].

## 1. Материалы и методы исследования

В работе использовались заполнитель огнеупорный рециклинговый высокоглиноземистый по ГОСТ 23037-2022; глина огнеупорная марки НУ-2 ТУ 5751-032-59284560-

2006; реактивный глинозем марки LISAL™ 22RABL; оксид цинка технический по ГОСТ 202-84; цинк фосфорнокислый однозамещенный ГОСТ 16992-78.

Водопоглощение, кажущуюся плотность и открытую пористость образцов определяли по ГОСТ 2409-2014. Предел прочности при сжатии определяли по ГОСТ 4071.1-2021.

Термостойкость зернистых материалов определяли по методике, описанной в статье [20]. Сущность метода заключается в термостатировании навески материала монофракции, в течение фиксированного времени, резкого охлаждения под проточной водой и определении потери массы материала исходной фракции вследствие термонагрузений. Навеску 100 грамм зерен фракции 3–2 мм, засыпали в термостойкий тигель. Тигель помещали в печь, предварительно разогретую до 1000 °С и выдерживали пробу 15 минут. По истечении времени, тигель быстро извлекали из печи, пробу высыпали в емкость с проточной водой и охлаждали в течение 3 минут. Повторяли цикл «нагрев – охлаждение» 7 раз для обеспечения минимальной погрешности измерений. После 7 термосмен пробу высушивали и просеивали на сите 0,5 мм. Остаток на сите взвешивали и определяли потерю массы исходной монофракции.

Исследование термостойкости образцов проводили по методике ГОСТ 7875.2-2018. Поскольку все образцы показали высокую термостойкость (более 50 термосмен), то сравнивали потерю прочности образцов до и после испытаний на термостойкость.

Фазовый состав определяли на дифрактометре с вращающимся анодом MiniFlex 600 (Cu K $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1,541862$  Å, интервал съемки 3,00–90,00 град, шаг сканирования 0,02 град) с программами управления и сбора данных MiniFlex Guidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JCPDS, полуколичественную оценку содержания фаз – с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio) по методу Чанга (Chung) [21].

#### *Подготовка образцов.*

Для оценки возможности получения алюмосиликатных огнеупоров с добавлением цинксодержащих добавок были разработаны следующие составы масс, представленные в табл. 1. В качестве образца сравнения был взят состав № 1, который соответствует стандартному изделию МЛС-62, выпускаемый на Сухоложском огнеупорном заводе.

**Таблица 1.** Составы масс

**Table 1.** Mass compositions

| Название компонента /<br>Component name                             | Содержание, в мас.%, в составе № /<br>Content, in wt.%, in composition No. |    |    |    |    |    |    |    |    |
|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|
|                                                                     | 1                                                                          | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
| Глина НУ-2 /<br>Clay NU-2                                           | 25                                                                         | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| Лом БЛ /<br>Scrap BL                                                | 48                                                                         | 48 | 48 | 48 | 48 | 48 | 48 | 48 | 48 |
| Реактивный глинозем<br>/<br>Reactive alumina                        | 27                                                                         | 24 | 22 | 17 | 12 | 24 | 22 | 17 | 12 |
| ZnO                                                                 |                                                                            | 3  | 5  | 10 | 15 |    |    |    |    |
| Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O |                                                                            |    |    |    |    | 3  | 5  | 10 | 15 |

Образцы прессовали при давлении 100 МПа, в качестве связующего использовали укрепляющий раствор (глиняный шликер + раствор лигносульфоната) в количестве 7%, плотностью 1,20 г/см<sup>3</sup>. Обжиг производили при температуре 1400 °С с выдержкой 2 часа. Свойства образцов представлены в табл. 2.

## 2. Результаты и их обсуждение

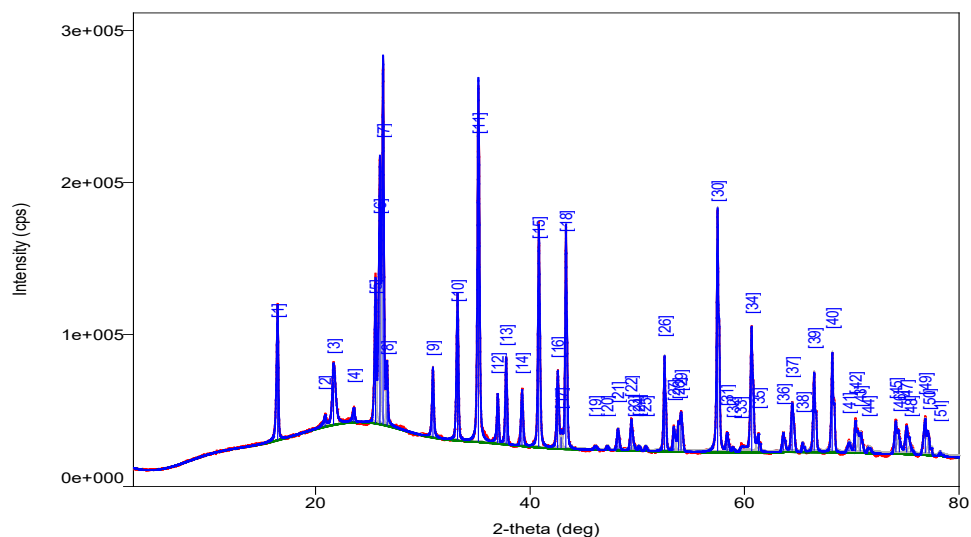
Состав номер 5 с добавлением 15% оксида цинка показывает значительно меньшую открытую пористость – 15,4% и высокую кажущуюся плотность – 2,38 г/см<sup>3</sup>. По механическим свойствам его можно сравнить

с составом номер 1, однако термостойкость ниже, чем у образца сравнения (102 теплосмены у состава номер 1 и 55 теплосмен у состава номер 5), а также рост после обжига 0,5%, это связано с образованием гани-та. Составы номер 8 и 9 с добавлением 10 и 15 % дигидрофосфата, соответственно, после обжига практически перешли в расплав, это видно по показателям открытой пористости и изменениям линейных размеров, из этого следует, что шпинель в этих массах не образовалась. Для подтверждения этих рассуждений, мы провели рентгенофазовый анализ, который представлен на рис. 1.

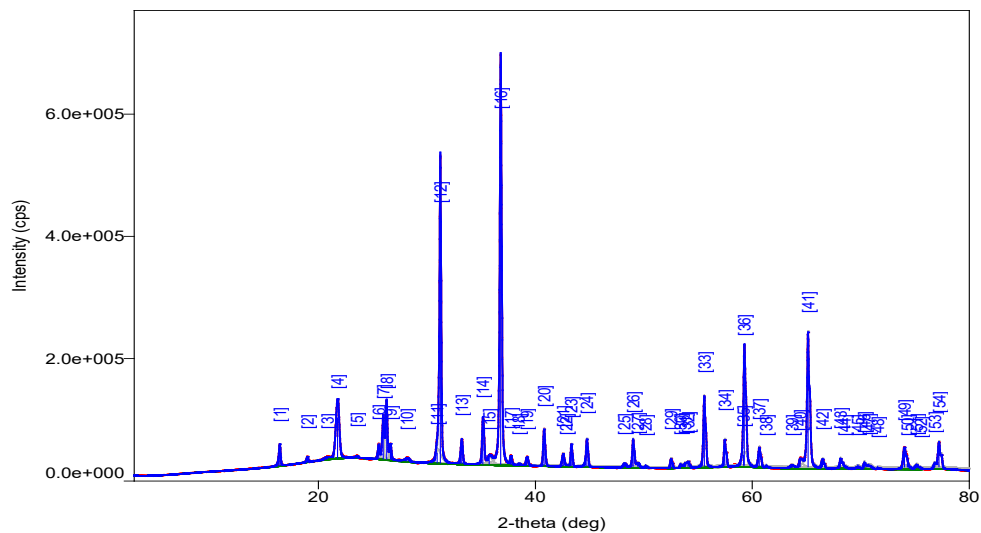
**Таблица 2.** Свойства образцов после обжига на 1400 °С

**Table 2.** Properties of samples after firing at 1400 °C

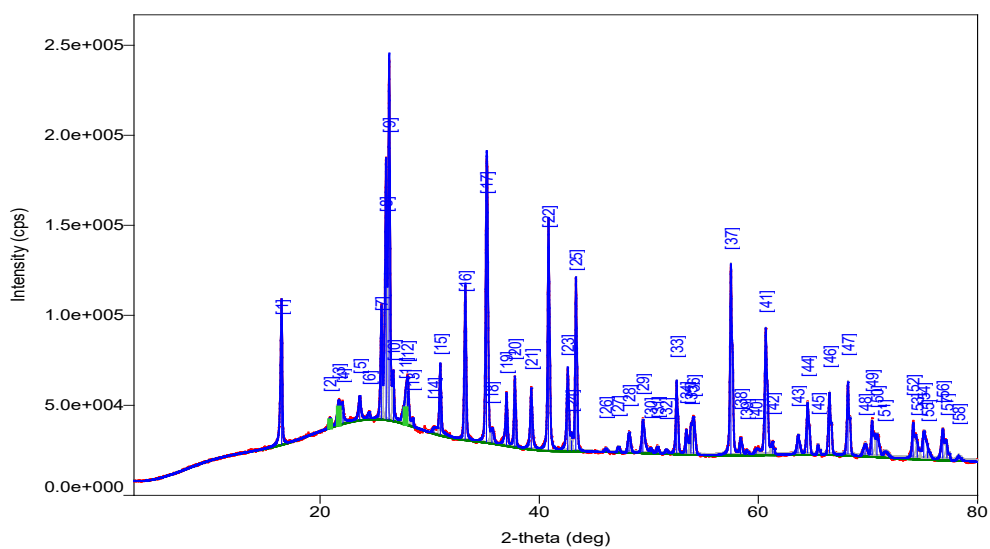
| Номер состава /<br>Composition number                                                                                     | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| T, °C                                                                                                                     | 1400 |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Открытая пористость, % /<br>Open porosity %                                                                               | 20,2 | 20,6 | 21,3 | 22,8 | 15,4 | 19   | 18,9 | 4,4  | 2,2  |
| Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup> /<br>Apparent density, g/cm <sup>3</sup>                                           | 2,34 | 2,34 | 2,32 | 2,3  | 2,38 | 2,34 | 2,34 | 2,39 | 2,34 |
| Изменение линейных<br>размеров, % /<br>Change in linear dimensions, %                                                     | 0    | 0,2  | –0,6 | –0,5 | –0,5 | 1,1  | 1,6  | 2,8  | 6,1  |
| Предел прочности<br>при сжатии, МПа /<br>Compressive strength, MPa                                                        | 35,3 | 32,4 | 28,4 | 5,6  | 37,7 | 37,3 | 29,4 | 80,4 | 49   |
| Термостойкость 950 °С – вода,<br>количество теплосмен /<br>Heat resistance<br>950 °С – water, number<br>of thermal cycles | 102  | 102  | 102  | 102  | 55   | 102  | 66   | 5    | 11   |
| Остаточная прочность после<br>термоциклирования, % /<br>Residual strength<br>after thermal cycling, %                     | 80,6 | 89,4 | 93,1 | 96,2 | –    | 68,4 | –    | –    | –    |



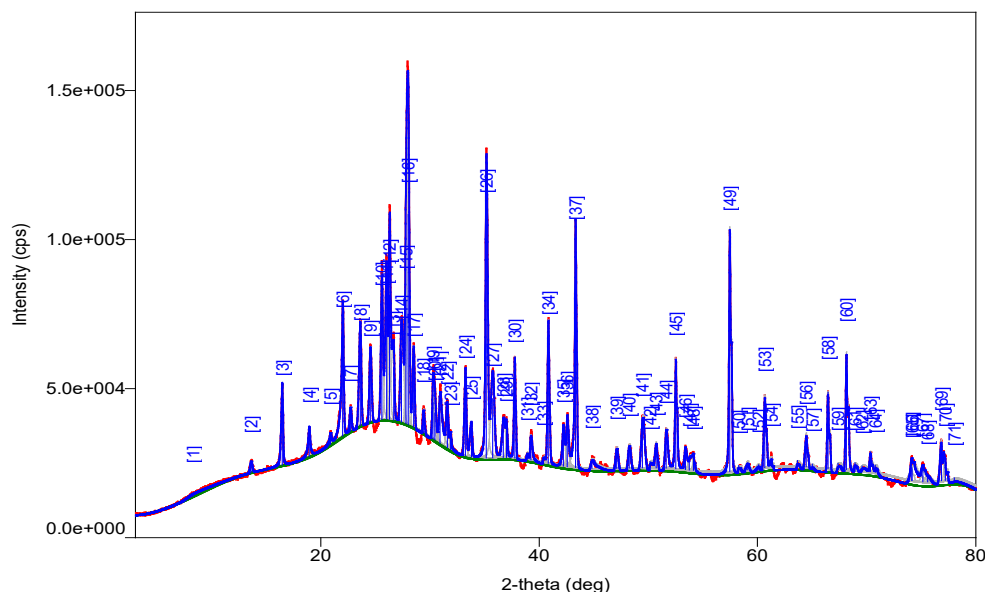
a



b



c



2

**Рис. 1.** Рентгенограммы исследуемых образцов после обжига на 1400 °С:  
*а – состав номер 1; б – состав номер 5; в – состав номер 7; г – состав номер 9*

**Fig. 1.** X-ray diffraction patterns of the test samples after firing at 1400 °С:  
*a – composition number 1; б – composition number 5; в – composition number 7; г – composition number 9*

По рис. 1, б видно, что добавление оксида цинка в состав алюмосиликатных огнеупоров приводит к образованию шпинели – ганита и силиката цинка – виллемита, и уменьшает количество стеклофазы по сравнению с составом номер 1 без использования цинксодержащих добавок. Сокращение содержания стеклофазы в структуре огнеупора позволяет улучшить механические свойства огнеупора, а также химическую стойкость и шлакостойкость.

### Выводы

В рамках данной работы были разработаны составы масс алюмосиликатных огнеупоров с добавлением оксида и дигидрофосфата цинка. Установлено, что при добавлении 15% ZnO образуется шпинельная фаза – ганит и сокращается содержание стеклофазы, улучшая физико-механические свойства. При добавлении 10 и 15 % дигидрофосфата цинка во время обжига при температуре 1400 °С образцы практически переходят в расплав.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kashcheev I. D., Strellov K. K., Mamykin P. S. Chemical technology of refractories // М.: Internet Engineering, 752(2007) (in Russian) [Кашеев И. Д., Стрелов К. К., Мамыкин П. С. Химическая технология огнеупоров // М. : Интермет Инжиниринг, 752(2007)].
2. Perepelitsyn V. A., Zemlyanoy K. G. Theoretical aspects of wear resistance of refractories // New refractories, 5, 21-22(2022) (in Russian) [Перепелицын В. А., Земляной К. Г. Теоретические аспекты износостойкости огнеупоров // Новые огнеупоры, 5, 21-22(2022)].
3. Hasselman, D. P. H. Elastic energy at fracture and surface energy as design criteria for thermal shock // Journal of the American Ceramic Society, 46, 535-540(1963)
4. Xu X. H., Tian, C., Sheng S. L. [et al.]. Characterization of thermal-shock cracks in ceramic bars // Science China Physics, Mechanics and Astronomy, 57, 2205-2208(2014).
5. Papsík R., Sevecek O., Schlacher J., Bermejo R. Prediction of thermal shock induced cracking in multi-material ceramics using a stress-energy criterion // Engineering Fracture Mechanics, 303, 110121(2024).
6. Cameron W. E. Compositions and cell dimensions in mullite // American Ceramic Society Bulletin, 56, 1003-1011(1977).

7. Winter J. K., Ghose S. Thermal expansion and hightemperature crystal chemistry of the  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs // *American Mineralogist*, 74, 573-586(1979).
8. Kriven W. M., Pask J. A. Solid-Solution range and microstructure of melt grown mullite // *Journal of the American Ceramic Society*, 66, 649-654(1983).
9. Aksel C. The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite refractory materials // *Ceramics International*, 29(2), 183-188(2003).
10. Dingqiao Guo, Xiangcheng Li, Pingan Chen, Boquan Zhu, BinXiang Fang Microstructure evolution and its effect on thermo-mechanical properties of low-carbon  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C refractories // *Ceramics International*, 42, 19071-19078(2016).
11. Amélie Bigeard, Pierrick Vespa, Paul Leplay, Camille Mesnager, Olivier Citti, Didier Bouvard, David Jauffres Thermomechanical behavior of an alumina-mullite-zirconia refractory ceramic: sintering and thermally induced damage // *Journal of the European Ceramic Society*, 44, 1256-1266(2024).
12. O.H. Borges, J.A.P. Sardelli, C. Pagliosa Neto, A.P. da Luz, V.C. Pandolfelli. ZnO and MgO as inducers of spinel-like phase formation on alumina-based castables // *Journal of the European Ceramic Society*, 42, 7335-7342(2022). Doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2022.08.030.
13. Yuqi Guo, Ning Liao, Guoping He, Tianbin Zhu, Shengli Jin, Yawei Li Atmosphere-dependent in-situ ceramic whisker formation and performance enhancement in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C refractories // *Journal of the European Ceramic Society*, 46, 1117824(2026).
14. Bunting E. N. Phase equilibria in the system  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZnO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 8, 279-288(1931).
15. Abhishek Sharma and Dami Kim and Sang-Im Yoo Subsolidus phase diagram in the  $\text{GeO}_2$ - $\text{ZnO}$ - $\text{SnO}_2$  system at 1100 °C in air // *Ceramics International*, 44, 9848-9853(2018).
16. Branson D.L. Kinetics and mechanism of the reaction between zinc oxide and aluminum oxide // *Journal of the American Ceramic Society*, 48, 591-595(1965).
17. Davar F., Salavati-Niasari M. Synthesis and characterization of spinel-type zinc aluminate nanoparticles by a modified sol-gel method using new precursor // *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 2487-2492(2011).
18. Valenzuela M.A., Jacobs J.-P., Bosh P., Reijne S., Zapata B., Brongersma H.H. The influence of the preparation method on the surface structure of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  // *Applied Catalysis A: General*, 148, 315-324(1997).
19. Somnath Mandal, James G. Hemrick, Manoj K. Mahapatra. Zinc aluminate ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) refractory aggregates: Dilatometric sintering studies and thermal expansion coefficient // *Journal of the European Ceramic Society*, 42, 6244-6254(2022). Doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.058.
20. Перепелицын В. А., Кормина И. В., Карпец Л. А., Зубов А. С. Термостойкость плавного корунда // *Новые огнеупоры*. – 2004. – № 1. – С. 39-42.
21. C. R. Hubbard, E. H. Evans, D. K. Smith. The reference intensity ratio,  $I/I_0$ , for computer simulated powder patterns // *Journal of Applied Crystallography*, 9, 169-174(1976). DOI: 10.1107/S0021889876010807.