

*Д-р техн. наук В. В. Примаченко,  
канд. техн. наук В. В. Мартыненко,  
канд. техн. наук Л. А. Бабкина, канд. техн. наук Л. Н. Солошенко,  
Л. М. Щербак, Т. Г. Тишина  
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,  
г. Харьков, Украина)*

## **Зависимость шлакоустойчивости образцов из сухой корундовой смеси от вида добавки гексаалюмината кальция**

### **Введение**

В мировой практике широкое распространение получило выполнение сухих (без использования увлажнителя) футеровок тигельных индукционных печей из зернистой сухой корундовой массы набивкой или виброформованием [1—5].

В ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» также разработана и изготавливается на собственном опытном производстве в соответствии с требованиями ТУ У 26.2-00190503-353:2011 высокоогнеупорная корундовая смесь марки СК, которая успешно используется для футеровки тигельных индукционных печей для выплавки инструментальной, быстрорежущей и нержавеющей марок стали [6].

Постоянное повышение требований к стойкости огнеупорной футеровки агрегатов обуславливает необходимость совершенствования технологии изготовления существующих видов сухих смесей с целью улучшения их качества, в первую очередь повышения их шлакоустойчивости, и создания новых видов продукции [7].

По данным работы [8], для этих целей является эффективным использование в составе смеси гексаалюмината кальция ( $Ca_6$ ), характеризующегося стабильностью в восстановительной атмосфере (например, в CO), химической устойчивостью в щелочной среде, а также низкими растворимостью в железосодержащем шлаке и смачиваемостью расплавленными металлами и шлаками. Такое сочетание свойств делает гексаалюминат кальция очень перспективным для использования в качестве сырьевого материала в технологии огнеупоров для черной металлургии, цементной и алюминиевой промышленности.

В этой связи представляло интерес исследование влияния вида добавки гексаалюмината кальция (спеченный, плавленный) на шлакоустойчивость образцов из сухой корундовой смеси марки СК, предназначенной для футеровки индукционных тигельных печей.

В настоящей статье изложены результаты этих исследований.

### Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали следующие сырьевые материалы, изготовленные в нашем институте: плавленный корунд фракции 3—0 мм; плавленный гексаалюминат кальция фракций менее 0,5 мм и менее 0,063 мм (его применяли в виде усредненного материала со всего блока) и спеченный гексаалюминат кальция фракций менее 0,5 мм и менее 0,063 мм. Кроме того, использовали кислый шлак, образующийся при выплавке нержавеющей стали в печах ООО «Завод прецизионных сплавов и металлов», и водный 12 % раствор декстрина.

Химический состав основных исходных материалов приведен в табл. 1, фазовый состав гексаалюмината кальция — в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 1

Химический состав основных исходных материалов

Наименование материала	Содержание оксидов, мас. %									
	$\Delta m_{\text{прк}}$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
Электроплавленный корунд	—	99,60	0,08	0,04	—	—	—	—	0,24	—
Плавленный гексаалюминат кальция	0,29	88,00	0,70	0,11	10,60	—	—	—	≤0,10	—
Спеченный гексаалюминат кальция	0,04	91,60	0,24	0,15	7,60	0,37	—	—	—	—
Шлак	—	11,30	39,30	6,30	15,40	4,46	1,00	9,80	10,88	1,56

Для проведения исследований приняли 5 шихт (табл. 3): 1 — базовая чисто корундовая шихта, которая по химическому и зерновому составам соответствует смеси марки СК без добавки СА<sub>6</sub>; 2 и 3 — чисто гексаалюминаткальциевые шихты из плавленного и спеченного СА<sub>6</sub> соответственно; 4 и 5 — шихты с 20 мас. % плавленного и спеченного СА<sub>6</sub> соответственно. Приготовленные сухие смеси перед прессованием из них образцов увлажняли

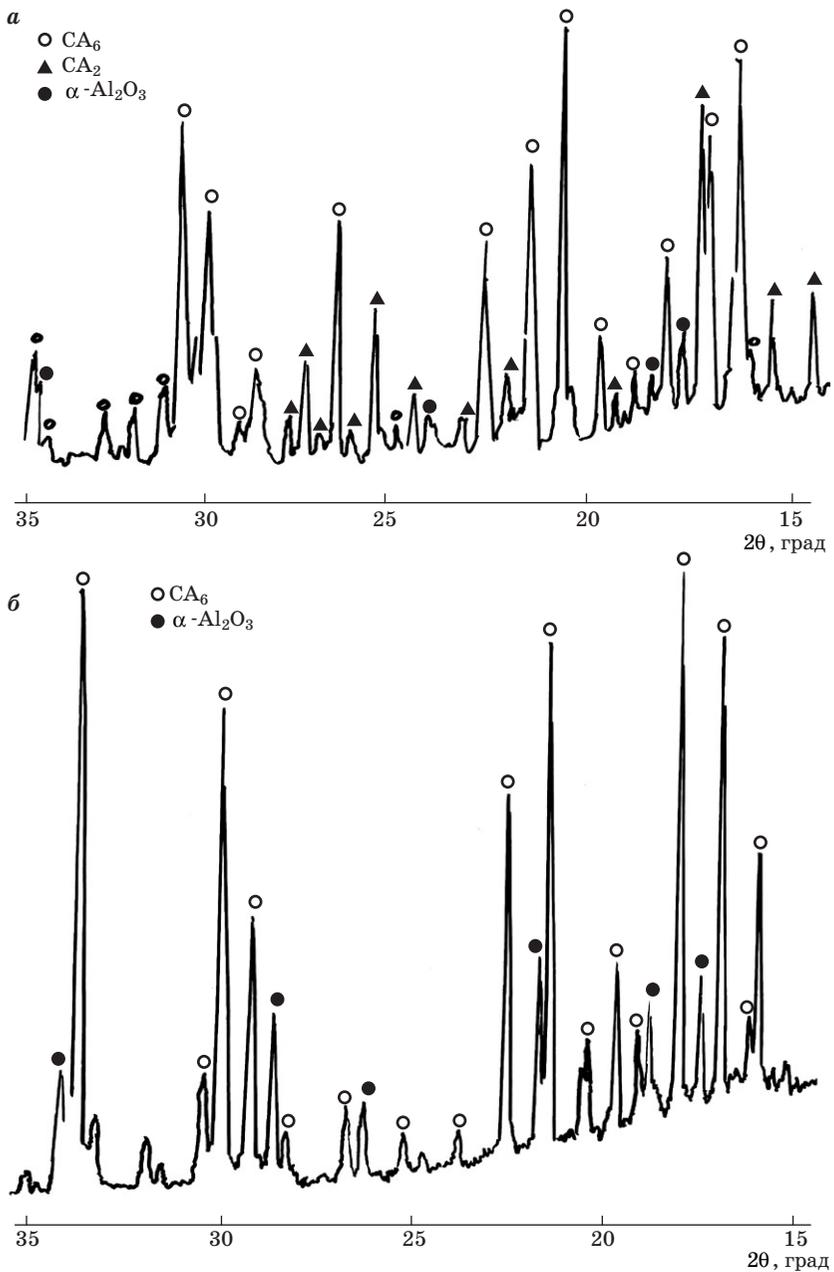


Рис. 1. Рентгенограмма гексаалюмината кальция: а — плавленый; б — спеченный

12 % -ным водным раствором декстрина (для придания смесям необходимых формовочных свойств).

Таблица 2

Фазовый состав гексаалюмината кальция

Наименование материала	Содержание фаз*, об. %		
	гексаалюминат кальция (CA <sub>6</sub> )	диалюминат кальция (CA <sub>2</sub> )	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Плавленный гексаалюминат кальция	$\frac{78-83}{81-85}$	$\frac{12-15}{13-17}$	$\frac{5-6}{3-4}$
Спеченный гексаалюминат кальция	$\frac{95-97}{96-98}$	нет нет	$\frac{3-5}{2-4}$

\* В числителе — по данным петрографического анализа, в знаменателе — по данным рентгенофазового анализа.

Таблица 3

Составы шихт для изготовления образцов

Компоненты шихты, мас. %	Составы шихт				
	1	2	3	4	5
Плавленный корунд фракции 3—0 мм	+	—	—	+	+
Плавленный гексаалюминат кальция: фракции менее 0,5 мм	—	—	—	20	—
фракции менее 0,063 мм	—	100	—	—	—
Спеченный гексаалюминат кальция: фракции менее 0,5 мм	—	—	—	—	20
фракции менее 0,063 мм	—	—	100	—	—
Водный раствор декстрина (сверх 100 %)	+	+	+	+	+

Лабораторные образцы (цилиндры диаметром 36 и высотой 36 мм, кубы 40 × 40 × 40 мм) изготавливали методом прессования: из шихт 1, 4, 5 — при удельном давлении 50 Н/мм<sup>2</sup>, из шихт 2, 3 — 15 Н/мм<sup>2</sup>. Часть образцов-кубов прессовали с отверстием диаметром 15 и глубиной 20 мм для определения шлакоустойчивости. Образцы выдерживали на воздухе в течение суток, сушили при (110 ± 10) °С (2 ч). Образцы с отверстиями предварительно обжигали в лабораторной муфельной печи при температуре 1000 °С (это соответствует условиям службы индукционных тигельных печей перед введением их в эксплуатацию). В отверстия обожженных при 1000 °С образцов-кубов засыпали отдозированное количество шлака. Затем все образцы (цилиндры, кубы и кубы со шлаком) обжигали в промышленной печи опытного производства нашего института при 1580 °С с выдержкой 8 ч.

Химический состав материалов определяли по ГОСТ 2642.0—86. Предел прочности при сжатии обожженных образцов определяли по ГОСТ 4071.1—94; открытую пористость и кажущуюся плотность — по ГОСТ 2409—95; изменение линейных размеров в обжиге (рост или усадку) — путем замера образцов до и после обжига.

Фазовый состав гексаалюмината кальция определяли петрографическим методом в проходящем поляризованном свете в иммерсионных препаратах на микроскопе МИН-8, а также на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 — при диапазоне углов сканирования  $2\theta = 6 \div 100^\circ$ <sup>1</sup>.

Шлакоустойчивость образцов оценивали по площади их разъедания и площади пропитки.

## Результаты и их обсуждение

Свойства образцов приведены в табл. 4, их внешний вид после определения шлакоустойчивости — на рис. 2.

Таблица 4

Свойства обожженных при 1580 °С образцов

Наименование свойств	Показатели для состава №				
	1	2	3	4	5
Открытая пористость, %	25,10	39,4	39,4	29,80	29,10
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	2,97	2,17	2,32	2,75	2,79
Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup>	14,00	29,0	37,00	6,00	10,60
Изменение линейных размеров, % : (+) рост, (-) усадка	-0,29	-2,15	-3,36	+0,67	-0,58
Шлакоустойчивость:					
площадь разъедания, мм <sup>2</sup>	нет	нет	нет	нет	нет
площадь пропитки, мм <sup>2</sup>	865	208	221	457	699

Из табл. 4 и рис. 2 видно, что все исследуемые образцы не имеют разъедания (в опробованных условиях) использованным в экспериментах кислым шлаком. Однако все образцы пропитались шлаком. Самую большую площадь пропитки имеют чисто корундовые образцы из шихты 1 (865 мм<sup>2</sup>), хотя они же имеют самую низкую открытую пористость (25,1 %). Самую меньшую площадь пропитки имеют чисто гексаалюминаткальциевые образцы из шихт 2 и 3 (208 мм<sup>2</sup> из плавленного СА<sub>6</sub> и 221 мм<sup>2</sup> из спе-

<sup>1</sup> Рентгенофазовый анализ выполнен к. т. н. В. В. Варгановым.

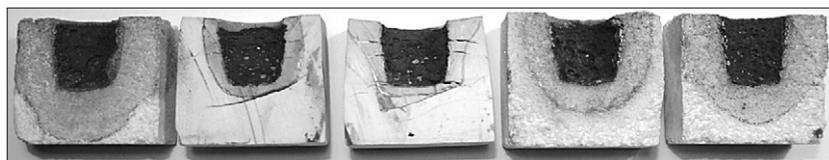


Рис. 2. Внешний вид образцов после определения их шлакоустойчивости:

1 — 100 % корунда (шихта 1); 2 — 100 % плавленного  $CA_6$  (шихта 2); 3 — 100 % спеченного  $CA_6$  (шихта 3); 4 — с добавкой 20 мас. % плавленного  $CA_6$  (шихта 4); 5 — с добавкой 20 мас. % спеченного  $CA_6$  (шихта 5)

ченного  $CA_6$ ), хотя они же имеют самую высокую открытую пористость (39,4 %). Площади пропитки образцов с добавкой 20 % гексаалюмината кальция из шихт 4 и 5 занимают промежуточное значение (457 мм<sup>2</sup> из плавленного  $CA_6$  и 699 мм<sup>2</sup> из спеченного  $CA_6$ ).

Повышение шлакоустойчивости образцов из шихты 4 (с плавленным  $CA_6$ ) по сравнению с образцами из шихты 5 (со спеченным  $CA_6$ ) можно объяснить тем, что содержащийся в использованном в настоящих исследованиях гексаалюминате кальция диалюминат кальция (12—15 % — табл. 2) вступает в реакцию при обжиге с содержащимся в шихте тонкодисперсным плавленным корундом с образованием дополнительного количества гексаалюмината кальция. Эта реакция протекает, как известно [9], с увеличением объема. Протекание указанной реакции подтверждается тем, что образцы из шихты 4 (с плавленным  $CA_6$ ) имеют в обжиге линейный рост (+0,67 %) в отличие от линейной усадки образцов из шихты 5 (−0,58 %) со спеченным  $CA_6$ , в котором  $CA_2$  не содержится (табл. 2).

Кроме того, по данным петрографического анализа, содержание в образцах из шихты 4 диалюмината кальция после их обжига уменьшается (с ~3 до ~1 %), а гексаалюмината кальция увеличивается (с ~16 до ~23 %). В пропитанной шлаком образца из шихты 4 содержание  $CA_6$  сохраняется в достаточно большом количестве (7—12 %). Незначительный рост массы СК в службе будет обеспечивать уплотнение рабочего слоя футеровки и, за счет этого, повышение ее стойкости.

## Заключение

Исследована зависимость шлакоустойчивости образцов из сухой корундовой смеси марки СК от вида добавки гексаалюмината кальция (плавленый или спеченный).

Установлено, что введение в состав указанной смеси добавки как плавленного, так и спеченного гексаалюмината кальция в опробованном количестве (20 мас. %) обеспечивает повышение устойчивости образцов к шлаку с основностью 0,39. Показано также, что именно в сухую корундовую смесь гексаалюминат кальция должен вводиться в шихту в комбинации с диалюминатом кальция, причем содержание  $Ca_2$  в смеси должно быть таким ( $\sim 3\%$ ), которое обеспечит за счет образования дополнительного количества  $Ca_6$  некоторый рост, а следовательно, и уплотнение рабочего слоя футеровки, что будет способствовать повышению ее стойкости.

Полученные результаты использованы для совершенствования технологии сухой корундовой смеси марки СК.

### Библиографический список

1. Корундовые массы для футеровки печей чугуноплавильного производства / В. И. Сизов, В. Н. Тонков, Л. Я. Копейкина [и др.] // Огнеупоры и техн. керамика. — 2001. — № 9. — С. 51—53.

2. Огнеупоры для печей литейного производства / Е. Е. Грищенко, Л. Я. Копейкина, В. П. Ененко [и др.] // Новые огнеупоры. — 2002. — № 1. — С. 49—59.

3. Тепловая защита индукционных тигельных печей / А. Ю. Петров, В. И. Лузгин, В. К. Лялин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2003. — № 6. — С. 12—15.

4. Гусев М. Р. Новая технология изготовления футеровки из сухих масс с помощью электрической вибрационной системы ALLIED MINERAL PRODUCTS / М. Р. Гусев // Новые огнеупоры. — 2004. — № 9. — С. 12—13.

5. Огнеупоры для футеровки агрегатов цветной металлургии / В. И. Сизов, А. М. Гороховский, Л. А. Карпец [и др.] // Огнеупоры и техн. керамика. — 2008. — № 8. — С. 31—40.

6. Высокоогнеупорная смесь для футеровки тиглей индукционных печей при выплавке стали высокотемпературного сортамента / Л. А. Бабкина, Л. Н. Солощенко, Л. М. Щербак [и др.] // Огнеупоры и техн. керамика. — 1997. — № 9. — С. 31—32.

7. Новые и усовершенствованные виды неформованных огнеупоров, разработанные в ОАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» / [Л. А. Бабкина, Л. Н. Солощенко, И. В. Хончик, В. И. Дрозд] // Вестник НТУ «ХПИ» — Х., 2004. — № 32. — С. 116—122.

8. Бюхель Г. Бонит — новый сырьевой материал, предлагающий новые возможности в производстве огнеупоров / Г. Бюхель, А. Бур, Д. Гириш [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 7. — С. 66—73.

9. Репенко К. Н. Синтез алюминатов кальция / К. Н. Репенко // Сб. науч. тр. УНИИО. — М. : Металлургия, 1963. — Вып. 7 (LIV). — С. 318—329.

Рецензент к. т. н. Костырко И. Ю.