

*Канд. техн. наук С. В. Чаплянко, Т. Г. Тишина, Л. В. Грицюк,  
Л. П. Ткаченко, А. П. Киселёва  
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,  
г. Харьков, Украина)*

## **Исследования муллитокорундового горелочного камня после службы в стекловаренной печи**

### **Введение**

В ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» для различных зон футеровки стекловаренной печи разработаны и изготавливаются муллитовые, муллитокорундовые и муллитокорундоцирконовые огнеупоры [1—7]. Использование этих огнеупоров позволяет сократить межремонтные простои, увеличить продуктивность работы и обеспечить длительный срок службы печи. В частности, муллитокорундовые сложнофасонные вибролитые огнеупоры характеризуются высокой термостойкостью и равномерностью физико-механических свойств по объему изделия [7; 8]. Их применяют для фидеров стеклоформирующих машин (плунжеры, бушинги, чаши, очко, горелочные камни, крышки и др.), линий прокатки листового стекла (линейки-лотки, ограничители и др.), линий по протяжке стеклянной трубки для мундштучной камеры (шиберы, плиты перекрытия, брусья поддержки и упора лотка, горелочные камни), для перекрытия фидера и форкамер (плиты), для перелива стекла (трубы, горелочные камни) [1—4; 6; 7].

Настоящая статья посвящена исследованию вибролитого термостойкого муллитокорундового горелочного камня после службы в футеровке стекловаренной печи.

### **Экспериментальная часть**

В ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» были изготовлены и переданы на испытания на одно из стекольных предприятий Украины, специализирующихся на выпуске высококачественной стеклянной тары, вибролитые термостойкие муллитокорундовые горелочные камни, изготовленные с ис-

пользованием зернистых плавленных корунда и муллита, а также дисперсного глинозема  $\alpha$ -формы. Их свойства приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства вибролитых муллитокорундовых камней до службы

Наименование свойств	Значение показателя
Массовая доля, % : $\text{SiO}_2$	6,53
$\text{Al}_2\text{O}_3$	92,60
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,30
$\text{CaO}$	< 0,20
$\text{MgO}$	< 0,20
$\text{Na}_2\text{O}$	0,17
Пористость открытая, %	17,1
Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup>	98,5

По окончании эксплуатации в течение 3,5 лет потребителем был отобран и представлен для исследований фрагмент горелочного камня после службы. Условия службы горелочных камней связаны с высокой температурой и агрессивным воздействием пылевидных компонентов шихты. Учитывая вышесказанное, из предоставленного фрагмента горелочного камня были изготовлены образцы: из его торцевого участка, который находился в газовом пространстве печи и больше контактировал с пылевидными компонентами шихты (образец 1), а также из участка, напрямую не контактировавшего с пылью, — сопло горелки (образец 2). Визуально было видно, что рабочая поверхность образца 1 имеет более высокую степень износа, чем образца 2. Для определения физико-механических свойств из фрагментов вырезали образцы — кубы  $40 \times 40 \times 40$  мм, для проведения петрографических исследований — шлифы.

При проведении исследований были использованы стандартные методы определения открытой пористости (гидростатическим взвешиванием — ГОСТ 2409—95) и предела прочности при сжатии (при 20 °С — ГОСТ 4071.1—94).

Исследования фазового состава и структуры горелочного камня осуществляли петрографическим методом с использованием микроскопов МИН-8 и NU-2Е.

## Результаты и их обсуждение

Свойства горелочного камня после службы представлены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства муллитокорундового горелочного камня после службы

Наименование свойств	Показатели свойств для образцов	
	1	2
Массовая доля, % : $\text{SiO}_2$	7,28	7,27
$\text{Al}_2\text{O}_3$	91,02	91,41
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,32	0,33
$\text{CaO}$	0,43	0,43
$\text{MgO}$	0,48	0,22
$\text{Na}_2\text{O}$	0,47	0,34
Пористость открытая, %	16,0	16,7
Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup>	142	124

Как видно из табл. 2, содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в горелочном камне после службы несколько уменьшилось (на 1,58 и 1,19 мас. % соответственно) за счет насыщения огнеупора в процессе службы компонентами шихты —  $\text{SiO}_2$  (на 0,75 и 0,74 мас. %),  $\text{MgO}$  (на 0,48 и 0,22 мас. %),  $\text{CaO}$  (на 0,43 мас. %),  $\text{Na}_2\text{O}$  (на 0,30 и 0,17 мас. %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (на 0,02 и 0,03 мас. %). Также имеет место некоторое уменьшение открытой пористости при увеличении предела прочности при сжатии образцов горелочного камня после службы, что, очевидно, связано со структурно-фазовыми изменениями огнеупора в процессе службы.

Петрографическими исследованиями установлено, что огнеупор после службы приобрел зональное строение.

В образце 1 выделяются наименее измененная, переходная, рабочая зоны и шлаковая корочка. Фазовый состав образца приведен в табл. 3.

Наименее измененная зона практически соответствует огнеупору до службы и состоит из наполнителя и связки. Наполнитель представлен зернами плавленного муллита и плавленного корунда. Отдельные более мелкие зерна муллита по краям разложились на корунд игольчатой формы и стекло, а в некоторых крупных зернах муллита наблюдается корунд вытянутой формы шириной до 60 мкм. Иногда в зернах муллита наблюдаются пленочки стекловидного вещества с показателем преломления  $1,480 < N < 1,527$ . В отдельных зернах корунда наблюдаются включения щелочного  $\beta$ -глинозема.

Фазовый состав образца 1 горелочного камня после службы

Наименование фаз	Содержание фаз, об. %, в зонах				
	наименее измененная	переходная	рабочая		шлаковая корочка
			А	Б	
Корунд	66—72	70—80	50—55	3—5	—
Муллит	25—30	5—10	—	—	—
Стекловидное вещество	< 2—3	10—20	до 10	1—2	10—15
$\beta$ -глинозем	< 1—2	—	—	—	2—3
Шпинелиды*	—	—	5—10	35—40	70—75
Плагиоклазы**	—	—	20—30	53—58	< 2—3
Кальциевый $\beta$ -глинозем	—	—	до 5	—	—
Мелилиты***	—	—	—	—	до 10

\* Твердые растворы переменного состава:  $(Mg, Fe^{2+}) \cdot (Al, Fe^{3+})_2O_4$ .

\*\* Непрерывная серия твердых растворов, где крайние члены: альбит —  $Na[AlSi_3O_8]$ , анортит —  $Ca[Al_2Si_2O_8]$ .

\*\*\* Непрерывная серия твердых растворов, где крайние члены: окерманит —  $Ca_2Mg[Si_2O_7]$ , геленит —  $Ca_2Al[(Si, Al)_2O_7]$ .

Связка состоит из зерен корунда удлиненно-призматической и неправильной формы, кое-где сцементированных тонкими пленочками стекловидного вещества.

На контакте зерен наполнителя и связки и в самой связке наблюдаются трещины шириной до 100 мкм, в наполнителе (муллите) — до 40 мкм. Поры округлой и неправильной формы наблюдаются в участках наполнителя (до 400 мкм) и в связке (до 900 мкм). Кроме того, встречаются крупные поры округлой формы размером от 1 до 2,6 мм.

Переходная зона мощностью от 6 до 10 мм по структуре и фазовому составу похожа на наименее измененную зону, отличаясь от нее следующим:

— уменьшается количество муллита, зерна муллита почти полностью разложились, сохраняясь только в центральных частях более крупных зерен;

— увеличивается количество стекловидного вещества с показателем преломления  $1,480 < N < 1,527$ , особенно к краю переходной зоны.

Рабочая зона представлена двумя подзонами (А и Б, подзона А расположена между переходной зоной и подзоной Б).

Подзона *A* мощностью до 10 мм по структуре и фазовому составу похожа на переходную зону, отличаясь от нее следующим:

— полностью исчезает муллит, уменьшается количество корунда и образуется, возможно, кальциевый  $\beta$ -глинозем;

— наблюдается значительное количество плагиоклазов с показателями преломления  $1,539 < N < 1,553$ , близкими к олигоклазу — андезину. Зерна плагиоклазов содержат анизотропные включения вытянутой формы с несколько большим показателем преломления;

— к краю подзоны *A* количество стеклофазы значительно уменьшается, а количество плагиоклазов увеличивается;

— на границе с подзоной *B* появляются шпинелиды переменного состава с показателями преломления  $1,726 < N < 1,734$ .

Подзона *B* мощностью до 5 мм отличается от подзоны *A* следующим:

— увеличивается количество плагиоклазов и анизотропных включений в них. Наряду с олигоклазом — андезином встречается андезин — лабрадор с показателями преломления  $1,553 < N < 1,562$ ;

— увеличивается количество шпинелидов с показателями преломления  $1,726 < N < 1,734$ ;

— значительно уменьшается количество стекловидного вещества с показателем преломления  $1,480 < N < 1,527$ ;

— зерна корунда встречаются только на границе с подзоной *A*, а ближе к шлаковой корочке наблюдаются только шпинелиды и плагиоклазы.

Шлаковая корочка мощностью от 150 мкм до 8 мм состоит в основном из:

— шпинелидов с показателями преломления от 1,726 до 1,780;

— стекловидного вещества с показателем преломления  $1,480 < N < 1,527$ ;

— мелилитов с показателями преломления  $1,632 < N < 1,650$ , близких к окерманиту.

Зерна шпинелидов изометричной и неправильной формы, изотропные, бесцветные, иногда желтоватые и буроватые размером от 30 до 750 мкм. Показатель преломления переменный: основная масса зерен бесцветная и имеет показатели преломления  $1,726 < N < 1,734$ , но встречаются зерна и с более высокими показателями преломления —  $1,734 < N < 1,780$ . Такие зерна имеют желтоватую и буроватую окраску. Встречаются зональные зерна шпинелидов: центральная часть зерна имеет более вы-

сокий показатель преломления и окрашена в более темный цвет. По краю шлаковой корочки на зернах шпинелидов наблюдаются дендритные, скелетные формы с несколько меньшим показателем преломления. Стекловидное вещество бесцветное.

В образце 2 выделяются наименее измененная, рабочая зоны и шлаковая корочка. Фазовый состав образца приведен в табл. 4.

Таблица 4

Фазовый состав образца 2 горелочного камня после службы

Наименование фаз	Содержание фаз, об. %, в зонах		
	наименее измененная	рабочая	шлаковая корочка
Корунд	68—72	57—62	—
Муллит	25—30	8—12	—
Стекловидное вещество	2—3	10—20	—
$\beta$ -глинозем	< 1—2	< 1—2	< 1—2
Шпинелиды	—	3—5	30—40
Плагиоклазы	—	3—5	55—60
Кальциевый $\beta$ -глинозем	—	5—10	—
Мелилиты	—	—	5—10

Наименее измененная зона по составу и структуре похожа на образец 1.

Рабочая зона мощностью до 4—5 мм по составу и структуре похожа на наименее измененную зону, отличаясь от нее следующим:

- большим разложением муллита (крупные зерна — по краям, а мелкие зерна — полностью) и, следовательно, большим количеством стеклофазы;

- меньшим количеством корунда в связке;

- наблюдаются участки с призматическими кристаллами, возможно, кальциевого  $\beta$ -глинозема;

- более плотной структурой, меньшим количеством пор в связке.

На контакте рабочей зоны и шлаковой корочки в трещинах наблюдаются участки плагиоклазов и шпинелидов.

Шлаковая корочка мощностью от 500 мкм до 5 мм состоит из:

- плагиоклазов с показателями преломления  $1,563 < N < 1,590$ , близких к битовниту — анортиту;

— шпинелидов переменного состава с показателями преломления от 1,730 до 1,767;

— мелилитов с показателями преломления  $1,632 < N < 1,650$ , близких к окерманиту.

Шпинелиды представлены идиоморфными кристаллами от бесцветного до желтоватого и бурого, иногда зональные. Центральная их часть имеет более высокий показатель преломления и более темный цвет. Размер кристаллов до 110 мкм. Распределение шпинелидов по шлаковой корочке неравномерное. Встречаются поры размером до 850 мкм.

Проведенные исследования образцов 1 и 2 показали, что агрессивные пылевидные щелочные компоненты шихты, проникая в огнеупор, вступают в реакцию с его компонентами. В первую очередь происходит разложение муллита на корунд и стекловидное вещество. Затем постепенно практически исчезает и корунд (образец 1): на границе рабочей зоны и шлаковой корочки его содержание снижается до 3—5 об. %. Вследствие миграции щелочных компонентов в огнеупор на глубине до 30 мм образуются легкоплавкие соединения — плагиоклазы переменного состава: от олигоклазов до анортитов (образцы 1 и 2). Следует отметить, что олигоклазы — андезины наблюдаются в огнеупоре на глубине 13—23 мм (образец 1: рабочая зона, подзона А), андезины — лабрадоры — на глубине 8—13 мм (образец 1: рабочая зона, подзона В), битовниты — анортиты на глубине ~ 5 мм (образец 2: шлаковая корочка).

Таким образом, износ горелочного камня в стекловаренной печи происходит путем оплавления рабочей зоны огнеупора, образовавшейся под воздействием агрессивных пылевидных компонентов шихты за счет разложения муллита и постепенного замещения высокоогнеупорной части (корунда) на легкоплавкие соединения, типа плагиоклазов.

## Заключение

Выполнено исследование вибролитого муллитокорундового горелочного камня после службы в течение 3,5 лет в стекловаренной печи. Установлено изменение структуры и фазового состава огнеупора. Показано, что износ исследованного горелочного камня произошел путем оплавления рабочей зоны (контактных поверхностей) огнеупора, образовавшейся под воздействием агрессивных пылевидных компонентов шихты за счет разложения муллита и постепенного замещения высокоогнеупорной

части (корунда) на легкоплавкие соединения, типа плагиоклазов. Полученные результаты используются для совершенствования технологий изготовления огнеупоров для стекловаренных печей.

### Библиографический список:

1. *Примаченко В. В.* Муллитокорундовые и муллитокорундоцирконистые огнеупоры для дозировки стекломассы при производстве кинескопов цветного телевидения / В. В. Примаченко, В. П. Бунина, Л. М. Колесников // Разработка, производство и применение высококачественных огнеупоров: тематич. отрасл. сб. — Х. : Укр. гос. науч.-иссл. ин-т огнеупоров, 1994. — С. 68—73.

2. Фасонные высокоглиноземистые огнеупоры для питателей стеклоформирующих машин / В. В. Примаченко, В. П. Бунина, В. А. Устиченко [и др.] // Научные исследования по технологии и службе огнеупоров : сб. науч. тр. УкрНИИО. — Х. : Каравелла, 1997. — С. 97—102.

3. Вибролитые муллитокорундовые фасонные огнеупоры для выработочной части стекловаренных печей / В. В. Примаченко, В. А. Устиченко, В. П. Бунина [и др.] // Сб. науч. тр. ОАО «УкрНИИО им. А. С. Бережного». — Х. : Каравелла, 2000. — № 100. — С. 81—85.

4. Mullitecorundum refractories for the feeder of glassmaking furnaces / [V. V. Primachenko, V. V. Martynenko, V. A. Ustichenko, L. V. Gritsuk] // Stahl und Eisen. — 2003. — № 9 Special. — P. 33—34.

5. Деформационноустойчивые муллитокорундовые огнеупоры с повышенной прочностью на основе плавящихся материалов для печей производства стекловолокна / [В. А. Устиченко, Л. В. Грицюк, Л. П. Ткаченко, С. В. Чаплянко] // Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». — Х. : Каравела, 2007. — № 107. — С. 22—26.

6. Влияние вида диспергирующей добавки на свойства муллитокорундовых огнеупоров / [В. А. Устиченко, С. В. Чаплянко, Л. В. Грицюк, Л. П. Ткаченко] // Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». — Х. : Каравела, 2008. — № 108. — С. 37—41.

7. Муллитовые, муллитокорундовые, муллитокорундоцирконовые огнеупоры производства ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО» для стекловаренных печей / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 83—84.

8. *Примаченко В. В.* Исследования по разработке новой технологии производства крупногабаритных изделий методом вибролитья из зернистых масс / В. В. Примаченко // Повышение качества и стойкости огнеупоров в тепловых агрегатах и снижение их расхода в народном хозяйстве : Всесоюз. науч.-техн. конф., г. Донецк, 1977 : тез. докл. — М. : Центр. науч.-иссл. ин-т инф. и технико-эконом. исследований черной металлургии, 1977. — С. 36—37.

*Рецензент к. т. н. Костырко И. Ю.*