

*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,
канд. техн. наук И. В. Хончик, Л. М. Щербак, Т. Г. Тишина
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,
г. Харьков, Украина)*

Процессы образования реакционноспеченного гексаалюмината кальция из оксида алюминия и алюминатов кальция в образцах из сухой корундовой смеси

Введение

В настоящее время в плавильных цехах металлургических, машиностроительных и других предприятий, с целью снижения энергозатрат на сушку и уменьшения времени вывода индукционной печи на эксплуатационный режим, предпочтение отдается материалам, футеровка из которых выполняется методами сухой набивки [1] или вибрации [2—4].

ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» разработана и изготавливается на собственном опытном производстве высокоогнеупорная сухая корундовая смесь, которая успешно используется для футеровки тиглей индукционных печей, применяющихся при выплавке инструментальной, быстрорежущей и нержавеющей марок стали [5].

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 [6].

По данным работы [7], для этих целей является эффективным использование гексаалюмината кальция (Ca_6), характеризующегося стабильностью в восстановительной атмосфере (например, в СО), 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 результате ранее выполненных институтом исследований [8; 9] было установлено, что использование в составе сухой корундовой смеси добавки плавленного алюминаткальциевого материала, состоящего преимущественно из гексаалюмината кальция в комбинации с диалюминатом кальция, обеспечивает повышение (на $\sim 47\%$) устойчивости образцов к воздействию расплава шлака с основностью 0,39. Содержание диалюмината кальция в сухой смеси должно быть $\sim 3\%$, что позволит обеспечить за счет дополнительного образования гексаалюмината кальция некоторое увеличение линейных размеров образцов. Кроме того, образующиеся пластинчатые кристаллы гексаалюмината кальция способствуют упрочнению футеровки и, за счет этого, повышению ее стойкости.

Однако научный и практический интерес представляет получение гексаалюмината кальция непосредственно в образцах путем реакционного спекания оксида алюминия и алюминатов кальция.

В настоящей статье изложены результаты этих исследований.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали следующие сырьевые материалы: электроплавленный корунд; неметаллургический глинозем марки ГК-1 по ГОСТ 30559—98 производства ОАО «Бокситогорский глиноземный завод» (Россия); металлургический глинозем марки Г-00 по ГОСТ 30559—99 производства ОАО «Николаевский глиноземный завод»; высокоглиноземистый цемент марки ВГЦ-73 собственного изготовления.

Высокоглиноземистый цемент выбран потому, что в случае использования известных известьесодержащих материалов — мела (CaCO_3) и гашеной извести (Ca(OH)_2) — увеличится пористость образцов, а использование негашеной извести (CaO) нецелесообразно по экологическим причинам.

При проведении исследований использовали также 12%-ный водный раствор декстрина.

Химический состав основных исходных материалов приведен в табл. 1, фазовый состав — в табл. 2.

Вещественный состав опытных сухих смесей представлен в табл. 3.

Таблица 1

Химический состав основных исходных материалов

Наименование материала	Содержание оксидов, мас. %							
	$\Delta m_{\text{прк}}$	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	TiO_2
Электроплавленный корунд*	Не опр.	99,64	0,08	0,04	—	—	0,24	—
Глинозем марки ГК-1*	Не опр.	99,69	0,10	0,02	0,03	0,02	0,13	0,01
Глинозем марки Г-00*	0,60	99,00	0,02	0,02	Нет	Нет	0,36	Нет
Высокоглиноземистый цемент марки ВГЦ-73	0,38	74,12	0,65	0,35	24,50	Не опр.	Не опр.	Не опр.

* Данные спектрального анализа.

Таблица 2

Фазовый состав основных исходных материалов

Наименование материала	Содержание фаз, об. %					
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	щелочной $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	переходные формы	CA_2	CA	криптокристаллическое вещество
Электроплавленный корунд	93—95	5—7	—	—	—	—
Глинозем марки ГК-1	97—98	1—3	—	—	—	—
Глинозем марки Г-00	15—17	—	83—85	—	—	—
Высокоглиноземистый цемент марки ВГЦ-73	≤ 3	—	—	85—90	≤ 10	≤ 2

Таблица 3

Составы шихт опытных сухих смесей

Компоненты шихты, мас. %	Составы шихт					
	1	2	3	4	5	6
Зернистая составляющая: электроплавленный корунд	88	85	83	78	83	83
Тонкомолотая составляющая: электроплавленный корунд	12	12	12	12	—	—
глинозем марки ГК-1	—	—	—	—	12	—
глинозем марки Г-00	—	—	—	—	—	12
Высокоглиноземистый цемент марки ВГЦ-73	—	3	5	10	5	5
Водный раствор декстрина (сверх 100 %)	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5

Для проведения исследований было приготовлено шесть шихт (табл. 3): шихта 1 — базовая шихта, которая по компонентному, химическому и зерновому составам соответствует изготавливаемой в нашем институте сухой корундовой смеси с использованием в качестве тонкомолотой составляющей электроплавленного корунда фракции менее 0,063 мм (с содержанием частиц размером $< 12 \text{ мкм} \sim (50 \pm 2) \%$); шихты 2, 3 и 4 отличались от базовой введением добавки высокоглиноземистого цемента марки ВГЦ-73 в количестве 3, 5 и 10 мас. % соответственно; шихты 5 и 6 содержали добавку высокоглиноземистого цемента в количестве 5 мас. %, а в качестве тонкомолотой составляющей — соответственно глинозем марок ГК-1 или Г-00 (с содержанием частиц размером $< 12 \text{ мкм} \sim 85\text{—}87$ и $50\text{—}55 \%$).

Сухие смеси для исследований готовили смешением зернистой и тонкомолотой составляющих. Приготовленные смеси перед прессованием образцов увлажняли 12 %-ным водным раствором декстрина (для придания смесям необходимых формовочных свойств).

Лабораторные образцы (цилиндры диаметром и высотой 36 мм и кубы $40 \times 40 \times 40$ мм) изготавливали методом прессования при удельном давлении 50 Н/мм^2 . Образцы-кубы для определения шлакоустойчивости прессовали с отверстием диаметром 15 мм и глубиной 22 мм. Образцы выдерживали на воздухе в течение суток, затем сушили при температуре $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$ (2 ч). Образцы с отверстиями предварительно обжигали в лабораторной муфельной печи при температуре 1000°C (это соответствует температуре нагрева индукционных тигельных печей перед введением их в эксплуатацию). В отверстия обожженных при 1000°C образцов-кубов засыпали отдозированное количество шлака. Для этих исследований использовали кислый шлак, образующийся при выплавке нержавеющей стали в печах ООО «Завод прецизионных сплавов и металлов», следующего химического состава, мас. %: SiO_2 — 39,30; Al_2O_3 — 11,30; TiO_2 — 1,56; Fe_2O_3 — 6,30; CaO — 15,40; MgO — 4,46; MnO — 1,00; Cr_2O_3 — 9,80; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ — $> 5,00$. Огнеупорность шлака — 1370°C . Затем все образцы (цилиндры и кубы со шлаком) обжигали при 1580°C в промышленной печи опытного производства нашего института с выдержкой 8 ч.

Определение свойств сухих смесей и изготовленных из них образцов осуществляли согласно стандартам Украины: химический состав материалов определяли по ГОСТ 2642.0—86; зерновой состав — по ГОСТ 27707—88; предел прочности при сжатии

обожженных образцов — по ГОСТ 4071.1—94; открытую пористость и кажущуюся плотность — по ГОСТ 2409—95. Изменение линейных размеров образцов в обжиге определяли путем их замера до и после обжига. Шлакоустойчивость образцов оценивали по площади их разъедания и площади пропитки.

Петрографические исследования основных исходных материалов и термообработанных образцов выполняли в проходящем поляризованном свете в иммерсионных препаратах на микроскопе МИН-8 и в отраженном свете (аншлифы) на микроскопе Nu-2E по методикам, разработанным в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО».

Результаты и их обсуждение

Свойства сухих смесей приведены в табл. 4, фазовый состав и свойства образцов, обожженных при 1580 °С, — в табл. 5.

Таблица 4

Свойства сухих смесей

Наименование свойств	Показатели свойств для шихт					
	1	2	3	4	5	6
Химический состав, массовая доля на прокаленное вещество, %:						
Al ₂ O ₃	99,40	98,60	98,20	96,80	98,10	98,40
Fe ₂ O ₃	0,04	0,05	0,06	0,07	0,05	0,05
SiO ₂	0,08	0,10	0,11	0,14	0,11	0,12
CaO	—	0,73	1,20	2,45	1,23	1,28
Зерновой состав, %:						
остаток на сетке: № 1,6	12,5	12,8	12,8	12,6	13,0	14,5
№ 1	12,2	13,5	14,0	14,2	14,8	13,3
№ 05	28,3	28,7	28,2	26,7	27,2	27,5
№ 01	28,2	24,9	24,4	22,0	24,7	24,1
№ 0063	3,9	3,8	3,0	2,1	2,5	2,6
проход через сетку № 0063	14,9	16,3	17,6	22,4	17,8	18,0

Анализ данных, приведенных в табл. 4, свидетельствует о том, что смеси 1—3, 5 и 6 по зерновому составу практически не отличаются между собою. В смеси 4, содержащей 10 мас. % добавки высокоглиноземистого цемента, проход через сетку № 0063 выше, чем для остальных смесей (22,4 % против 14,9—18,0 %).

Таблица 5

Фазовый состав и свойства обожженных при 1580 °С образцов

Наименование свойств	Показатели свойств образцов из шихт					
	1	2	3	4	5	6
Фазовый состав, об. % :						
гексаалюминат кальция (CA ₆)	Нет	6—8	12—15	20—25	14—18	10—13
α-Al ₂ O ₃	100	Остал.	Остал.	Остал.	Остал.	Остал.
Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	12,0	16,0	15,8	15,7	23,0	9,0
Открытая пористость, %	27,0	27,4	28,5	30,8	28,5	31,8
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,87	2,84	2,78	2,70	2,80	2,67
Изменения линейных размеров, %	-0,71	-0,27	+0,41	+1,31	+0,53	-0,13

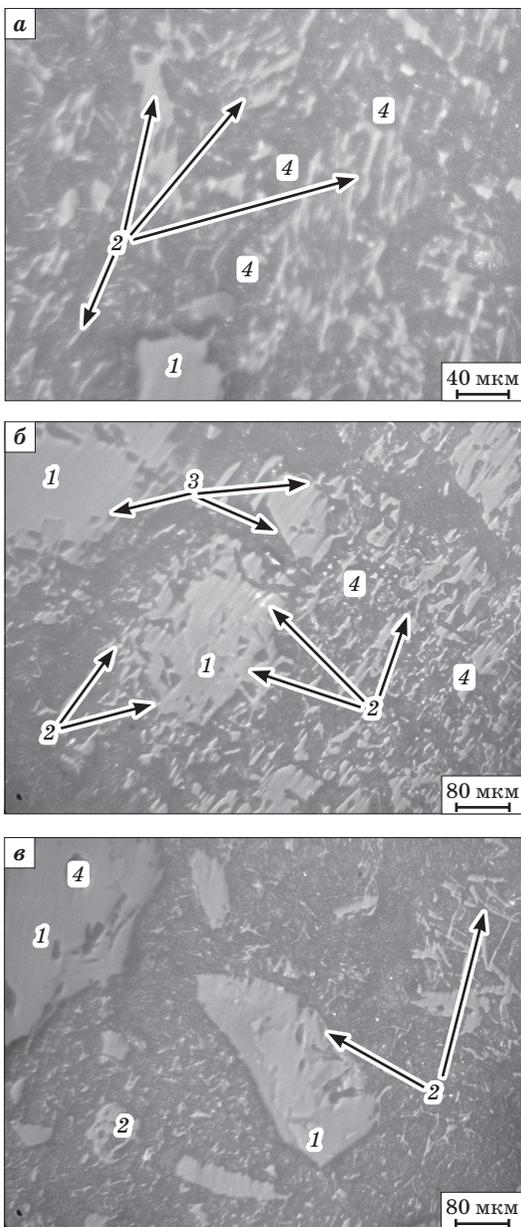
По химическому составу смеси отличаются. При введении добавки высокоглиноземистого цемента в количестве 3—10 мас. % в смесях уменьшается содержание Al₂O₃ с 99,40 до 98,60—96,80 % и увеличивается содержание CaO до 0,73—2,45 %, что согласуется с данными по химсоставу цемента, приведенными в табл. 1.

Согласно данным проведенных петрографических исследований (табл. 5 и рис. 1), в обожженных при температуре 1580 °С образцах, содержащих добавку высокоглиноземистого цемента, независимо от вида тонкомолотой составляющей (электроплавленный корунд, глинозем ГК-1, глинозем Г-00), отмечается наличие гексаалюмината кальция, который образует густой сросток из кристаллов неправильной формы, изредка удлиненно призматических размером ≤ 4 мкм, иногда — до 6 мкм. Количество гексаалюмината кальция увеличивается с увеличением содержания добавки высокоглиноземистого цемента. Максимальное количество гексаалюмината кальция (20—25 об. %) наблюдается в образцах из шихты 4, содержащих 10 мас. % высокоглиноземистого цемента, причем, из-за недостаточного количества тонкомолотых глиноземистых компонентов шихты, гексаалюминат кальция образует каемки шириной до 10—15 мкм даже вокруг отдельных зерен более крупного корунда. В образцах, изготовленных с использованием в качестве тонкомолотой составляющей глиноземов марок ГК-1 или Г-00 (шихты 5 и 6 соответственно), кристаллы гексаалюмината кальция имеют более мелкие размеры по сравнению с образцами из шихты 3, содержащими тонкомолотый электроплавленный корунд, при одинаковом количестве добавки высокоглиноземистого цемента (5 мас. %). Содержание гексаалюмината кальция в образцах,

изготовленных с использованием глинозема марки Г-00, также несколько меньше (10—13 об. %).

При этом необходимо отметить, что образцы из шихты 4, содержащие 10 мас. % высокоглиноземистого цемента, характеризуются максимальным ростом в обжиге (+1,31 %). Это обусловлено увеличением объема твердой фазы при образовании гексаалюмината кальция из алюминатов кальция (CA_2 и CA), содержащихся в высокоглиноземистом цементе, и оксида алюминия [10]. Однако, согласно [11] огнеупорный материал, предназначенный для футеровки индукционных тигельных печей, не должен иметь больших изменений

Рис. 1. Микроструктура образцов после обжига при температуре 1580 °С:
а — с добавкой 5 % цемента, с глиноземом ГК-1 (шихта 5); *б* — с добавкой 10 % цемента, с электроплавленным корундом (шихта 4); *в* — с добавкой 5 % цемента, с глиноземом Г-00 (шихта 6).
1 — зерна плавленного корунда; 2 — гексаалюминат кальция; 3 — каемки из CA_6 ; 4 — поры



размеров в службе (усадки или роста) из-за возможного растрескивания футеровки. Поэтому оптимальным количеством добавки высокоглиноземистого цемента в состав сухой корундовой смеси следует считать 5 мас. %, при котором изменения линейных размеров образцов находятся в пределах $(-0,13) \div (+0,53)$ % (для шихт 3, 5 и 6).

Данные табл. 5 также свидетельствуют о том, что в качестве тонкомолотой составляющей сухой корундовой смеси наиболее целесообразно использовать глинозем марки ГК-1 с размером частиц менее 0,063 мм (шихта 5), применение которого обеспечивает повышение прочности образцов после высокотемпературного обжига в ~ 2 раза (с 12 до 23 Н/мм²) и их устойчивости к воздействию расплава кислого шлака на ~ 40 % по сравнению с образцами из базовой шихты 1. Это обусловлено образованием значительного количества гексаалюмината кальция (14—18 об. %) удлиненной (иглоподобной) формы размером < 4 мкм, который создает каркас, укрепляющий структуру огнеупора и способствующий повышению его прочности. Кроме того, по данным петрографических исследований, в образце из шихты 5 создается структура с меньшим количеством пор, которые чаще приобретают закрытый и изолированный характер, вследствие лучшей упаковки частиц и более активного взаимодействия тонкодисперсного глинозема марки ГК-1 и высокоглиноземистого цемента.

Применение в тонкомолотой составляющей сухой смеси глинозема марки Г-00 с размером частиц менее 0,063 мм является нецелесообразным, поскольку образцы из шихты 6 характеризуются низкими показателями предела прочности при сжатии и кажущейся плотности, высокой открытой пористостью, а также недостаточно высокой шлакоустойчивостью (табл. 5). Это, возможно, обусловлено тем, что в указанных образцах образуется меньше гексаалюмината кальция (10—13 об. %), а также особенностями микроструктуры образцов, характеризующейся, вследствие спекания глинозема Г-00, наличием большого количества мелких, но сообщающихся пор, которые на отдельных участках переходят в микротрещины.

В табл. 6 и на рис. 2 приведены результаты определения шлакоустойчивости образцов, полученные данные подтверждают положительное влияние образования реакционноспеченного гексаалюмината кальция на повышение их шлакоустойчивости.

Из приведенных данных видно, что все исследуемые образцы не имеют разъедания (в опробованных условиях) исполь-

Шлакоустойчивость обожженных при 1580 °С образцов

Наименование свойства	Показатели для образцов из шихт					
	1	2	3	4	5	6
Шлакоустойчивость:						
площадь разъедания, мм ²	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
площадь пропитки, мм ²	1060	860	800	592	640	757

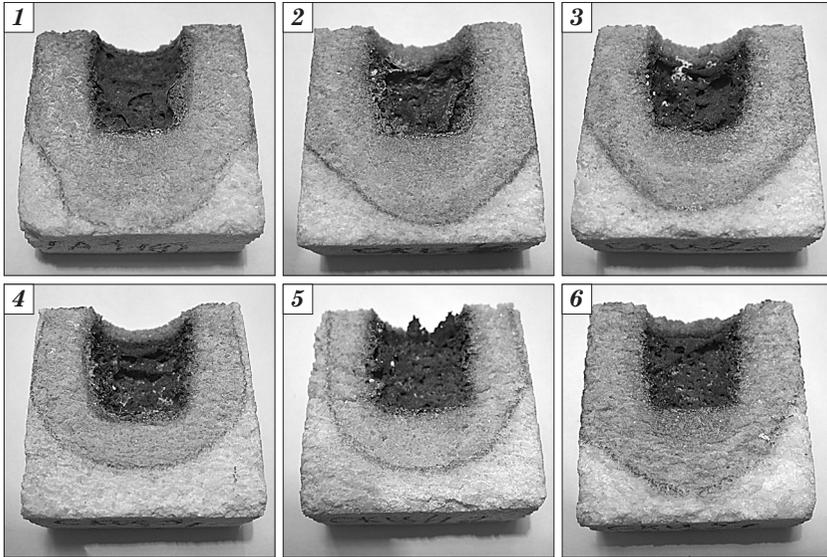


Рис. 2. Внешний вид образцов после определения их шлакоустойчивости:

- 1 — без добавки цемента, с электроплавленным корундом (шихта 1);
- 2 — с добавкой 3 % цемента, с электроплавленным корундом (шихта 2);
- 3 — с добавкой 5 % цемента, с электроплавленным корундом (шихта 3);
- 4 — с добавкой 10 % цемента, с электроплавленным корундом (шихта 4);
- 5 — с добавкой 5 % цемента, с глиноземом ГК-1 (шихта 5);
- 6 — с добавкой 5 % цемента, с глиноземом Г-00 (шихта 6)

зованным в экспериментах кислым шлаком. Однако все образцы пропитались шлаком. Самую большую площадь пропитки имеют образцы из базовой шихты 1 (1060 мм²), хотя они характеризуются самой низкой открытой пористостью (27,0 %). Наименьшую площадь пропитки имеют образцы из шихты 4, содержащие 10 мас. % высокоглиноземистого цемента (592 мм², что на ~ 44 % меньше по сравнению с базовой шихтой), хотя открытая пористость этих образцов выше (30,8 %). Улучшение

шлакоустойчивости указанных образцов объясняется образованием в них значительного количества гексаалюмината кальция (20—25 об. %), который обладает, как отмечалось выше, низкими растворимостью и смачиваемостью расплавленными железосодержащими шлаками [7].

Таким образом, установлено, что при использовании в составе сухой корундовой смеси добавки высокоглиноземистого цемента марки ВГЦ-73 в количестве 5 мас. %, а в качестве тонкомолотой составляющей — глинозема марки ГК-1 при высокотемпературной обработке образуется реакционноспеченный гексаалюминат кальция в количестве 14—18 об. %, что обеспечивает повышение прочности образцов после высокотемпературного обжига в ~ 2 раза (с 12 до 23 Н/мм²) и их устойчивости к воздействию расплава кислого шлака (на ~ 40 % по сравнению с образцами исходного состава). В результате выполненных исследований усовершенствована технология изготовления высокоогнеупорной сухой корундовой смеси, что позволило повысить прочность и шлакоустойчивость образцов, изготовленных из нее.

Заключение

Выполнены исследования процессов образования реакционноспеченного гексаалюмината кальция из алюминаткальциевого материала — высокоглиноземистого цемента марки ВГЦ-73 (в котором содержание диалюмината кальция составляет 85—90 %) и тонкомолотой составляющей (электроплавленный корунд, глинозем марки ГК-1, глинозем марки Г-00 с размером частиц менее 0,063 мм) в сухой корундовой смеси.

Показано, что использование в составе сухой корундовой смеси добавки высокоглиноземистого цемента марки ВГЦ-73 в количестве 5 мас. %, а в качестве тонкомолотой составляющей — глинозема марки ГК-1 обеспечивает повышение прочности образцов после высокотемпературного обжига в ~ 2 раза (с 12 до 23 Н/мм²) и их устойчивости к воздействию расплава кислого шлака (на ~ 40 % по сравнению с образцами исходного состава) за счет образования реакционноспеченного гексаалюмината кальция в количестве 14—18 об. %. В результате выполненных исследований усовершенствована технология изготовления высокоогнеупорной сухой корундовой смеси, что позволило повысить прочность и шлакоустойчивость образцов, изготовленных из нее.

Библиографический список

1. 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.
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. Корундосодержащие массы для футеровки агрегатов черной металлургии / [В. И. Сизов, В. Н. Тонков, Л. А. Карпец, Л. Я. Копейкина] // Новые огнеупоры. — 2002. — № 7. — С. 3—6.
4. Тепловая защита индукционных тигельных печей / [А. Ю. Петров, В. И. Лузгин, В. К. Лялин, Е. Ю. Венедиктова] // Новые огнеупоры. — 2003. — № 6. — С. 12—15.
5. 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.
6. 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. : НТУ «ХПИ», 2004. — № 32. — С. 116—122.
7. 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.
8. Исследование влияния вида и количества гексаалюмината кальция на свойства сухой корундовой смеси и образцов из нее / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, Л. А. Бабкина [и др.] // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 16—17 апреля 2013 г.: тез. докл. — Х. : Оригинал, 2013. — С. 26—27.
9. Зависимость шлакоустойчивости образцов из сухой корундовой смеси от вида добавки гексаалюмината кальция / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, Л. А. Бабкина [и др.] // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2013. — № 113. — С. 100—106.
10. Репенко К. Н. Синтез алюминатов кальция / К. Н. Репенко // Сб. науч. тр. УНИИО. — М. : Металлургия, 1963. — Вып. 7 (LIV). — С. 318—329.
11. Сасса В. С. Футеровка индукционных печей / В. С. Сасса — М. : Металлургия, 1989. — 232 с.

Рецензент канд. техн. наук Чаплянко С. В.