

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

## **Влияние количества нормального корунда на свойства набивной муллитокорундовой массы с добавкой периклаза на борфосфатной связке**

### **Введение**

Одним из приоритетных направлений в повышении эксплуатационной надежности и долговечности различных технологических агрегатов является разработка новых и совершенствование существующих технологий изготовления огнеупорных материалов. При этом обращается внимание не только на необходимость высокого качества и повышенной стойкости огнеупорной футеровки агрегатов, но и на эффективность новой технологии, нового материала, которая выражается в удельных затратах огнеупоров на 1 т выплавляемого металла. Решающее значение при этом приобретает снижение производственных затрат как у изготовителя огнеупоров, так и у их потребителя [1; 2]. Согласно [3; 4], снижение производственных затрат у изготовителя огнеупоров может быть достигнуто за счет использования менее дефицитных и более дешевых видов сырья.

Так, в результате проведенных ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» исследований [5] была установлена возможность полной либо частичной замены в составе набивной массы марки ММК-90, сухих смесей, мертелей и огнеупорных бетонов различных марок дорогостоящего белого электроплавленного корунда собственного производства на закупаемый в виде готовых фракций более дешевый нормальный электрокорунд производства ОАО «Запорожабразив».

В ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» разработан состав и освоено производство сухой муллитокорундовой массы с добавкой периклаза на борфосфатной связке марки ММКПБФ по ТУ У 26.2-00190503-329:2009 [6]. Технология изготовления указанной массы предусматривает использование в качестве заполнителя белого электроплавленного корунда собственного

производства, а в качестве тонкозернистой составляющей — смеси совместного помола электроплавленного корунда, лома периклазовых изделий и кварцесодержащей добавки. Эта масса успешно применяется для футеровки индукционных тигельных печей плавки железисто-алюминиевых сплавов ООО «Донецкий завод ферросплавов». Стойкость футеровки печей, выполненной из опытных партий указанной массы, сопоставима с уровнем стойкости импортной массы корундопериклазового состава, применяющейся на данном заводе.

Учитывая имеющийся у института опыт применения нормального электроплавленного корунда для производства различных неформованных огнеупорных материалов [5], в настоящей работе с целью расширения сырьевой базы для изготовления муллитокорундовой массы с добавкой периклаза на борфосфатной связке марки ММКПБФ было исследовано влияние количества нормального электрокорунда ОАО «Запорожбразив», используемого взамен белого электроплавленного корунда производства ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», на свойства образцов из указанной массы.

В настоящей статье изложены результаты этих исследований.

### Экспериментальная часть

Для проведения исследований в лабораторных условиях ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» были изготовлены образцы из набивных муллитокорундовых масс опытных составов. Для их приготовления использовали следующие сырьевые материалы: белый электроплавленный корунд собственного производства; нормальный электроплавленный корунд по ТУ У 3.02-00222226-016-96 с изм. № 1 производства ОАО «Запорожский абразивный комбинат»; лом периклазовых изделий марки П-91-1 по ГОСТ 4689—94 фракции < 0,5 мм; кварцесодержащую расширяющую добавку; борную кислоту по ГОСТ 9656—75; триполифосфат натрия по ГОСТ 13493—86 с изм. № 1—3.

Сопоставительная характеристика белого и нормального электроплавленных корундов приведена в табл. 1.

Как следует из приведенных в табл. 1 данных, нормальный корунд характеризуется меньшей химической чистотой, а также имеет более высокую плотность и пониженные открытую пористость и водопоглощение, по сравнению с белым электроплавленным корундом.

Таблица 1

## Физико-химические свойства белого и нормального электроплавленных корундов

Наименование материала	Содержание оксидов, мас. %							Водопоглощение, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>			
Белый электроплавленный корунд фракции 3—1 мм*	99,60	0,08	0,04	—	—	0,24	—	4,3	3,38	14,5
Нормальный электроплавленный корунд фракции 3—1 мм	89,60	1,95	0,84	0,36	0,92	Не опр.	3,28	1,0	3,79	3,9

\* Данные спектрального анализа.

Белый и нормальный электроплавленный корунд фракции ниже 3 мм использовали в качестве крупнозернистого заполнителя набивных масс, а в качестве тонкомолотой составляющей применяли смесь совместного помола белого электроплавленного корунда, лома периклазовых изделий и кварцесодержащей добавки.

Набивные массы для исследований получали смешением крупнозернистой и тонкомолотой составляющих, отдозированных в определенных соотношениях. При изготовлении масс использовали комплексную связку, состоящую из борной кислоты и триполифосфата натрия. Перед прессованием лабораторных образцов массы увлажняли водой для придания им необходимых формовочных свойств.

Вещественный состав набивных масс представлен в табл. 2.

Таблица 2

## Вещественный состав масс

Состав шихты, %	Номер шихты			
	1	2	3	4
Крупнозернистая составляющая: белый электроплавленный корунд нормальный электроплавленный корунд	+	+	+	+
Тонкомолотая составляющая: смесь совместного помола белого электроплавленного корунда, лома периклазовых изделий и кварцесодержащей добавки	+	+	+	+
Борфосфатная связка (сверх 100 %)	+	+	+	+

Лабораторные образцы (цилиндры диаметром и высотой 36 мм, кубы с ребром 40 мм) изготавливали методом прессования при удельном давлении 80 МПа. Образцы выдерживали на воздухе в течение суток, а затем сушили при температуре 110 °С и обжигали при 1100 и 1580 °С с выдержкой соответственно 2, 6 и 8 ч.

Определение свойств набивных масс и изготовленных из них образцов осуществляли согласно стандартам Украины: химический и зерновой состав масс определяли, соответственно, по ГОСТ 2642.0—86 и 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 в обжиге (рост или усадку) — путем замера образцов до и после обжига.

Устойчивость набивных масс к воздействию шлакометаллической смеси, образующейся при плавке железисто-алюминиевых сплавов, оценивали тигельным методом при 1700 °С с выдержкой 8 ч в восстановительной среде (в коксовой засыпке) на предварительно обожженных при 1100 °С (2 ч) образцах-кубах с ребром 40 мм с цилиндрическим углублением диаметром 15 и глубиной 18 мм. Для данных исследований использовали шлакометаллическую смесь, взятую из индукционной тигельной печи ООО «Донецкий завод ферросплавов», следующего состава (содержание элементов по данным эмиссионного спектрального анализа): Al, Fe, Mg — > 10 %; Cr, Mn, Si, Cu — 1—10 %; Ti, Ca — 0,1—1 %; Pb, Sn, W — следы. Огнеупорность — 1690 °С.

Петрографические исследования выполняли на полированных шлифах на оптическом микроскопе МИН-8.

## Результаты и их обсуждение

Свойства набивных масс представлены в табл. 3.

Как следует из приведенных в табл. 3 данных, с увеличением количества вводимого в шихту нормального электрокорунда наблюдается закономерное изменение химического состава исследуемых масс, обусловленное наличием примесей в указанном материале (см. данные табл. 1): уменьшается содержание  $Al_2O_3$  с 87,1 до 82,2 % и увеличивается массовая доля MgO (с 9,66 до 10,23 %),  $SiO_2$  (с 2,30 до 3,20 %),  $Fe_2O_3$  (с 0,35 до 0,61 %) и  $TiO_2$  (с 0,0 до 1,46 %) для масс составов № 1—4, соответственно. По зерновому составу все исследуемые массы соответствуют

Свойства набивных масс

Наименование свойств	Показатели для состава № *			
	1	2	3	4
Химический состав, %, мас. доля на прокаленное вещество:				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87,1	85,7	82,5	82,2
TiO <sub>2</sub>	—	0,38	0,72	1,46
MgO	9,66	10,00	10,14	10,23
SiO <sub>2</sub>	2,30	2,64	3,12	3,20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,66	0,55	0,66	0,51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	0,38	0,50	0,61
Зерновой состав, %, проход через сетку:				
№ 3,2	99,0	98,2	99,2	100
№ 1	73,6	72,4	72,2	68,0
№ 05	59,3	57,2	55,6	55,0
№ 009	27,4	29,2	28,6	27,7
№ 004	21,5	23,8	22,3	21,6
Влажность, %	3,5	3,5	3,5	3,5

\* Составы масс приведены в табл. 2.

требованиям технических условий ТУ У 26.2-00190503-329:2009 для марки ММКПБФ.

Свойства образцов, изготовленных из опытных масс составов № 1—4, представлены на рис. 1.

Анализ данных рис. 1 свидетельствует о том, что после термообработки при 1100 °С при увеличении количества нормального корунда в составе исследуемых набивных масс наблюдается некоторое ухудшение прочностных характеристик изготовленных из них образцов и увеличение их роста после обжига при указанной температуре (с +1,1 % для массы состава № 1 до +1,3 +1,6 % для масс составов № 2—4).

При этом необходимо отметить, что после термообработки при 1100 °С образцы из масс составов № 2—4, содержащих нормальный корунд, характеризовались более высокой плотностью и пониженной пористостью по сравнению с образцами из массы № 1, изготовленной на основе белого электрокорунда (2,76—2,78 против 2,73 г/см<sup>3</sup> и 25,6—26,1 против 27,0 %), что обусловлено большей плотностью нормального корунда.

При повышении температуры обжига от 1100 до 1580 °С рост образцов для каждого состава увеличивается, что связано с процессом образования алюмомагнезиальной шпинели при

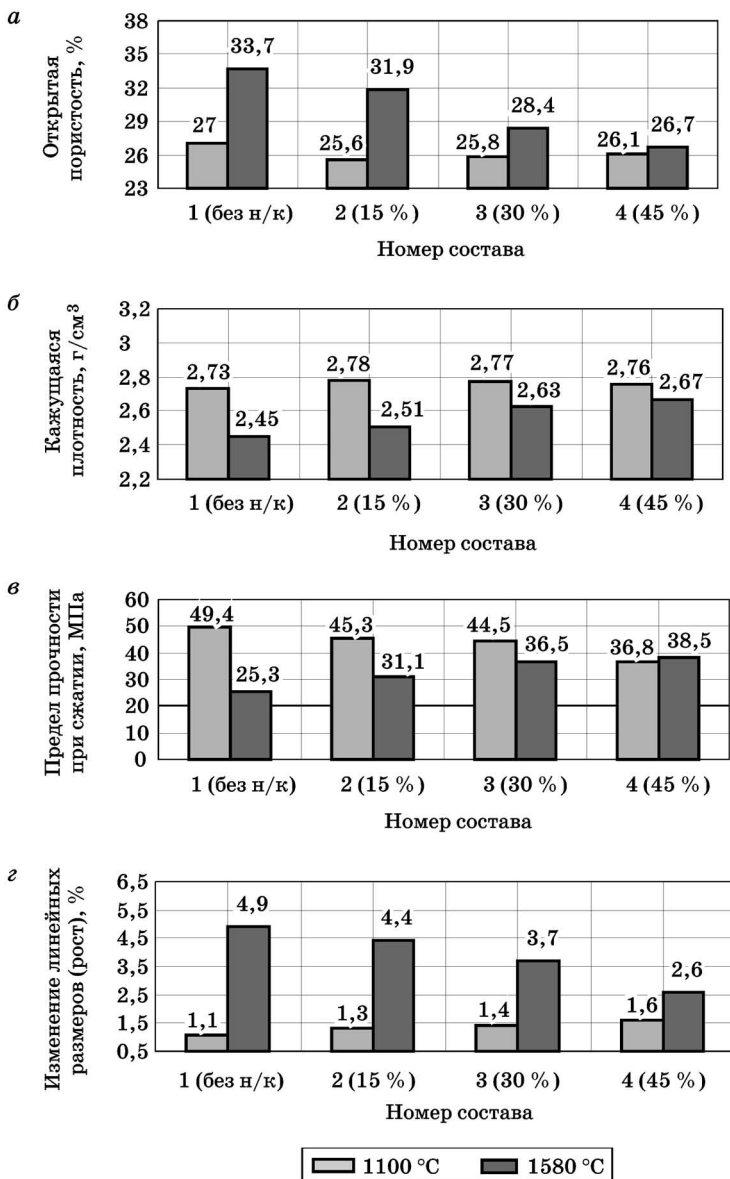


Рис. 1. Зависимость открытой пористости (а), кажущейся плотности (б), предела прочности при сжатии (в) и изменений линейных размеров (г) образцов из опытных масс от количества нормального корунда и температуры обжига (составы масс приведены в табл. 2)

взаимодействии периклаза и электрокорунда в тонкозернистой составляющей масс, который протекает с увеличением объема твердой фазы [1]. Указанное обстоятельство приводит к повышению пористости образцов для данных составов и снижению их плотности при подъеме температуры от 1100 до 1580 °С.

Однако, вследствие наличия некоторого количества примесей в нормальном корунде, которые улучшают спекание, рост образцов составов № 2—4 после высокотемпературного обжига меньше, чем у образцов состава № 1 (+2,6 ÷ +4,4 против +4,9 %), что снижает риск возникновения трещин в футеровке печи в процессе эксплуатации. При этом с увеличением содержания в набивной массе нормального корунда уменьшается пористость образцов, обожженных при 1580 °С, повышается их плотность и прочность. В результате более интенсивного спекания образцов из массы состава № 4, содержащей 45 % нормального корунда, показатель их предела прочности при сжатии после обжига при температуре 1580 °С даже несколько выше такового после термообработки при 1100 °С (38,5 против 36,8 МПа, соответственно).

Кроме того, согласно [7; 8], содержащийся в нормальном корунде  $TiO_2$  оказывает положительное влияние на образование и рост кристаллов алюмомагнезиальной шпинели и тем самым улучшает прочностные свойства огнеупорного материала после высокотемпературного обжига. Это подтверждается данными проведенных петрографических исследований, согласно которым увеличение содержания нормального корунда в составе исследуемых набивных масс приводит к изменению микроструктуры изготовленных из них образцов после обжига при температуре 1580 °С: увеличивается количество и размер зерен образующейся алюмомагнезиальной шпинели; возрастает объем плотноспеченной шпинели вокруг зерен корунда; образцы лучше спекаются и контакты наполнитель — связка становятся более плотными (рис. 2). Указанные изменения микроструктуры образцов обуславливают повышение их прочностных свойств после высокотемпературного обжига при увеличении количества вводимого в состав массы нормального корунда.

Определение устойчивости масс к воздействию шлакометаллической смеси, образующейся при плавке железисто-алюминиевых сплавов, показало, что образцы, изготовленные из исследуемых масс, после проведения испытаний сохранили плотную структуру без трещин.

Таким образом, в результате выполненных исследований установлена возможность частичной (до 45 %) замены в составе

набивной муллитокорундовой массы с добавкой периклаза на борфосфатной связке марки ММКПБФ белого электроплавленого корунда нормальным электрокорундом.

На основании проведенных исследований разработан новый вид продукции — набивная муллитокорундовая масса на основе белого и нормального электроплавленого корундов с добавкой периклаза на борфосфатной связке марки ММКПНБФ, которая рекомендуется для выполнения футеровки индукционных тигельных печей плавки железисто-алюминиевых сплавов ООО «Донецкий завод ферросплавов».

## Заклучение

Выполнены исследования влияния количества нормального электроплавленого корунда производства ОАО «Запорожбразив», вводимого в состав муллитокорундовой массы с добавкой периклаза на борфосфатной связке марки ММКПБФ взамен электроплавленого корунда производства ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», на свойства указанной массы и образцов, изготовленных из нее.

В результате проведенных исследований установлена возможность частичной (до 45 %) замены в составе вышеуказанной массы белого электроплавленого

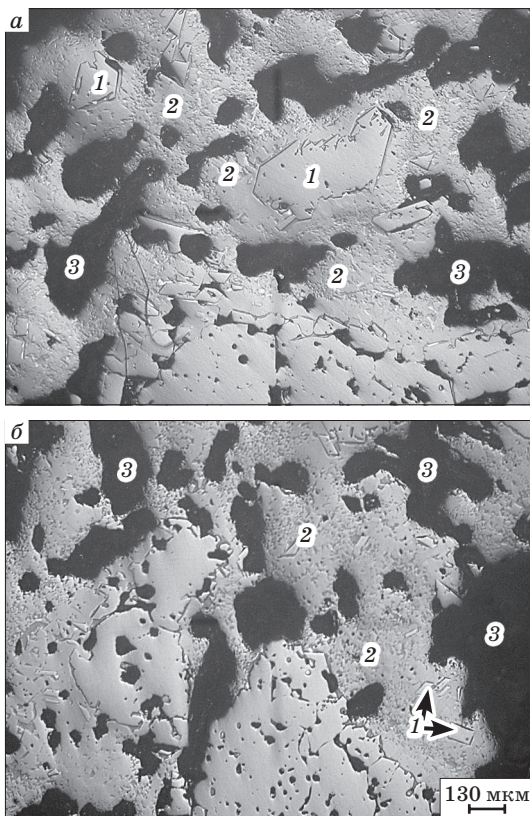


Рис. 2. Микроструктура образца из массы состава № 4, содержащей 45 % нормального корунда, после обжига при температуре 1580 °С:

- 1 — непрореагировавшие зерна корунда;  
2 — шпинель; 3 — поры



корунда нормальным электрокорундом. Использование нормального электроплавленого корунда обеспечивает повышение прочности образцов, изготовленных из набивной муллитокорундовой массы, после высокотемпературного обжига в  $\sim 1,5$  раза и снижение их открытой пористости в  $\sim 1,2$  раза.

На основании выполненных исследований разработан новый вид продукции — набивная муллитокорундовая масса на основе белого и нормального электроплавленого корундов с добавкой периклаза на борфосфатной связке марки ММКПНБФ. Разработанная набивная масса характеризуется следующими показателями физико-химических свойств:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — не менее 80 %;  $\text{SiO}_2$  — не более 3,5 %;  $\text{MgO}$  — в пределах 8,0—12,0 %;  $\text{TiO}_2$  — не более 2,0 %;  $\text{P}_2\text{O}_5$  — в пределах 0,5—1,0 %;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — не более 1,0 %; зерновой состав, мм — 3—0; предел прочности при сжатии после термообработки при 1580 °С — 37—40 МПа.

Набивная масса марки ММКПНБФ рекомендована для выполнения футеровки индукционных тигельных печей плавки железисто-алюминиевых сплавов ООО «Донецкий завод ферросплавов».

### Библиографический список

1. Стрелов К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. — М.: Металлургия, 1985. — 480 с.
2. Аксельрод Л. М. Новая техника, новые огнеупоры. Оценка эффективности применения огнеупоров / Л. М. Аксельрод, О. В. Квятковская // Новые огнеупоры. — 2002. — № 6. — С. 14—18.
3. Киявина С. М. Основные задачи, стоящие перед огнеупорной промышленностью (реферат) / С. М. Киявина // Новые огнеупоры. — 2004. — № 12. — С. 84—88.
4. Очагова И. Г. Направления развития мировой огнеупорной промышленности / И. Г. Очагова // Новые огнеупоры. — 2005. — № 7. — С. 79—81.
5. Использование лома огнеупорных изделий и нормального корунда в производстве набивных масс, сухих смесей, огнеупорных бетонов и мертелей / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, Л. А. Бабкина [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 3. — С. 42.
6. Муллитокорундовая масса с добавкой периклаза на борфосфатной связке для футеровки индукционных тигельных печей плавки железисто-алюминиевых сплавов / В. В. Примаченко, Л. А. Бабкина, И. В. Хончик [и др.] // Металлургическая и горнорудная пром-сть. — 2008. — № 6. — С. 67—68.
7. Майтра С. Влияние  $\text{TiO}_2$  на свойства низкоцементных глиноземошпильных бетонов / С. Майтра, С. Дас // Новые огнеупоры. — 2005. — № 12. — С. 64—68.
8. Sarkar R. Effect of addition of  $\text{TiO}_2$  on reaction sintered  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -spinel / R. Sarkar, G. Banerjee // J. Eur. Ceram. Soc. — 2000. — № 20. — P. 2133—2141.

Рецензент к. т. н. Гальченко Т. Г.