

*А. С. Рыщенко, д-р техн. наук Я. Н. Питак,
канд. техн. наук Т. Д. Рыщенко¹
(НТУ «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина;
¹Харьковская национальная академия городского хозяйства,
г. Харьков, Украина)*

Исследование изменения фазового состава муллитокорундового огнеупорного материала после испытания на шлакоустойчивость

Введение

Одним из основных свойств огнеупоров, применяемых в металлургических агрегатах, является шлакоустойчивость. Считается, что 50 % огнеупоров выходят из строя вследствие их недостаточной устойчивости против воздействия расплавов металла и шлака [1].

При внепечной обработке стали стопорные трубки, применяемые для защиты металлического стержня стопорного устройства от непосредственного воздействия металла и шлака, помимо оптимальной пористости и термостойкости должны иметь стойкость к действию шлаков [2—12].

Экспериментальная часть

Цель данной работы заключалась в исследовании изменения фазового состава муллитокорундового огнеупорного материала после испытания на шлакоустойчивость.

Испытанию на шлакоустойчивость подвергались три вида образцов огнеупорного материала: № 1, где в качестве связующего использовалась добавка «Реламикс»; № 2 — связующее ЛСТ; № 3 — заводской огнеупор (ПАО «КОЗ») (рис. 1).

Результаты и их обсуждение

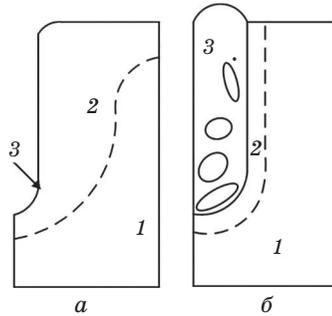
Образец № 1

Наименее измененная зона (рис. 2). Выделяются более крупные (и более плотные) участки заполнителя (высокоглиноземистый шамот, спеченный корунд) изометричной, неправильной формы размером 0,25—2,5 мм, максимум 3 мм и более тонкозернистая связующая масса. Участки (зёрна) высокоглиноземисто-

Рис. 1. Схематическое изображение части поперечного среза образцов после испытания на шлакоустойчивость:

a — образцы № 1 и 2; *б* — образец № 3.

В образцах различаются зоны: 1 — наименее измененная; 2 — рабочая; 3 — разъедания образца



го шамота состоят из корунда, муллита и стеклофазы. Размер кристаллов 4—20 мкм, максимум 40 мкм. Муллит образует призматические, таблитчатые кристаллы. Корунд наблюдается в виде изометричных и неправильной формы зерен размером 4—20 мкм. Количество корунда в участках варьирует от 0 до 30 % (в среднем 15—25 %), стеклофазы — от 3—5 до 6—8 %.

В участках (зернах) спеченного корунда присутствует корунд изометричной, неправильной формы размером 4—30 мкм, максимум 60 мкм, единицы до 120 мкм, цементуемый пленками стеклофазы от 3—5 до 6—8 %. Стеклофаза — от почти бесцветной до темно-бурой.

В связующей массе наблюдается также корунд, муллит и стеклофаза. Корунд образует изометричные, призматиче-

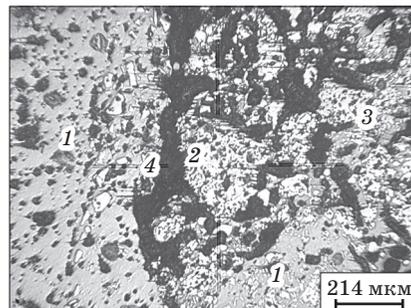
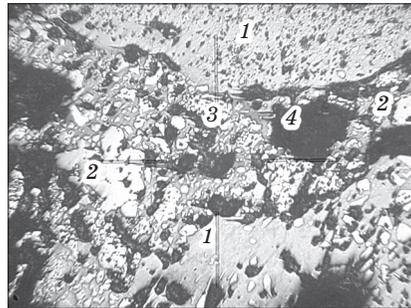
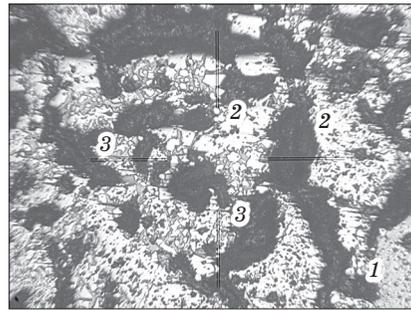


Рис. 2. Наименее измененная зона.

Общая микроструктура:

1 — участки высокоглиноземистого шамота (светлое — корунд, серое — муллит); 2 — спеченный корунд; 3 — связка (светлое — корунд, серое — муллит + стеклофаза); 4 — поры, трещины

ские кристаллы размером 4—20 мкм, максимум 40 мкм. Корунд в зернах заполнителя и в связке — от бесцветного до розоватого, то есть содержит в твердом растворе небольшое количество оксида хрома. Муллит образует призматические, таблитчатые кристаллы размером 4—20 мкм в пленках стеклофазы. Муллит + стеклофаза в связке составляет приблизительно 15 %.

На контакте участков заполнителя со связкой и в связке наблюдаются трещины шириной до 100 мкм. Поры в связке округлой, неправильной формы размером 4—60 мкм, максимум 100 мкм, иногда соединяющиеся (рис. 3).

Контакт с рабочей зоной неровный, извилистый, кое-где с проникновениями (углублениями) по порам и трещинам.

Рабочая зона, мощностью внизу — 0,5—1 мм, сбоку внизу — 1—2 мм (по трещине до 3 мм), сбоку вверх — до 3 мм. Рабочая зона состоит в основном из гексаалюмината кальция ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$), образующего игольчатые, таблитчатые кристаллы размером $(20 \div 100) \times 8$ мкм, максимум 200 мкм. Гексаалюминат кальция цементируется стеклофазой (N от 1,600 до 1,625), частично раскристаллизованной — наблюдаются призмы и неправильной формы зерна, пленки мелилитов с $N_{\text{cp}} \sim 1,655 \pm 0,005$, то есть по составу ~ 50 % окерманита ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) и 50 % геленита ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Также сохраняется корунд в виде зерен изометричной, неправильной формы. К контакту со шлаком

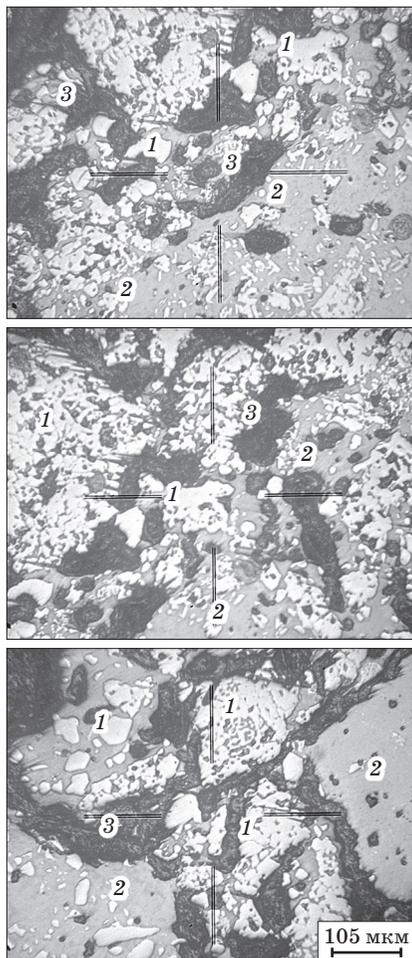


Рис. 3. Наименее измененная зона. Структура зерен. Контакт заполнитель — связка:
1 — корунд; 2 — муллит + стеклофаза;
3 — поры, трещины

корунд исчезает. Корунд приобретает зеленовато-буроватую окраску. К краю лунки образца увеличивается количество гексаалюмината кальция, мелилитов (рис. 4—5). В рабочей зоне наблюдаются поры округлой, удлинненной формы размером 0,1—0,4 мм, максимум 0,5 мм.

Зона разъедания практически отсутствует.

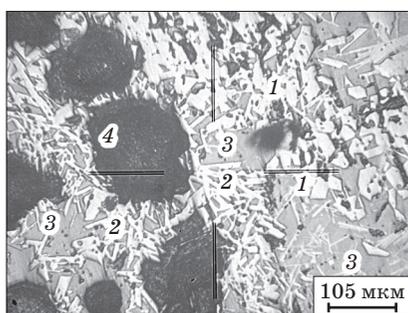
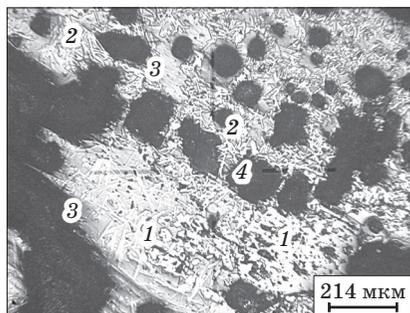
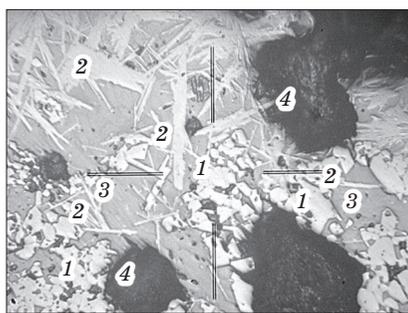
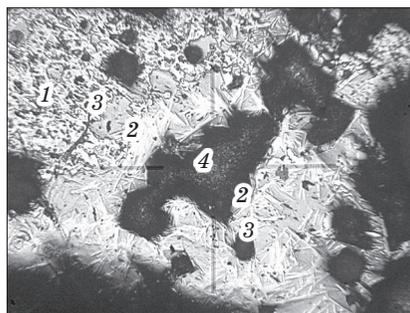
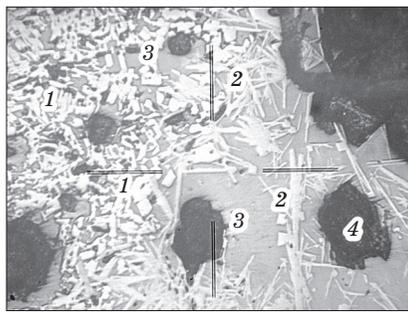
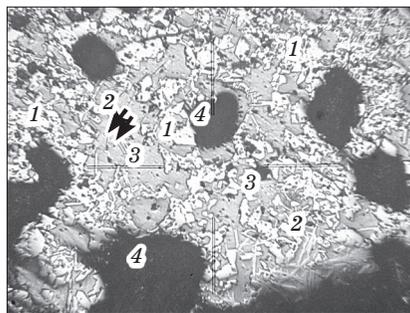


Рис. 4. Контакт рабочей зоны и шлака:

1 — корунд; 2 — $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ — иголки; 3 — мелилиты + стеклофаза; 4 — поры

Рис. 5. Микроструктура рабочей зоны:

1 — корунд; 2 — $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ — иголки; 3 — мелилиты + стеклофаза; 4 — поры

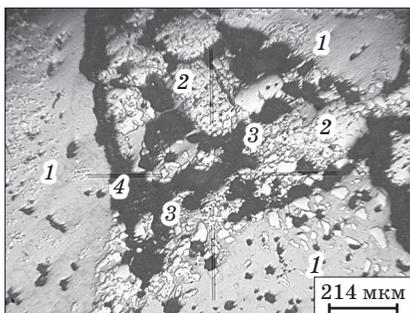


Рис. 6. Наименее измененная зона.

Общая микроструктура:

- 1 — участки высокоглиноземистого шамота (светлое — корунд, серое — муллит); 2 — спеченный корунд; 3 — связка (светлое — корунд, серое — муллит + стеклофаза); 4 — поры, трещины

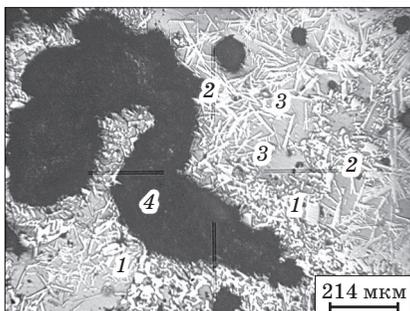
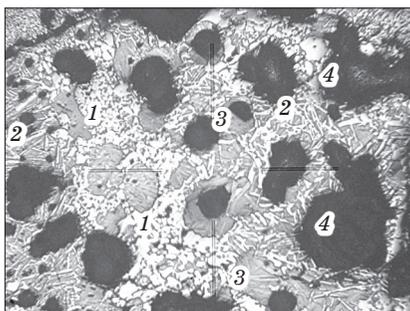


Рис. 7. Рабочая зона. Общая микроструктура:

- 1 — корунд; 2 — $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ — иголки; 3 — мелилиты + стеклофаза; 4 — поры

Образец № 2

Наименее измененная зона по минеральному составу и структуре похожа на аналогичную зону образца № 1 (рис. 6).

Рабочая зона имеет мощность внизу 1—1,5 мм и сбоку 1—3 мм (рис. 7).

По минеральному составу и структуре рабочая зона образца № 2 аналогична рабочей зоне образца № 1.

Образец № 3

Наименее измененная зона (рис. 8) по минеральному составу и структуре похожа на аналогичные зоны образцов № 1 и 2, отличается от них следующим:

1) корунд в связке в основном бесцветный, реже розоватый и коричневатый;

2) лучшей спеченностью, более плотной структурой, несколько меньше трещин и соединяющихся пор.

Рабочая зона в образце № 3 (рис. 9), мощностью 1—2 мм, максимум 3 мм. По минеральному составу и структуре похожа на зоны образцов № 1 и 2, возможно, в ней сохраняется больше корунда и несколько меньше новообразований.

Зона разъедания в образце № 3, в отличие от аналогичных зон образцов № 1 и 2, составляет 2—4 мкм.

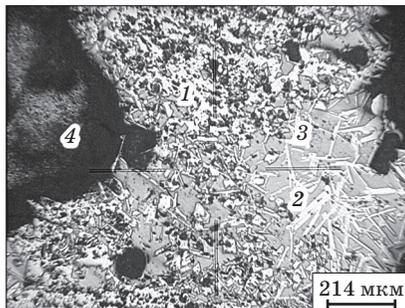
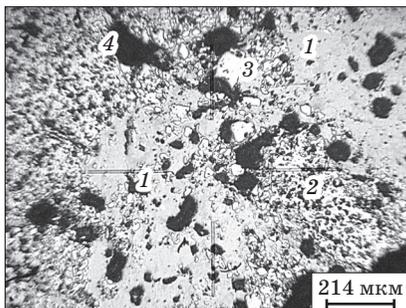
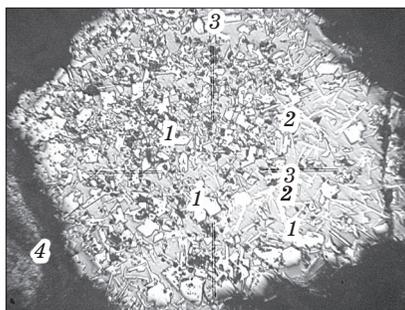
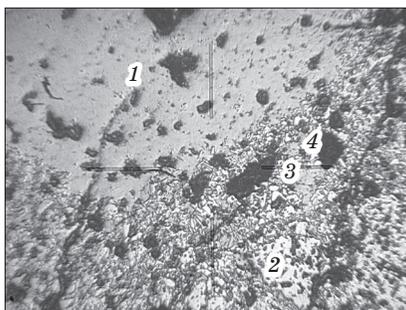


Рис. 8. Наименее измененная зона.

Общая микроструктура:

- 1 — участки высокоглиноземистого шамота (светлое — корунд, серое — муллит); 2 — спеченный корунд; 3 — связка (светлое — корунд, серое — муллит + стеклофаза); 4 — поры, трещины

Рис. 9. Рабочая зона:

- 1 — корунд; 2 — $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ — иглолочки; 3 — мелилиты + стеклофаза; 4 — поры

Таблица

Изменение фазового состава муллитокорундового огнеупора

№ образца	Зона	Мощность, мм	Примерное содержание, %				
			корунд	муллит	$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	мелилиты	стеклофаза
1	Наименее измененная	—	40—45	40—50	—	—	10—15
	Рабочая	0,5—3	30—50	До 1	25—30	20—25	10—15
2	Наименее измененная	—	40—45	40—50	—	—	10—15
	Рабочая	1—3	30—50	До 1	25—30	20—25	10—15
3	Наименее измененная	—	40—45	40—50	—	—	10—15
	Рабочая	1—2	40—60	До 1	20—25	20—25	10—12

Заклучение

Выполнено исследование изменения фазового состава образцов муллитокорундовых огнеупорных материалов, изготовленных со связующими добавками «Реламикс» и ЛСТ, в сопоставлении с заводским огнеупором после испытания на шлакоустойчивость. Установлено, что в процессе испытаний во всех образцах происходит проникновение расплава шлака в огнеупор (рабочая зона) по порам и трещинам и взаимодействие его с компонентами огнеупора. В результате взаимодействия компонентов огнеупора со шлаком происходит образование гексаалюмината кальция, мелилитов и стеклофазы. Количество компонентов огнеупора уменьшается, а количество новообразований увеличивается.

Выявлено, что по сравнению с заводским огнеупором образцы, полученные из масс с добавками «Реламикс» и ЛСТ, практически не разъедаются расплавом шлака.

Библиографический список

1. *Кащеев И. Д.* Испытание и контроль огнеупоров: учеб. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов. — М. : Интермет Инжиниринг, 2003. — 286 с.

2. *Кащеев И. Д.* Химическая технология огнеупоров: учеб. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.

3. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок : справочник в 2 кн. / под ред. И. Д. Кащеева, Е. Е. Грищенко. — М. : Интермет Инжиниринг, 2002. — Кн. 2: Служба огнеупоров. — 656 с.

4. *Рыщенко А. С.* Шамотные, муллитовые и муллитокорундовые стопорные трубки // Современные технологии тугоплавких неметаллических материалов : тез докл. I междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Харьков, 23—24 марта 2009 г. — Х. : НТУ «ХПИ», 2009. — С. 34.

5. *Рыщенко А. С.* О влиянии высокоглиноземистого шамота и спеченного корунда на свойства муллитокорундового огнеупора / А. С. Рыщенко, Я. Н. Питак, И. А. Остапенко, В. И. Лактионов // 36. наук. праць ВАТ «УкрНДІВ ім. А. С. Бережного». — Х. : Каравела, 2010. — № 110. — С. 161—166.

6. *Рыщенко А. С.* Оптимизация составов масс муллитокорундовых стопорных трубок с использованием симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента / А. С. Рыщенко, Я. Н. Питак, И. А. Остапенко // Вісник Нац. техн. ун-ту «ХПИ». — Х. : НТУ «ХПИ», 2010. — Вип. 22. — С. 38—43.

7. *Рыщенко А. С.* Оптимизация составов масс огнеупоров на основе муллитокорунда различного зернового состава и спеченного корунда / А. С. Рыщенко, Я. Н. Питак, В. А. Гончарова // Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов : тез. докл. II междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Харьков, 23—24 марта 2011 г. — Х. : НТУ «ХПИ», 2011. — С. 14.

8. *Рыщенко А. С.* Муллитокорундовый огнеупор на основе синтезированного высокоглиноземистого шамота / А. С. Рыщенко, Т. Д. Рыщенко, Я. Н. Питак //

Восточно-Европейский журн. передовых технологий. — 2011. — Т. 51, № 3/6. — С. 64—68.

9. *Рыщенко А. С.* Муллитокорундовые огнеупоры для внепечной обработки стали / А. С. Рыщенко, Я. Н. Питак, О. Я. Питак // Хімічна та сучасні технології : V міжнар. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, м. Дніпропетровськ, 20—22 квіт. 2011 р. : тези доп. — Д. : ДВНЗ «УДХТУ», 2011. — С. 329.

10. *Рыщенко А. С.* Исследование физико-механических свойств и фазового состава муллитокорундового огнеупорного материала для производства стопорных трубок при внепечной обработке стали / А. С. Рыщенко, Я. Н. Питак // 36. наук. праць ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — X. : ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО», 2011. — № 111. — С. 70—75.

11. *Рыщенко А. С.* Исследование влияния добавки «Реламикс» на свойства муллитокорундового огнеупора для разлива стали / А. С. Рыщенко, Я. Н. Питак, В. А. Гончарова // Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів : Укр. наук.-техн. конф. з міжнародною участю, Дніпропетровськ, 11—12 жовт. 2011 р. : тези доп. — Д. : ДВНЗ «УДХТУ», 2011. — С. 19.

12. *Рыщенко А. С.* Разработка составов муллитокорундового огнеупорного материала для внепечной обработки стали с использованием различных связующих / А. С. Рыщенко // Междунар. науч.-техн. конф. «Технология и применение огнеупоров и техн. керамики в пром-сти», г. Харьков, 24—25 апр. 2012 г. : тез. докл. / ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — X., 2012. — С. — 13—15.

Рецензент к. т. н. Чаплянко С. В.