

*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)*

Исследование влияния вида и количества алюмомагнезиальной шпинели на свойства образцов из сухой корундошпинельной 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; 2] или вибрации [3—5].

ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» разработана и изготавливается на собственном опытном производстве в соответствии с требованиями ТУ У 26.2-00190503-353: 2011 высокоогнеупорная сухая корундошпинельная смесь марки СКШ, которая успешно используется для футеровки тиглей индукционных печей, применяющихся при выплавке инструментальной, быстрорежущей и нержавеющей марок стали [6]. Технология изготовления этой смеси предусматривает использование импортной спеченной алюмомагнезиальной шпинели с соотношением Al_2O_3 к $MgO = 78:22$ марки AR-78 производства немецкой фирмы «Almatis», применение которой, согласно [7], способствует повышению стойкости массы к шлаковой коррозии.

В Украине спеченная шпинель не изготавливается. Изготавливается в нашем институте только плавленая шпинель с соотношением Al_2O_3 к $MgO = 85:15$ для собственных нужд. С использованием этой плавленой шпинели в институте изготавливаются конкурентоспособные по качеству и цене корундошпинельные пробки для продувки стали [8] и тигли для плавки жаропрочных сплавов [9].

По данным работ [10; 11] плавленые материалы имеют в сопоставимых условиях в 1,3—1,6 раза более высокую коррозионную износоустойчивость по сравнению с их спеченными аналогами.

В этой связи представляло научный и практический интерес проведение сопоставительных исследований влияния указанных импортной и отечественной алюмомагнезиальной шпинели на свойства образцов из сухой корундошпинельной смеси. В настоящей статье изложены результаты этих исследований.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали следующие сырьевые материалы: плавный корунд собственного изготовления; спеченную алюмомагнезиальную шпинель с соотношением Al_2O_3 к $\text{MgO} = 78:22$ марки AR-78 производства немецкой фирмы «Almatis»; плавную алюмомагнезиальную шпинель с соотношением Al_2O_3 к $\text{MgO} = 85:15$ также собственного изготовления и водный 12 % раствор декстрина.

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

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	MnO	Cr_2O_3	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	TiO ₂
Плавный корунд	0,04	99,60	0,08	0,04	—	—	—	—	0,24	—
Спеченная шпинель с соотношением Al_2O_3 к $\text{MgO} = 78:22$	0,06	77,30	0,34	0,07	0,38	21,80	—	—	0,05	—
Плавная шпинель с соотношением Al_2O_3 к $\text{MgO} = 85:15$	0,30	83,40	0,32	0,26	0,55	15,12	—	—	0,05	—

Таблица 2

Фазовый состав алюмомагнезиальной шпинели

Наименование материала	Содержание фаз, об. %			
	Шпинель	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Щелочной $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Примеси
Спеченная шпинель с соотношением Al_2O_3 к $\text{MgO} = 78:22$	97—98	—	—	2—3
Плавная шпинель с соотношением Al_2O_3 к $\text{MgO} = 85:15$	86—88	5—7	5—7	—

Как видно из табл. 1, спеченная и плавленая шпинели отличаются между собой как по содержанию образующих шпинель оксидов Al_2O_3 и MgO , так и примесных оксидов Fe_2O_3 и CaO (в спеченной соответственно 77,3; 21,8; 0,07 и 0,38 %; в плавленной — 83,4; 15,12; 0,26 и 0,55 %). Из табл. 2 видно, что эти шпинели отличаются и по фазовому составу (спеченная практически полностью состоит из фазы собственно шпинели — 97—98 %, в плавленной содержание этой фазы является значительно более низким — 86—88 % и в ней содержится по 5—7 % $\alpha-Al_2O_3$ и щелочного $\beta-Al_2O_3$).

Вещественный состав опытных сухих смесей представлен в табл. 3.

Составы шихт опытных сухих смесей

Таблица 3

Компоненты шихты, мас. %	Составы шихт			
	1	2	3	4
Зернистая составляющая:				
плавный корунд	+	+	+	+
спеченная шпинель	7	-	-	-
плавная шпинель	-	7	14	20
Тонкомолотая составляющая:				
плавный корунд	+	+	+	+
спеченная шпинель	7	-	-	-
плавная шпинель		7	7	7
Водный раствор декстрина (сверх 100 %)	+	+	+	+

Расчеты, выполненные нами, показывают, что содержание в смесях 1, 2, 3 и 4 фазы собственно шпинели составляет соответственно: 13,58—13,72 %; 12,04—12,32 %; 18,06—18,48 % и 23,22—23,76 %.

В шихтах зернистая и тонкомолотая составляющие были представлены плавным корундом и шпинелью (спеченной или плавной), причем тонкомолотая составляющая — их вибромолотой смесью. Для проведения исследований было приготовлено четыре шихты (табл. 3): шихта 1 — базовая шихта, которая по компонентному, химическому и зерновому составам соответствует смеси марки СКШ с добавкой спеченной шпинели в количестве 14 % (по 7 % зернистой и тонкомолотой); шихты 2, 3 и 4 — шихты с добавкой плавной шпинели в количестве 14, 21 и 27 мас. % соответственно (в каждой из этих шихт

содержание тонкомолотой шпинели составляет 7 %, остальные 7, 14 и 20 % — зернистая шпинель).

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 40×40×40 мм) изготавливали методом прессования при удельном давлении 50 Н/мм². Образцы-кубы для определения шлакоустойчивости прессовали с отверстием диаметром 15 и глубиной 22 мм. Образцы выдерживали на воздухе в течение суток, затем сушили при температуре (110±10)°С (2 ч). Образцы с отверстиями предварительно обжигали в лабораторной муфельной печи при температуре 1000°С (это соответствует температуре нагрева индукционных тигельных печей перед введением их в эксплуатацию). В отверстия обожженных при 1000°С 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. %: SiO₂ — 39,30; Al₂O₃ — 11,30; TiO₂ — 1,56; Fe₂O₃ — 6,30; CaO — 15,40; MgO — 4,46; MnO — 1,00; Cr₂O₃ — 9,80; Na₂O+K₂O — > 5,00. Огнеупорность шлака — 1370°С. Затем все образцы (цилиндры и кубы со шлаком) обжигали при 1580°С (температура выплавки нержавеющей стали) 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 алюмомагнезиальной шпинели и термообработанных образцов выполняли в проходящем поляризованном свете в иммерсионных препаратах на микроскопе МИН-8 и в отраженном свете (аншлифы) на микроскопе НИ-2Е по методикам, разработанным в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО».

Результаты и их обсуждение

Свойства сухих смесей приведены в табл. 4, свойства обожженных при 1580 °С образцов, — в табл. 5, а их внешний вид после определения шлакоустойчивости — на рисунке.

Таблица 4

Свойства сухих смесей

Наименование свойств	Показатели свойств для шихт			
	1	2	3	4
Химический состав, массовая доля на прокаленное вещество, %:				
Al ₂ O ₃	96,00	96,50	95,80	94,70
Fe ₂ O ₃	0,20	0,13	0,12	0,11
SiO ₂	0,45	0,28	0,35	0,33
MgO	2,36	2,08	3,13	4,08
Зерновой состав, остаток на сетке, %:				
№ 1,6	16,5	19,3	19,5	17,9
№ 1	11,4	15,0	14,2	12,8
№ 05	25,8	23,2	22,9	22,7
№ 01	25,7	23,3	23,2	25,7
№ 0063	4,0	3,7	3,6	3,8
проход через сетку № 0063, %	16,6	15,5	16,6	17,1

Таблица 5

Свойства обожженных при 1580 °С образцов

Наименование свойств	Показатели свойств образцов из шихт			
	1	2	3	4
Открытая пористость, %	26,00	27,00	26,70	26,50
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,88	2,85	2,87	2,87
Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	18,90	17,80	18,60	19,00
Изменение линейных размеров (усадка), %	-0,16	-0,12	-0,13	-0,14
Шлакоустойчивость:				
площадь разъедания, мм ²	Нет	Нет	Нет	Нет
площадь пропитки, мм ²	263	280	190	160

Анализ данных, приведенных в табл. 4, свидетельствует о том, что все смеси 1—4 по зерновому составу практически не отличаются между собою. По химическому составу они отличаются. В смесях 1 и 2, где количество компонента шпинели

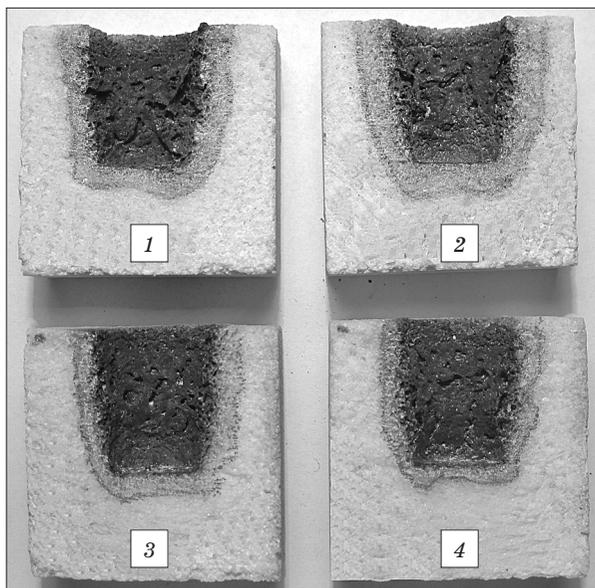


Рис. Внешний вид образцов после определения их шлакоустойчивости:

- 1 — с добавкой 14 мас. % спеченной шпинели (шихта 1);
- 2 — с добавкой 14 мас. % плавленной шпинели (шихта 2);
- 3 — с добавкой 21 мас. % плавленной шпинели (шихта 3);
- 4 — с добавкой 27 мас. % плавленной шпинели (шихта 4)

одинаковое (по 14 %), содержание Al_2O_3 составляет 96,00 и 96,50 %, MgO — 2,36 и 2,08 % соответственно, что согласуется с данными по химсоставам шпинелей, приведенными в табл. 1. При увеличении в смесях 3 и 4 количества плавленной шпинели до 21 и 27 % соответственно уменьшается содержание в них Al_2O_3 (95,80 и 94,70 %) и увеличивается содержание MgO до 3,13 и 4,08 %.

Из табл. 5 видно, что свойства образцов из всех смесей после обжига при температуре 1580 °С являются, за исключением площади пропитки шлаком, практически одинаковыми, в том числе во всех образцах отсутствует их разъедание шлаком (рисунок). Площадь же пропитки образцов шлаком является различной: у образцов из смесей 3 и 4, содержащих плавленную шпинель в количестве 21 и 27 мас. %, она значительно меньше (190 и 160 мм²), чем у образцов из смесей 1 и 2 (263 и 280 мм²), содержащих по 14 мас. % спеченной (смесь 1) и плавленной (смесь 2) шпинели.

Площадь пропитки образцов из смеси 1 со спеченной шпинелью и смеси 2 с плавленной шпинелью, при одинаковом содержании в смесях компонента шпинели (по 14 %), является близкой (263 и 280 мм² соответственно). Увеличение (на ~ 6 %) площади пропитки образцов из смеси 2 с плавленной шпинелью по сравнению с образцами из смеси 1 со спеченной шпинелью объясняется меньшим, как показано выше, содержанием (на ~ 9 %) фазы собственно шпинели в смеси 2.

Выполненные нами расчеты показывают, что использование в условиях ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» изготавливаемой в институте отечественной плавленной шпинели (с соотношением Al₂O₃ к MgO = 85:15) в опробованных количествах (14—27 %) в шихте для получения сухой корундошпинельной смеси является экономически целесообразным, так как это обеспечивает шлакоустойчивость образцов на уровне с образцами с более чистой импортной спеченной шпинелью (с соотношением Al₂O₃ к MgO = 78:22) при одинаковом содержании в смеси компонента шпинели (14 %) либо обеспечивает увеличение шлакоустойчивости (на ~ 28—40 %) при содержании в смеси плавленной шпинели в количествах 21 и 27 %.

В результате выполненных петрографических исследований образцов после определения их шлакоустойчивости установлено, что в образцах, содержащих как спеченную, так и плавленную шпинель, различаются две зоны: светлая — наименее измененная зона и бурая — зона пропитки. Наименее измененная зона состоит из зернистого заполнителя < 0,5 мм и дисперсной связующей массы < 0,1 мм, которые представлены плавленным корундом и шпинелью (спеченной или плавленной), последняя — с показателем преломления $N_{\text{сум}} \approx 1,730 \pm 0,003$, то есть в виде твердого раствора оксида алюминия в шпинели. На поверхности отдельных зерен шпинели наблюдается корунд в виде мелких (< 4 мкм) иголок, что свидетельствует о том, что (как было установлено в работе [12]) при первом нагреве твердого раствора Al₂O₃ в шпинели до температуры выше 1500 °С протекает процесс его частичного распада. В зоне пропитки отмечается следующее: корунд, взаимодействуя со шлаковым расплавом, постепенно растворяется в нем — количество и размер зерен его уменьшаются, углы постепенно сглаживаются, а края несут следы коррозии, образуя анизотропные силикаты с показателем преломления $N_p > 1,780$, возможно группы пироксенов и твердые растворы оксидов шлака в гексаалюминате кальция. Изотропная же шпинель постепенно насыщается оксидами

из шлака, приобретая желтовато-буроватый цвет, показатель преломления возрастает до 1,760, а в самой краевой части — до 1,780, то есть, образуя шпинелиды.

Заключение

Выполнены сопоставительные исследования влияния вида алюмомагнезиальной шпинели (спеченная с соотношением Al_2O_3 к $\text{MgO} = 78:22$ марки AR-78 производства немецкой фирмы «Almatis» и плавленной с соотношением Al_2O_3 к $\text{MgO} = 85:15$, изготавливаемой в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» — по 14 % в шихте, а также сопоставительные исследования влияния количества указанной плавленной шпинели в шихте (14, 21 и 27 %) на свойства образцов из сухой корундошпинельной смеси. Установлено, что свойства образцов, за исключением шлакоустойчивости, при всех опробованных количествах шпинели в смесях (как спеченной, так и плавленной) являются практически одинаковыми, в том числе во всех образцах отсутствует их разведение использованным в исследованиях кислым шлаком. Шлакоустойчивость же образцов является различной: у образцов из смесей, содержащих плавленную шпинель в количествах 21 и 27 %, она значительно выше (на $\sim 28\text{—}40\%$), чем у образцов из смесей, содержащих по 14 % спеченной и плавленной шпинели соответственно (для этих двух смесей шлакоустойчивость является близкой). В ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» используется изготавливаемая в институте отечественная плавляная шпинель (с соотношением Al_2O_3 к $\text{MgO} = 85:15$) в шихте для изготовления сухой корундошпинельной смеси для футеровки индукционных тигельных печей с температурой службы выше 1580°C , так как это является экономически целесообразным.

Библиографический список

1. *Ерошин М. А.* Высокоогнеупорная периклазошпинельная масса для набивной футеровки тиглей индукционных печей / М. А. Ерошин, Е. В. Михайлов // Новые огнеупоры. — 2005. — № 3. — С. 8—9.
2. 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.
3. Огнеупоры для печей литейного производства / Е. Е. Гришенков, Л. Я. Копейкина, В. П. Ененко [и др.] // Новые огнеупоры. — 2002. — № 1. — С. 49—59.
4. Корундсодержащие 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.

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

6. Dry corundum spinel mix for the lining of induction crucible furnaces / [V. V. Primachenko, V. V. Martynenko, L. A. Babkina, L. N. Soloshenko] // Proc. Intern. Conf. UNITECR'05. — Orlando (USA), 2005. — P. 670—672.

7. Штиннесен И. Магнезиальноглиноземистая шпинель как сырье для получения высококачественных ковшевых огнеупоров / И. Штиннесен, Г. Бухель, А. Бур // Металлургическая и горнорудная пром-сть. — 2004. — № 4. — С. 52—57.

8. Влияние плавеной шпинели на свойства корундошпинельных продувочных пробок для сталковшей / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, В. А. Устиченко [и др.] // Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». — Х. : Каравела, 2007. — № 107. — С. 10—16.

9. Исследование влияния зерновых составов плавеных периклаза и шпинели и их количества на свойства периклазошпинельных тиглей / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, В. А. Устиченко [и др.] // Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». — Х. : Каравела, 2007. — № 107. — С. 17—21.

10. Производство плавеных огнеупорных материалов в ОАО «ДИНУР» / А. М. Гороховский, Л. А. Карпец, В. А. Перепелицын [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 3. — С. 95—98.

11. Термостойкость плавеных материалов / В. А. Перепелицын, А. М. Гороховский, Л. А. Карпец [и др.] // Новые огнеупоры. — 2012. — № 8. — С. 11—16.

12. Исследование влияния температуры отжига на распад твердых растворов в плавеном алюмомагнезиальном шпинельном материале / В. В. Примаченко, В. А. Устиченко, С. В. Чаплянко [и др.] // Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». — Х. : Каравела, 2005. — № 105. — С. 26—30.

Рецензент к. т. н. Чаплянко С. В.