

*Д-р техн. наук В. В. Примаченко,
канд. техн. наук В. В. Мартыненко,
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)*

Исследование влияния вида и дисперсности кремнийсодержащей добавки на свойства образцов из набивной муллитокорундовой массы

Введение

Одной из основных мировых тенденций является увеличение производства и применения в различных отраслях промышленности неформованных огнеупоров (бетонов, пластичных и набивных масс, торкрет-масс и т. д.), служебные свойства которых не уступают эксплуатационным характеристикам формованных обожженных изделий [1; 2].

В ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» разработаны и изготавливаются высококачественные неформованные огнеупорные материалы различных видов, в том числе набивная муллитокорундовая масса марки ММК-90. Указанная масса в течение ряда лет успешно применяется для выполнения футеровки индукционных канальных печей плавки и выдержки чугуна «Пикс-20» и «ЛФР-45»; агрегатов «МДН» (магнитодинамических насосов); подин нагревательных печей с шагающим подом, имеющих большие удельные нагрузки на подовые балки; шлаковых поясов и гнезд сталеразливочных ковшей, подвергающихся жестким условиям эксплуатации, и т. д. [3—7].

Масса марки ММК-90 характеризуется высокими показателями служебных свойств, однако повышение требований к стойкости огнеупорных футеровок тепловых агрегатов приводит к необходимости дальнейшего совершенствования технологии изготовления существующих видов набивных масс с целью улучшения их качества.

Согласно [8; 9], наличие в огнеупорном материале очень дисперсного и чистого кремнезема, который является активной

связкой для керамических частиц, а при более высоких температурах вступает в реакцию с компонентами шихты, образуя новые огнеупорные соединения (в частности муллит), позволяет получить высокую прочность высокоглиноземистых огнеупоров.

В связи с вышеизложенным, представляло интерес проведение сопоставительных исследований влияния вида и дисперсности кремнийсодержащих добавок (микрокремнезема марки MS-968 фирмы «Elkem Materials», пылевидного кварца марки А производства ООО ПКФ «СТАРК», кремнийорганической жидкости ГКЖ-11К марки В) на свойства образцов из набивной муллитокорундовой массы ММК-90.

В настоящей статье изложены результаты этих исследований.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали следующие сырьевые материалы: белый электроплавленный корунд собственного производства; неметаллургический глинозем марки ГК-1 по ГОСТ 30559—98 производства ОАО «Бокситогорский глиноземный завод» (Россия); кварцевый песок марки ПК-015-3 по ДСТУ БВ. 2.7-131:2007 Водолажского месторождения; микрокремнезем марки MS-968 производства фирмы «Elkem Materials» (Норвегия); молотый пылевидный кварц марки А по ГОСТ 9077—82 производства ООО ПКФ «СТАРК»; гидрофобизирующую кремнийорганическую жидкость ГКЖ-11К марки В по ТУ У 24-1-00203625-128:2006; ортофосфорную кислоту марки «В» по ТУ У 6-05766356-037-98 с плотностью 1,42 г/см³.

Массовая доля SiO₂ в используемых кремнийсодержащих добавках составляет, %: в микрокремнеземе марки MS-968 — 94,8; в пылевидном кварце марки А — 99,4 и в гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-11К марки В — 16,2.

Проба микрокремнезема марки MS-968 состоит в основном из бесцветного прозрачного внешне бесструктурного изотропного вещества с $N_{\text{сум}} \approx 1,489 \pm 0,003$ (93—95 об. %). Максимальный размер частиц < 4 мкм, преобладающий — $\ll 2$ мкм. В общей массе пробы также отмечаются черные немагнитные (углеродистые) частицы (~3—5 об. %); карбонаты (~1—2 об. %); анизотропные частицы с $N > N$ основной массы (до 1 об. %).

Проба пылевидного кварца марки А представлена угловатыми частицами неправильной формы (изометричными и несколько удлиненными) с максимальным размером 130 мкм, преобладающим — < 4—30 мкм.

Белый электроплавленный корунд фракции ниже 3 мм использовали в качестве крупнозернистого заполнителя, а тонкомолотая составляющая массы представляла собой смесь совместного помола глинозема и кварцевого песка. В качестве связующего использовали ортофосфорную кислоту с плотностью 1,42 г/см³.

Массы для исследований получали смешением крупнозернистой и тонкомолотой составляющих, отдозированных в определенных соотношениях, и кремнийсодержащих добавок, взятых в заданных количествах сверх 100 %. При этом микрокремнезем и пылевидный кварц вводили в смесь совместного помола глинозема и кварцевого песка, а гидрофобизирующую кремнийорганическую жидкость добавляли в готовую массу.

Вещественный состав масс представлен в табл. 1.

Таблица 1

Вещественный состав масс

Состав шихты, %	Номер шихты			
	1	2	3	4
Крупнозернистая составляющая: белый электроплавленный корунд	+	+	+	+
Тонкомолотая составляющая: смесь совместного помола глинозема и кварцевого песка	+	+	+	+
Кремнийсодержащие добавки (сверх 100 %): микрокремнезем марки MS-968 пылевидный кварц марки А ГКЖ-11К марки В	—	0,85	—	—
	—	—	0,8	—
	—	—	—	5
Связующее (сверх 100 %): ортофосфорная кислота с плотностью 1,42 г/см ³	+	+	+	+

Лабораторные образцы (цилиндры диаметром 36 мм и высотой 36 и 50 мм, кубы с ребром 40 мм с цилиндрическим углублением диаметром 15 и глубиной 22 мм) изготавливали методом прессования при удельном давлении 80 МПа. Образцы выдерживали на воздухе в течение суток, а затем сушили при 110 °С и обжигали при различных температурах.

Определение свойств набивных масс и изготовленных из них образцов осуществляли согласно стандартам Украины: химический состав масс определяли по ГОСТ 2642.0—86; зерновой состав — по ГОСТ 27707—88; предел прочности при сжатии обожженных образцов — по ГОСТ 4071.1—94; температуру начала размягчения — по ГОСТ 4070—2000 (ИСО 1893-89).

Термостойкость образцов определяли согласно методической инструкции ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» МИ 322-40-2005 на предварительно термообработанных при 1100 °С с выдержкой 2 ч образцах — цилиндрах с диаметром 36 и высотой 50 мм по режиму 1300 °С — вода.

Шлакоустойчивость образцов оценивали тигельным методом при 1580 °С (8 ч) на предварительно обожженных при 1100 °С (2 ч) образцах-кубах. Для данных исследований использовали шлак из агрегата «МДН» ООО «Мотордеталь — Копотоп» следующего химического состава, мас. %: Al₂O₃ — 16,2; SiO₂ — 57,5; Fe₂O₃ — 5,1; Na₂O — 0,2; K₂O — 0,4; CaO — 1,7; MgO — 0,5; MnO — 16,1; TiO₂ — 0,7; Cr₂O₃ — 0,2. Огнеупорность шлака — 1090 °С.

Петрографические исследования термообработанных образцов выполняли на полированных шлифах на универсальном микроскопе NU-2E и в иммерсионных препаратах на оптическом микроскопе МИН-8 по методикам, разработанным и действующим в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО».

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что все опытные массы по зерновому и химическому составу соответствуют требованиям технических условий ТУ У 26.2-00190503-329:2009 с изм. № 1 для марки ММК-90, при небольшом закономерном увеличении массовой доли SiO₂ в составах, изготовленных с использованием кремнийсодержащих добавок.

Массы, содержащие микрокремнезем и пылевидный кварц (шихты 2, 3), имеют формовочные свойства, аналогичные таковым для массы из шихты 1 без исследуемых добавок. При использовании ГКЖ-11К (шихта 4) формовочные свойства массы несколько ухудшаются (т. е. «пирожок», образующийся при сжатии массы в ладони, рыхловатый и осыпается), что, вероятно, обусловлено гидрофобизирующим действием указанной добавки.

Свойства образцов из опытных масс представлены в табл. 2.

Анализ приведенных в табл. 2 данных свидетельствует о том, что использование микрокремнезема, пылевидного кварца и ГКЖ-11К в выбранном количестве (~ 0,8 мас. % в пересчете на SiO₂) обеспечивает значительное увеличение предела прочности при сжатии образцов: в ~ 1,5—1,7 раза после обжига при температуре 1100 °С и в ~ 1,3—1,4 раза после обжига при 1580 °С. Показатели открытой пористости и кажущейся плотности

Таблица 2

Свойства образцов из опытных масс в зависимости от вида и дисперсности кремнийсодержащей добавки

Наименование свойств	Показатели свойств образцов из шихт			
	1	2	3	4
Кажущаяся плотность свежесформованного сырца, г/см ³	2,91	2,98	2,98	2,96
Предел прочности при сжатии, МПа: после обжига при 1100 °С (4 ч)	54	92	80	91
после обжига при 1580 °С (8 ч)	73	100	97	99
Открытая пористость, %: после обжига при 1100 °С (4 ч)	23,9	23,9	24,7	23,8
после обжига при 1580 °С (8 ч)	22,4	22,8	23,8	17,6
Кажущаяся плотность, г/см ³ : после обжига при 1100 °С (4 ч)	2,84	2,80	2,79	2,80
после обжига при 1580 °С (8 ч)	2,87	2,83	2,80	2,93
Изменение линейных размеров, %: после обжига при 1100 °С (4 ч)	-0,08	+0,27	+0,06	-0,05
после обжига при 1580 °С (8 ч)	-0,38	-0,23	-0,36	-1,30

обожженных образцов из шихт 1—3 находятся практически на одном уровне. При использовании ГКЖ-11К (шихта 4) образцы, обожженные при температуре 1580 °С, характеризуются более высокой кажущейся плотностью, пониженной открытой пористостью и значительной усадкой (-1,30 %) по сравнению с остальными образцами. Это объясняется более интенсивным спеканием образцов из шихты 4, обусловленным флюсующим действием щелочных оксидов, содержащихся в ГКЖ-11К. Согласно [10], огнеупорный материал, предназначенный для выполнения футеровки индукционных печей, не должен иметь больших объемных изменений в службе (усадки или роста) из-за возможного растрескивания футеровки. Поэтому, учитывая, что применение ГКЖ-11К связано с определенными технологическими трудностями (в частности, с ухудшением формовочных свойств массы и увеличением усадки изготовленных из нее образцов), а микрокремнезем марки MS-968 является достаточно дефицитным и дорогостоящим материалом, с экономической и технологической точки зрения наиболее целесообразным является использование в качестве кремнийсодержащей добавки в составе набивной муллитокорундовой массы пылевидного кварца марки А.

Для шихт 1 (исходной) и 3 (с добавкой пылевидного кварца, выбранной в качестве оптимальной) были проведены дополнительные исследования свойств изготовленных из них образцов: температуры начала размягчения, термостойкости и шлакоустойчивости. Полученные результаты (табл. 3 и рис. 1) свидетельствуют о том, что введение в состав массы добавки пылевидного кварца позволяет сохранить показатели исследованных эксплуатационных свойств на достаточно высоком уровне. Улучшение шлакоустойчивости (в $\sim 1,2$ раза) образцов из шихты 3, по-видимому, обусловлено повышенной вязкостью жидкой фазы, насыщенной SiO_2 , в слое проникновения шлака.

Таблица 3

Свойства образцов

Наименование свойств	Показатели свойств образцов из шихт	
	1	3
Температура начала размягчения под нагрузкой 0,2 МПа, °С	1460	1430
Термостойкость, теплосмен 1300 °С — вода	> 20	> 20
Шлакоустойчивость при температуре 1580 °С: площадь разъедания, мм ² площадь пропитки, мм ²	Нет 735	Нет 611

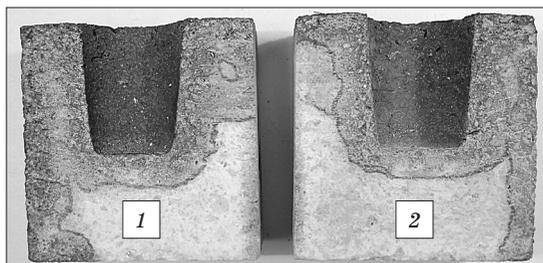


Рис. 1. Внешний вид образцов после определения шлакоустойчивости:
1 — состав 1 без добавки; 2 — состав 3 с добавкой пылевидного кварца

По данным петрографических исследований, после обжига при температуре 1100 °С связующая масса образцов из всех опытных шихт состоит из зерен спеченного корунда (бывший ГК), зерен кварца и тонкодисперсного криптористаллического вещества с показателем светопреломления $1,520 < N_{\text{сум}} < 1,600$. Тонкодисперсное криптористаллическое вещество, которое

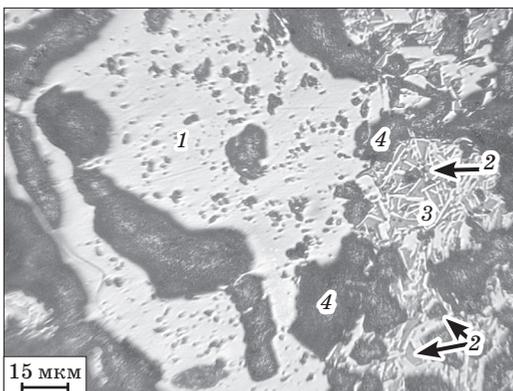


Рис. 2. Микроструктура образца ($\times 6$) из шихты 1 (без добавок) после обжига при температуре $1580\text{ }^{\circ}\text{C}$:

1 — зерна заполнителя (плавленый корунд); 2 — муллит + стекловидное вещество; 3 — спеченный корунд (ГК); 4 — поры

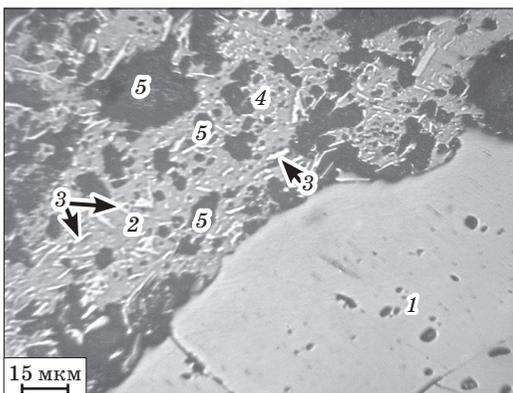


Рис. 3. Микроструктура образца ($\times 6$) из шихты 2 (с добавкой микрокремнезема) после обжига при температуре $1580\text{ }^{\circ}\text{C}$:

1 — зерна заполнителя (плавленый корунд); 2 — муллит; 3 — спеченный корунд (ГК); 4 — стекловидное вещество; 5 — поры

Спеченный корунд образует негустой сrostок из неориентированных удлинённых зерен. Размер зерен спеченного корунда в образце из шихты 1 составляет $(< 4-8) \times (8-20)$ мкм. В образцах из шихт 2 и 3 зерна спеченного корунда несколько мельче $[(< 4-6) \times (6-15)$ мкм], некоторые из них корродированны,

«цементирует» мелкие зерна спеченного корунда (ГК), вероятно, представлено муллитом, фосфатами алюминия (AlPO_4) и стекловидным веществом. В образце из шихты 4 количество тонкодисперсного кристоллического вещества несколько больше по сравнению с остальными образцами.

Образцы из всех опытных шихт, обожженные при температуре $1580\text{ }^{\circ}\text{C}$, состоят из зерен заполнителя, связующей массы и пор.

Зерна заполнителя пористо-трещиноватые угловатые неправильной формы, представлены плавленым корундом.

Связующая масса образцов из шихт 1—3 состоит из спеченного корунда (бывший ГК), муллита (образовавшегося из глинозема и кварцевого песка) и стекловидного вещества (рис. 2—4).

что свидетельствует о более интенсивном протекании реакции образования муллита.

Муллит наблюдается в виде густого сростка из кристаллов коротко-призматической и неправильной формы размером ≤ 4 мкм (для образца из шихты 1) и ≤ 6 мкм (для образцов из шихт 2 и 3). Муллит заполняет промежутки между зернами спеченного корунда, выполняя роль «базального цемента». Количество муллита при введении добавок микрокремнезема и пылевидного кварца несколько больше (~ 17 — 23 % от связующей массы образца против ~ 15 — 20 % в образце без добавки).

Стекловидное вещество наблюдается в межкристаллическом пространстве в виде мелких (≤ 4 мкм) выделений неправильной формы (чаще среди муллита, но в образцах из шихт 2 и 3 есть и прямые контакты со спеченным корундом). Количество стекловидного вещества при введении добавок микрокремнезема и пылевидного кварца несколько возрастает (на ~ 1 — 2 %).

Контакты «заполнитель — связка» в образце из шихты 1 — через полукольцевые трещины и цепочки пор, реже — точечные и плотные в виде нешироких (до 10 — 20 мкм) участков (типа «мостиков») через муллит или пленочки стеклофазы.

В образцах из шихт 2 и 3 контакты «заполнитель — связка» такие же, как и в образце из шихты 1, но здесь чаще

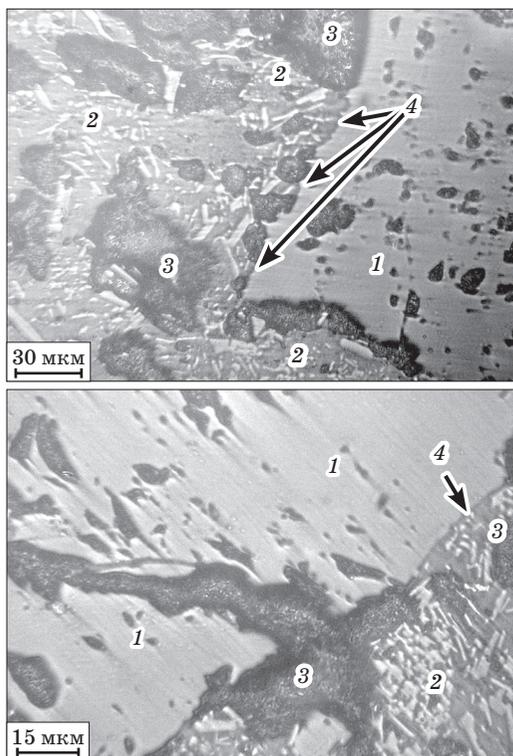


Рис. 4. Микроструктура образца (а — $\times 12,5$; б — $\times 6$) из шихты 3 (с добавкой пылевидного кварца) после обжига при температуре 1580 °С:

1 — зерна заполнителя (плавленный корунд); 2 — связующая масса, состоящая из спеченного корунда, муллита и стекловидного вещества; 3 — поры; 4 — «мостик» из стекловидного вещества

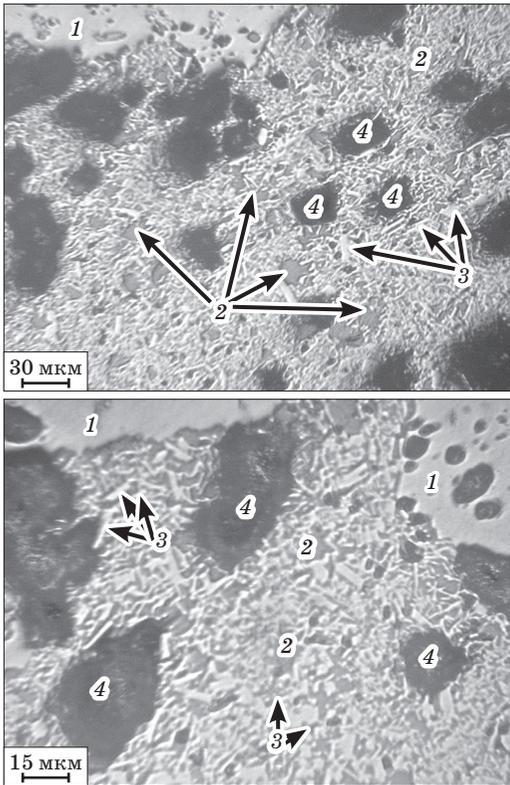


Рис. 5. Микроструктура образца (а — $\times 12,5$; б — $\times 6$) из шихты 4 (с добавкой ГКЖ) после обжига при температуре 1580 °С:

1 — зерна заполнителя (плавный корунд); 2 — стекловидное вещество; 3 — спеченный корунд (ГК); 4 — поры

щих добавки микрокремнезема и пылевидного кварца.

Образец из шихты 4, обожженный при температуре 1580 °С, отличается лучшей спеченностью по сравнению с остальными образцами (рис. 5). Связующая масса указанного образца состоит из удлиненно-призматических, преимущественно правильной формы, размером $\leq 4 \times (6-15)$ мкм, максимально 15×40 мкм, кристаллов спеченного корунда (ГК), образующего средней густоты сrostок, и из бесцветного стекловидного вещества с показателем светопреломления $N \sim 1,620 \pm 0,005$, которое «цементирует» кристаллы спеченного корунда. Наличие муллита в связующей массе образца из шихты 4 не наблюдается. В образ-

наблюдаются «мостиковые» плотные фрагменты шириной до 30 мкм (рис. 4), представленные, в основном, стеклофазой (пленочки «мощностью» ≤ 4 мкм).

Проведенные петрографические исследования свидетельствуют о том, что наличие добавок микрокремнезема и пылевидного кварца способствует интенсификации процесса муллитизации, а также обуславливает образование дополнительных «мостиковых» плотных более широких контактов «заполнитель — связка». Указанными изменениями микроструктуры, по-видимому, объясняется увеличение прочностных свойств образцов, содержа-

це очень плотные и прочные контакты «заполнитель — связка», а также в нем отмечается коалесценция пор (они «укрупнились» по сравнению с обжигом при 1100 °С (средний размер 30—150 мкм), стали изолированными, закрытого типа). Указанные особенности микроструктуры образца из шихты 4 обуславливают его высокие прочностные характеристики.

Таким образом, в результате выполненных исследований установлено, что использование в качестве кремнийсодержащей добавки в составе набивной муллитокорундовой массы ММК-90 микрокремнезема марки MS-968, пылевидного кварца марки А и ГКЖ-11К марки В в количестве ~0,8 мас. % в пересчете на SiO₂ позволяет существенно повысить предел прочности при сжатии образцов из указанной массы: в ~1,5—1,7 раза после обжига при температуре 1100 °С и в ~1,3—1,4 раза после обжига при 1580 °С. Однако, с экономической и технологической точки зрения, наиболее целесообразным является использование добавки пылевидного кварца марки А.

Заключение

Выполнены исследования влияния вида и дисперсности кремнийсодержащей добавки (микрокремнезем марки MS-968 фирмы «Elkem Materials», пылевидный кварц марки А производства ООО ПКФ «СТАРК», кремнийорганическая жидкость ГКЖ-11К марки В) на свойства образцов из набивной муллитокорундовой массы ММК-90. Установлено, что использование микрокремнезема марки MS-968, пылевидного кварца марки А и ГКЖ-11К марки В в количестве ~0,8 мас. % в пересчете на SiO₂ обеспечивает значительное увеличение предела прочности при сжатии образцов: в ~1,5—1,7 раза после обжига при температуре 1100 °С и в ~1,3—1,4 раза после обжига при 1580 °С. Однако, с экономической и технологической точки зрения, наиболее целесообразным является использование в качестве кремнийсодержащей добавки в составе набивной муллитокорундовой массы пылевидного кварца марки А.

Набивная муллитокорундовая масса ММК-90, содержащая добавку пылевидного кварца марки А в количестве ~0,8 мас. % в пересчете на SiO₂, характеризуется следующими показателями физико-химических свойств: Al₂O₃ — не менее 90 %; SiO₂ — в пределах 3,2—5,0 %; P₂O₅ — в пределах 2,5—3,5 %; Fe₂O₃ — не более 1,0 %; зерновой состав, мм — 3—0; предел прочности при сжатии после обжига при 1100 и 1580 °С — 80 и 97 МПа соответственно.

Библиографический список

1. Аксельрод Л. М. Настоящее и перспективы развития производства огнеупорных материалов в СНГ в 2011—2020 гг. / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2011. — № 6. — С. 10—23.

2. Аксельрод Л. М. Развитие производства огнеупоров в мире и в России, новые технологии / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 106—118.

3. Набивные муллитокорундовые и корундовые массы без каолинсодержащего компонента / Ю. А. Пирогов, Л. В. Панова, А. Г. Белоградов [и др.] // Огнеупоры. — 1983. — № 4. — С. 28—31.

4. Бабкина Л. А. Экономичность — основной фактор в совершенствовании технологии производства набивной массы корундового состава / Л. А. Бабкина, Л. Н. Никулина, В. Л. Зинченко // Огнеупоры и техн. керамика. — 1997. — № 3. — С. 31—32.

5. Бабкина Л. А. Разработки УкрНИИО по технологии производства неформованных огнеупоров / Л. А. Бабкина // Сб. науч. тр. УкрНИИО. — Х.: Каравелла, 1997. — № 97. — С. 126—132.

6. Высококачественные огнеупоры для футеровки различных тепловых агрегатов / Л. А. Бабкина, Л. Н. Солошенко, И. В. Хончик [и др.] // Вестн. Нац. техн. ун-та. «ХПИ» — Х.: НТУ «ХПИ», 2001. — № 19. — С. 98—102.

7. Бабкина Л. А. Новые и усовершенствованные виды неформованных огнеупоров, разработанные в ОАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» / [Л. А. Бабкина, Л. Н. Солошенко, И. В. Хончик, В. И. Дрозд] // Вестн. Нац. техн. ун-та. «ХПИ». — Х.: НТУ «ХПИ», 2004. — № 32. — С. 116—122.

8. Эббрехт Т. Новая высокоэффективная связка для огнеупоров / Т. Эббрехт, Б. Вейерсхаузен, Т. Р. Липински, Х. Штрот // Новые огнеупоры. — 2009. — № 7. — С. 37—39.

9. Хензель Р. Новая связующая система для улучшения механической прочности огнеупоров / Р. Хензель, К. Шенеманн, П. Зайденштйкер // Новые огнеупоры. — 2012. — № 2. — С. 32—34.

10. Сасса В. С. Футеровка индукционных печей / В. С. Сасса // М.: Металлургия, 1989, 232 с.

Рецензент к. т. н. Мишнёва Ю. Е.