



Примаченко В.В. /д.т.н./, Мартыненко В.В. /к.т.н./,  
Бабкина Л.А. /к.т.н./, Хончик И.В. /к.т.н./, Никулина Л.Н.  
ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А.С. БЕРЕЖНОГО»

## Исследование влияния вида фосфатного связующего на металлоустойчивость к стали 15 ГС образцов из муллитокорундовых масс

Выполнены сопоставительные исследования металлоустойчивости к стали 15 ГС образцов из муллитокорундовых масс ММК-90 (на ортофосфорной кислоте различной плотности - 1,42 и 1,20 г/см<sup>3</sup>) и ММКБФ (на борфосфатной связке). Установлено, что опти-мальным видом связующего для набивной муллитокорундовой массы для футеровки агре-гата «МДУ» применительно к выплавляемой при температуре 1700 °С стали 15 ГС с лимитированным содержанием фосфора до 0,015 % является ортофосфорная кислота с плотно-стью 1,20 г/см<sup>3</sup>. Эта связка обеспечивает существенное уменьшение содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в мас-се по сравнению с ортофосфорной кислотой с плотностью 1,42 г/см<sup>3</sup> (с 2,58 до 1,24 %) и значительное повышение металлоустойчивости по сравнению с борфосфатной связкой (~ на 20 %). На основании проведенных исследований разработа-на новая набивная муллитокорундовая масса - марки ММК-90-1. Разработанная масса харак-теризуется следующими показателями физико-химических свойств: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - не менее 90 %; SiO<sub>2</sub> - в пределах 3,2-5,0 %; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - в пределах 1,0-1,5 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - не более 1,0 %; зерновой состав, мм - 3-0; предел прочности при сжатии после обжига при 1580 и 1750 °С - 70 и 90 МПа, соответственно. Разработанная масса рекомендуется для использования при выплавке стали с лимитированным содержанием фосфора. Ил. 5. Табл. 2. Библиогр.: 8 назв.

**Ключевые слова:** набивная муллитокорундовая масса, ортофосфорная кислота, борфосфатная связка, плотность, служебные свойства, футеровка

The comparison researches of metal resistance of samples from mullite corundum mixes grade of «ММК-90» (on orthophosphorous acid with different density - 1,42 and 1,20 g/cm<sup>3</sup>) and grade of «ММКБФ» (on boron phosphate binder) to steel grade of «15 ГС» have been carried out. It has been determined, that the optimal type of binder for ramming mullite corundum mix for «МДУ» unit lining relatively to steel grade of «15 ГС» with limited phosphorous content of 0,015 %, which is smelted at 1700 °С, is orthophosphorous acid with density of 1,20 g/cm<sup>3</sup>. This binder provides essential decreasing of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content in the mix in comparison with orthophosphorous acid with density of 1,42 g/cm<sup>3</sup> (from 2,58 to 1,24 %), as well as considerable increasing of metal resistance in comparison with boron phosphate binder (~ by 20 %). As a result of carried out researches the new ramming mullite corundum mix grade of «ММК-90-1» has been developed. The physicochemical properties characteristics of developed ramming mass are: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — no less than 90 %; SiO<sub>2</sub> - 3,2-5,0 %; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 1,0-1,5 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - no more than 1,0 %; grain composition, mm - 3-0; compression strength after the thermal treatment at 1580 and 1750 °С - 70 and 90 МПа correspondently. The developed by institute mix is recommended for use at smelting of steel with limited phosphorus content.

**Keywords:** ramming mullite corundum mix, orthophosphorous acid, boron phosphate binder, density, service properties, lining

### Введение

Использование фосфатных связок в неформованных огнеупорах известно уже длительное время. К таким связкам относятся: ортофосфорная кислота (термическая и экстракционная), алюмофосфатная, алюмохромфосфатная, алюмоборфосфатная, борфосфатная (борная кислота совместно с триполифосфатом натрия в соотношении 1:1) связки и др. [1-4].

ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А.С. БЕРЕЖНОГО» также разработаны технологии изготовления высококачественных неформованных огнеупорных материалов различных видов, в том числе набивных муллитокорундовых масс на фосфатных связках: марки ММК-90 на ортофосфорной кислоте плотностью 1,42 г/см<sup>3</sup> и марки ММКБФ на борфосфатной связке (по ТУ У 26.2-00190503-329:2009) [5-8]. Обе массы изготавливаются в ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А.С. БЕРЕЖНОГО».

Масса марки ММК-90 успешно применяется для выполнения футеровки различных тепловых агрегатов: индукционных канальных печей плавки и выдержки чугуна «Пикс-20» и «ЛФР-45»; агрегатов «МДН» (магнитодинамических насосов); «МДУ» (магнитодинамических устройств); подин нагревательных печей с шагающим подом, имеющих большие удельные нагрузки на подовые балки; шлаковых поясов и гнезд сталеразливочных ковшей, подвергающихся жестким условиям эксплуатации [6, 7]. Масса марки ММКБФ также успешно применяется для выполнения сухих футеровок индукционных тигельных печей [8].

В металлургии имеется проблема дальнейшего снижения содержания неметаллических включений, в том числе P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, в металле.

В ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А.С. БЕРЕЖНОГО» проведены сопоставительные исследования металло-

устойчивости образцов из масс ММК-90 и ММКБФ. Для исследований использовали сталь 15 ГС с лимитированным содержанием фосфора до 0,015 %, которая выплавляется при 1700 °С в агрегате «МДУ» ПАО «НОВОКРАМАТОРСКИЙ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫЙ ЗАВОД». 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; ортофосфорную кислоту марки «В» по ТУ У 6-05766356-037-98 с плотностью 1,20 и 1,42 г/см<sup>3</sup>; борную кислоту по ГОСТ 9656-75; триполифосфат натрия по ГОСТ 13493-86 с изм. № 1-3.

Белый электроплавленный корунд фракции ниже 3 мм использовали в качестве крупнозернистого заполнителя, а тонкомолотая составляющая масс представляла собой смесь совместного помола глинозема и кварцевого песка.

В качестве связующего при изготовлении массы ММК-90 использовали ортофосфорную кислоту с плотностью 1,20 и 1,42 г/см<sup>3</sup>, а для массы ММКБФ — борфосфатную связку, состоящую из борной кислоты и триполифосфата натрия.

Массы для исследований получали смешением крупнозернистой и тонкомолотой составляющих, отдозированных в определенных соотношениях, с добавлением связующего различных видов (ортофосфорная кислота или борфосфатная связка). Перед прессованием лабораторных образцов массу ММКБФ увлажняли водой для придания ей необходимых формовочных свойств. Вещественный состав масс представлен в табл. 1.

**Таблица 1. Вещественный состав масс**

Компоненты шихты, %	Номер шихты		
	1	2	3
Крупнозернистая составляющая: - белый электроплавленный корунд	+	+	+
Тонкомолотая составляющая: - смесь совместного помола глинозема и кварцевого песка	+	+	+
Связующее (сверх 100 %): - ортофосфорная кислота с плотностью 1,42 г/см <sup>3</sup>	7	—	—
- ортофосфорная кислота с плотностью 1,20 г/см <sup>3</sup>	—	7	—
- борфосфатная связка	—	—	2,6
Вода (сверх 100 %)	—	—	3,5

Лабораторные образцы (цилиндры диаметром и высотой 36 мм, кубы с ребром 40 мм с цилиндрическим углублением диаметром 15 мм и глубиной 18 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; открытую пористость и кажущуюся плотность - по ГОСТ 2409-95.

Металлоустойчивость образцов определяли тигельным методом при температурах 1580 и 1750 °С с выдержкой 8 ч на предварительно обожженных при 1100 °С (2 ч) образцах - кубах. Для данных исследований использовали сталь 15 ГС, выплавляемую при температуре 1700 °С в агрегатах «МДУ» ПАО «НОВОКРАМАТОРСКИЙ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫЙ ЗАВОД».

Петрографические исследования<sup>1</sup> выполняли на полированных шлифах на универсальном микроскопе NU-2E и на иммерсионных препаратах на оптическом микроскопе МИН-8.

**Результаты и их обсуждение**

Свойства масс представлены в табл. 2.

**Таблица 2. Свойства масс**

Наименование свойств	Показатели свойств масс из шихт		
	1	2	3
Химический состав, %, мас. доля на прокаленное вещество:			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93,1	95,4	93,8
SiO <sub>2</sub>	3,79	3,54	4,07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,58	1,24	0,63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13	0,13	0,21
Зерновой состав, %, проход через сетку:			
№ 3,2	98,9	98,6	98,9
№ 1	61,4	62,4	60,7
№ 05	46,6	48,1	47,1
№ 009	40,5	42,4	41,6
№ 004	40,2	42,0	41,3
Влажность, %	3,0	4,0	3,5

<sup>1</sup> Петрографические исследования выполнены Т.Г. Тишиной

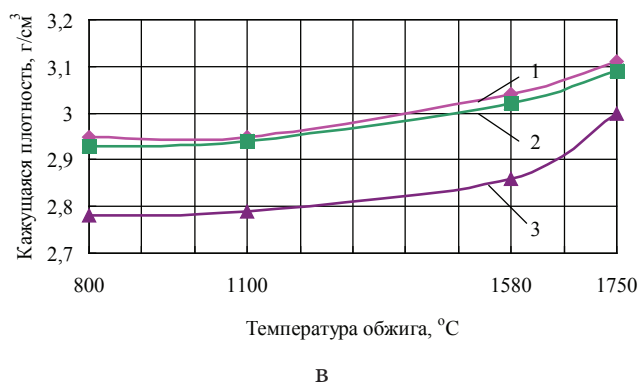
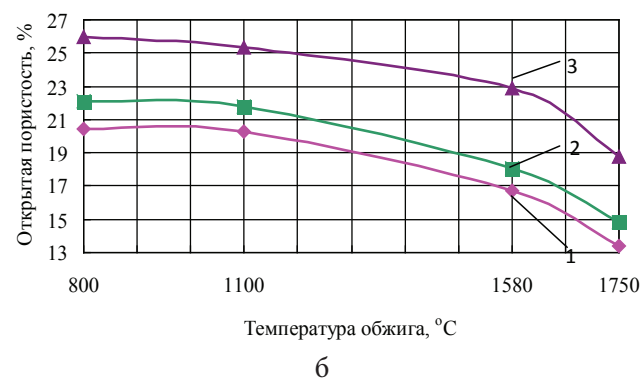
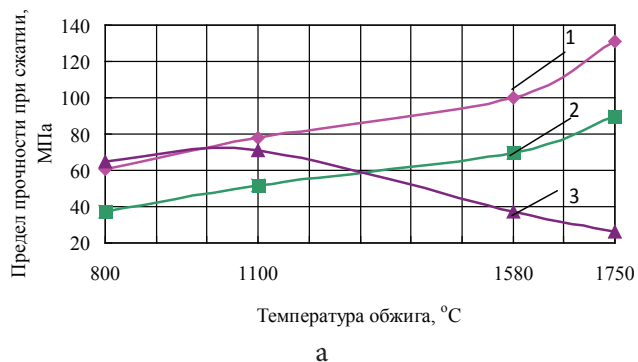
Как следует из приведенных в табл. 2 данных, содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в массах из шихт 1, 2 и 3 соответственно составляет 2,58 %, 1,24 % и 0,63 %, т.е. понижение плотности водного раствора ортофосфорной кислоты с 1,42 (шихта 1) до 1,20 г/см<sup>3</sup> (шихта 2) приводит к снижению содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в набивной массе ~ в 2 раза, а использование борфосфатной связки — ~ в 4 раза).

По зерновому составу исследуемые массы соответствуют требованиям технических условий ТУ У 26.2-00190503-329:2009 для марок ММК-90 и ММКБФ.

Свойства образцов представлены на рис. 1. Анализ данных рис. 1 свидетельствует о том, что характер изменения прочностных свойств образцов из шихт 1 и 2 при повышении температуры обжига практически одинаков. Понижение плотности ортофосфорной кислоты с 1,42 до 1,20 г/см<sup>3</sup> приводит к снижению (~ в 1,5 раза) предела прочности при сжатии обожженных образцов во всем исследованном диапазоне темпе-

ратур (800-1750 °С). Однако прочность образцов из массы, содержащей ортофосфорную кислоту пониженной плотности (1,20 г/см<sup>3</sup>), остается достаточно высокой (70 и 90 МПа для температур 1580 и 1750 °С, соответственно). Показатели открытой пористости и кажущейся плотности опытных образцов из шихт 1 и 2 коррелируют с их прочностными свойствами.

Прочностные характеристики образцов из шихт 1 (на ортофосфорной кислоте с плотностью



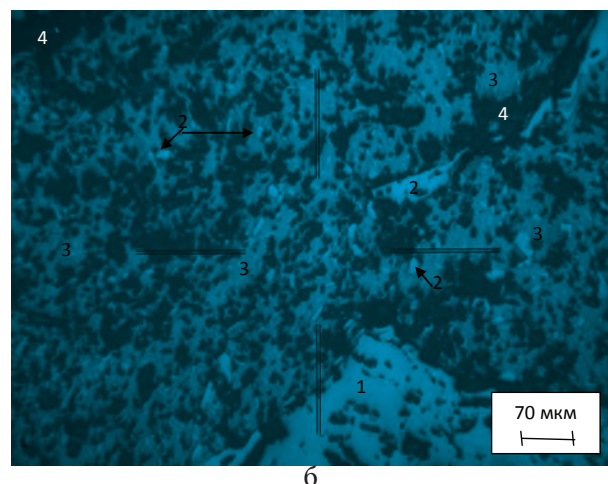
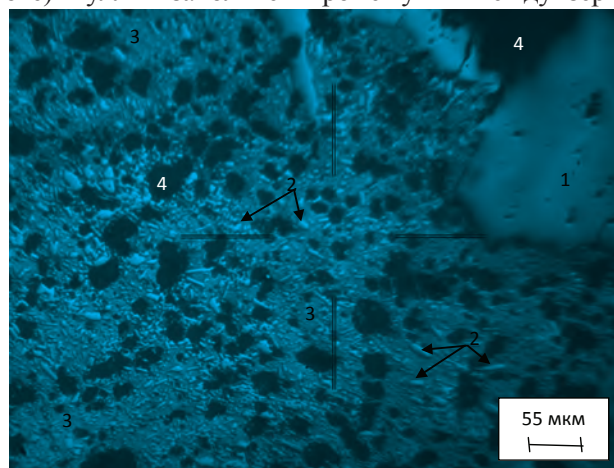
**Рис. 1.** Зависимость предела прочности при сжатии (а), открытой пористости (б) и кажущейся плотности (в) образцов от вида связки: 1 - ортофосфорная кислота с плотностью 1,42 г/см<sup>3</sup>; 2 - ортофосфорная кислота с плотностью 1,20 г/см<sup>3</sup>; 3 - борфосфатная связка (борная кислота совместно с триполифосфатом натрия)

1,42 г/см<sup>3</sup>) и 3 (на борфосфатной связке), обожженных при 800-1100 °С, находятся практически на одном уровне (61-78 МПа и 65-71 МПа, соответственно). Но при повышении температуры обжига до 1580-1750 °С предел прочности при сжатии образцов из шихты 3 снижается ~ в 2,7-5 раз по сравнению с образцами из шихты 1 и составляет ~ 25-35 МПа. Однако это является достаточным для надежной эксплуатации футеровок из шихты 3. От-

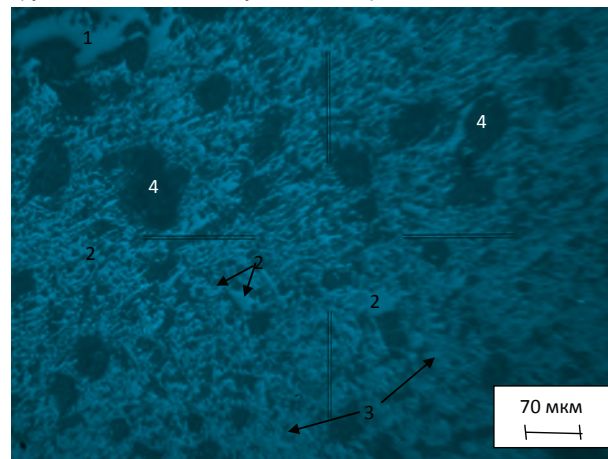
крытая пористость и кажущаяся плотность образцов из шихты 3 также коррелируют между собой.

Были выполнены петрографические исследования обожженных при температуре 1580 °С образцов из всех шихт (рис. 2, 3). Все образцы состоят из зерен плавленного корунда, спеченного корунда (бывший ГК), муллита (образовавшегося из глинозема и кварцевого песка) и пор.

В образцах из шихт 1 и 2 (на ортофосфорной кислоте) муллит заполняет промежутки между зерна-



**Рис. 2.** Микроструктура образцов из шихт 1 (а) и 2 (б) после обжига при температуре 1580 °С: 1 – корунд плавленный; 2 – корунд спеченный; 3 – муллит; 4 – поры



**Рис. 3.** Микроструктура образца из шихты 3 после обжига при температуре 1580 °С: 1 – корунд плавленный; 2 – корунд спеченный; 3 – муллит; 4 – поры



ми корунда, выполняя роль базального «цемента» и упрочняя структуру указанных образцов. В связующей массе обожженных образцов из шихты 3 (на борфосфатной связке) муллита меньше, а спеченного корунда (бывшего ГК), соответственно, больше (рис. 3), чем в вышеописанных образцах. Отмечаются участки, в которых спеченный корунд составляет 90-95 % от массы всей связки. В таких участках отмечаются отдельные единичные мелкие (до 20 мкм) зерна не прореагировавшего кварца. Ухудшение муллитизации образцов из шихты 3, вероятно, обусловило снижение их прочностных характеристик

Исследование устойчивости образцов к воздействию расплава стали 15 ГС (рис. 4, 5) показало, что после обжига при температуре 1580 °С разъедание металлом всех образцов отсутствует. После обжига при температуре 1750 °С площадь разъедания образцов из шихт 1 и 2 практически одинакова (72 и 74 мм<sup>2</sup>, соответственно), а образцов из шихты 3 - несколько выше (93 мм<sup>2</sup>), что, по-видимому, объясняется более высокой пористостью последних.

### Заключение

Выполнены сопоставительные исследования металлоустойчивости к стали 15 ГС образцов из муллитокорундовых масс ММК-90 (на ортофосфорной кислоте различной плотности - 1,42 и 1,20 г/см<sup>3</sup>) и ММКБФ (на борфосфатной связке).

Установлено, что оптимальным видом связующего для набивной муллитокорундовой массы для футеровки агрегата «МДУ» применительно к выплавляемой при температуре 1700 °С стали 15 ГС с лимитированным содержанием фосфора до 0,015 % является ортофосфорная кислота с плотностью 1,20 г/см<sup>3</sup>. Эта связка обеспечивает существенное уменьшение содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в массе по сравнению с ортофосфорной кислотой с плотностью 1,42 г/см<sup>3</sup> (с 2,58 до 1,24 %) и значительное повышение металлоустойчивости по сравнению с борфосфатной связкой (~ на 20 %).

На основании проведенных исследований разработана новая набивная муллитокорундовая масса - марки ММК-90-1. Разработанная масса характеризуется следующими показателями физико-химических свойств: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - не менее 90 %; SiO<sub>2</sub> - в пределах 3,2-5,0 %; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - в пределах 1,0-1,5 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - не бо-

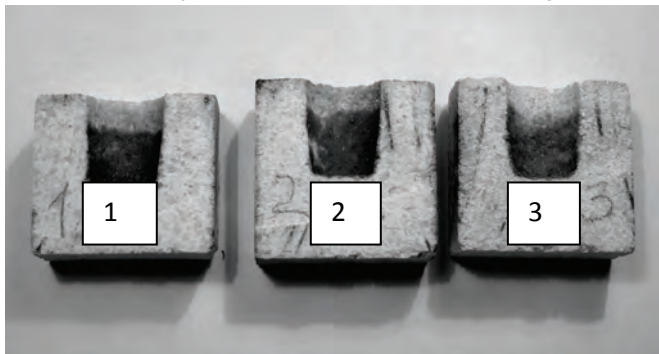


Рис. 4. Внешний вид образцов после определения металлоустойчивости при температуре 1580 °С: 1 - на ортофосфорной кислоте с плотностью 1,42 г/см<sup>3</sup>; 2 - на ортофосфорной кислоте с плотностью 1,20 г/см<sup>3</sup>; 3 - на борфосфатной связке

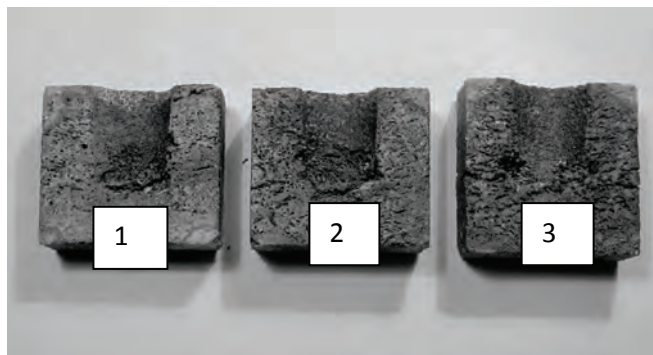


Рис. 5. Внешний вид образцов после определения металлоустойчивости при температуре 1750 °С: 1 - на ортофосфорной кислоте с плотностью 1,42 г/см<sup>3</sup>; 2 - на ортофосфорной кислоте с плотностью 1,20 г/см<sup>3</sup>; 3 - на борфосфатной связке

лее 1,0 %; зерновой состав, мм - 3-0; предел прочности при сжатии после обжига при 1580 и 1750 °С - 70 и 90 МПа, соответственно.

Разработанная институтом масса рекомендуется для использования при выплавке стали с лимитированным содержанием фосфора.

### Библиографический список

1. Фикай Ц. Алюмофосфаты как керамические связки // Достижения в огнеупорном производстве. - М.: Metallurgizdat, 1962. - С. 119-140.
2. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий / Голышко-Вольфсон С.Л., Судакас Л.Г., Сычев М.М., Скобло Л.И. - М.-Л.: Химия, 1968. - 192 с.
3. Копейкин В.А. Клементьева В.С., Красный Б.А. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих. - М.: Metallurgiya, 1986. - 101 с.
4. Исследование влияния термической обработки на структурные превращения в алюмоборфосфатном связующем / С.П. Бородай, Т.Ф. Баранова., И.С. Палий // Огнеупоры и техническая керамика. - 2006. - № 6. - С. 32-37.
5. Высококачественные огнеупоры для футеровки различных тепловых агрегатов / Л.А. Бабкина, Л.Н. Солошенко, И.В. Хончик и др. // Вестн. Нац. техн. ун-та «ХПИ». - Харьков. - 2001. - № 19. - С. 98-102.
6. Набивные муллитокорундовые и корундовые массы без каолинсодержащего компонента / Ю.А. Пирогов, Л.В. Панова, А.Г. Белогрудов и др. // Огнеупоры. - 1983. - № 4. - С. 28-31.
7. Бабкина Л.А. Разработки УкрНИИО по технологии производства неформованных огнеупоров // Сб. науч. тр. УкрНИИО. - Харьков: Каравелла. - 1997. - № 97. - С. 126-132.
8. 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». - Харьков. - 2004. - № 32. - С. 116-122.

Поступила 05.12.2013