

В. В. Примаченко /д. т. н./,
Л. А. Бабкина /к. т. н./, И. В. Хончик /к. т. н./,
Л. Н. Никулина, А. С. Тинигин, Т. Г. Тишина

ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО»
г. Харьков, Украина

Влияние дисперсности смеси совместного помола глинозема и кварцевого песка на свойства набивной муллитокорундовой массы и образцов из неё. Сообщение 2

V. V. Primachenko /Dr. Sci. (Tech.)/,
L. A. Babkina /Cand. Sci. (Tech.)/,
I. V. Khonchik /Cand. Sci. (Tech.)/,
L. N. Nikulina, A. S. Tinigin, T. G. Tishina

PJSC «THE URIR NAMED AFTER
A. S. BEREZHNOY»
Kharkov, Ukraine
e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net

Influence of co-grinding mix dispersity of alumina and quartz sand on the properties of ramming mullite corundum mass and samples from this mass. Message 2

Цель. Исследования по ускорению процесса совместного помола глинозема и кварцевого песка за счет применения гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости, а также исследования по влиянию дисперсности этой смеси на свойства набивной муллитокорундовой массы марки ММК-90 и образцов из нее.

Методика. При выполнении исследований использованы физико-химический, петрографический и термомеханические методы. 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; изменение линейных размеров (рост или усадку) – путем замера образцов до и после обжига. Шлакоустойчивость оценивали тигельным методом. Петрографические исследования термообработанных образцов выполняли на полированных шлифах на универсальном микроскопе NU-2E и в иммерсионных препаратах на оптическом микроскопе МИН-8.

Результаты. Установлено оптимальное количество добавки ГКЖ-11К (0,1 %), введение которого позволяет повысить удельную поверхность тонкомолотой составляющей массы и увеличить содержание в ней частиц с размером ≤ 12 мкм, а также обеспечивает интенсификацию процесса помола кварцевого песка, который содержится в смеси совместного помола с глиноземом. Показано, что использование в составе массы смеси совместного помола глинозема и кварцевого песка, приготавливаемой с добавлением 0,1 % ГКЖ-11К, позволяет повысить ~ на 20–25 % предел прочности при сжатии образцов после обжига при температуре 1580 °С и улучшить их шлакоустойчивость ~ на 15 % без дополнительных энергетических затрат.

Научная новизна. Изучен процесс совместного диспергирования таких разных по измельчаемости материалов, как глинозем и кварцевый песок, а также исследовано влияние дисперсности этой смеси на свойства набивной муллитокорундовой массы ММК-90 и образцов из неё.

Практическая значимость. Доработана технология изготовления набивной муллитокорундовой массы марки ММК-90. Набивная масса, изготовленная с использованием смеси совместного помола глинозема и кварцевого песка с добавкой ГКЖ-11К, рекомендуется для выполнения футеровок индукционных канальных печей плавки и выдержки чугуна «Пикс-20» и «ЛФР-45»; агрегатов «МДН»; подин нагревательных печей с шагающим подом, имеющих большие удельные нагрузки на подовые балки; шлаковых поясов и гнезд сталеразливочных ковшей, подвергающихся жестким условиям эксплуатации. (Ил. 3. Табл. 2. Библиогр.: 8 назв.)

Ключевые слова: муллитокорундовая набивная масса, глинозем, кварцевый песок, смесь совместного помола, свойства, футеровка.

Результаты и их обсуждение. Свойства масс опытных составов приведены в табл. 1, кажущаяся плотность свежеформованных образцов и свойства образцов, обожженных при различных температурах – на рис. 1.

Анализ данных, приведенных в табл. 1, свидетельствует о том, что все опытные массы по хи-

мическому и зерновому составам практически не отличаются между собой.

Из приведенных на рис. 1а данных следует, что кажущаяся плотность свежеформованных образцов из всех составов является высокой (3,07–3,20 г/см³), причем из составов 2–6 существенно более высокой (3,10–3,20 г/см³) по сравнению с

Свойства масс опытных составов

Наименование свойств	Показатели свойств для составов					
	1	2	3	4	5	6
Химический состав, массовая доля на прокаленное вещество, %:						
Al ₂ O ₃	93,37	93,56	93,45	93,36	93,48	93,50
SiO ₂	4,01	3,81	3,89	3,99	3,88	3,87
P ₂ O ₅	2,50	2,50	2,51	2,51	2,52	2,50
Fe ₂ O ₃	0,12	0,13	0,15	0,14	0,12	0,13
Зерновой состав, проход через сетку, %:						
№ 3,2	98,6	98,4	98,3	97,1	97,8	98,2
№ 1	67,7	68,3	65,5	66,0	66,7	67,3
№ 05	50,7	50,9	50,4	48,3	49,0	50,6
№ 009	41,9	42,2	42,5	40,3	40,1	42,1
№ 004	41,2	41,9	41,2	40,1	39,6	41,7
Массовая доля влаги, %	3,5	3,4	3,5	3,2	3,2	3,2

образцами из базового состава 1 (3,07 г/см³). Это свидетельствует о том, что формуемость масс улучшается при увеличении дисперсности смеси совместного помола глинозема и кварцевого песка. Применение более дисперсной смеси обеспечивает более плотную упаковку частиц в массе.

Вышеуказанная зависимость сохраняется и после обжига (рис. 1а): кажущаяся плотность образцов, обожженных при температуре 1100 °С, возрастает с 2,93 г/см³ (для базового состава 1) до 3,02 г/см³ и 3,00 г/см³ (для составов 4 и 6 без и с добавкой ГКЖ-11К соответственно); кажущаяся плотность образцов, обожженных при температуре 1580 °С, увеличивается с 3,01 г/см³ (для базового состава 1) до 3,11 г/см³ и 3,08 г/см³ (для составов 4 и 6 без и с добавкой ГКЖ-11К соответственно).

Открытая пористость обожженных образцов коррелирует с их кажущейся плотностью (рис. 1б).

Анализ данных рис. 1в также свидетельствует о том, что увеличение дисперсности смеси совместного помола глинозема и кварцевого песка (достигаемое за счет увеличения продолжительности помола либо благодаря использованию добавки ГКЖ-11К) позволяет повысить предел прочности при сжатии обожженных образцов (от 100 до 123 Н/мм² и от 121 до 154 Н/мм² после обжига при 1100 и 1580 °С соответственно, т. е. ~ на 20–25 % по сравнению с образцами из базового состава 1). После обжига при температуре 1580 °С максимальным значением предела прочности при сжатии (154 Н/мм²) характеризуются образцы из состава б, содержащего смесь совместного помола глинозема и кварцевого песка с добавкой 0,1 % ГКЖ-11К с удельной поверхностью 4650 см²/г. Это обусловлено уменьшением

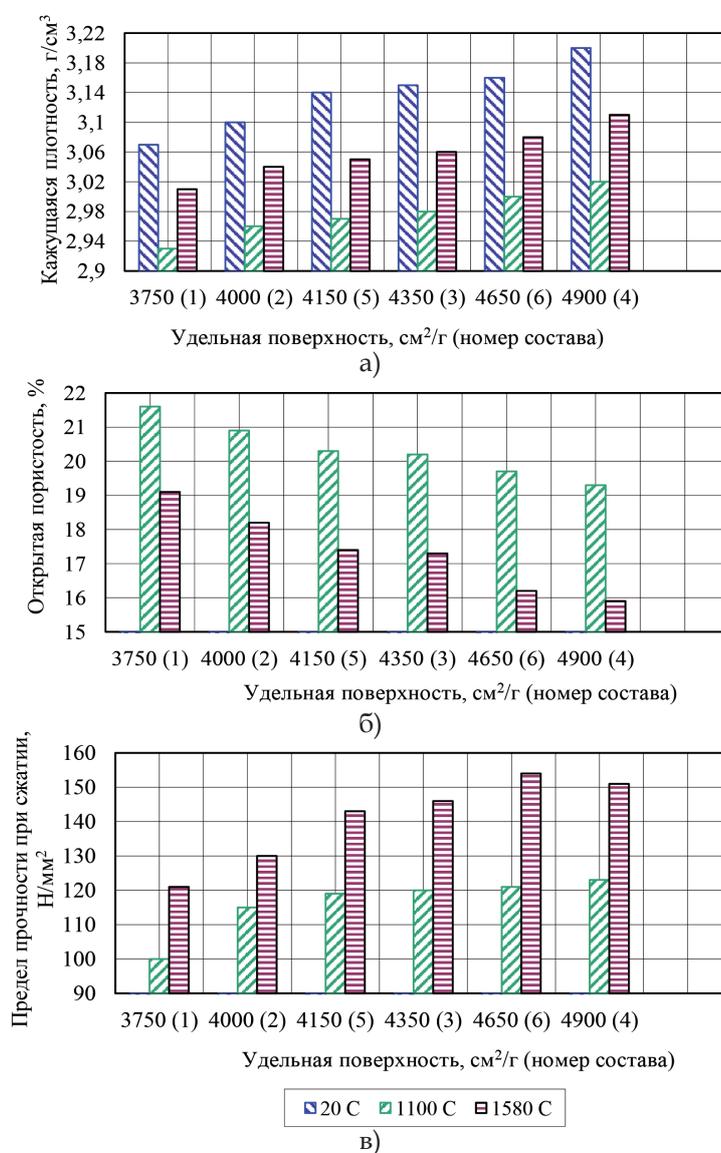


Рис. 1. Зависимость кажущейся плотности (а), открытой пористости (б) и предела прочности при сжатии (в) образцов из масс опытных составов от величины удельной поверхности смеси совместного помола глинозема и кварцевого песка и температуры термообработки

размера частиц кварцевого песка в указанной смеси по сравнению со смесями, приготовленными без добавления ПАВ (см. данные табл. 1¹), что приводит к интенсификации процесса образования муллита в образцах из массы состава 6, вследствие чего повышаются их прочностные свойства. При этом необходимо отметить, что с экономической точки зрения использование в составе массы смеси совместного помола глинозема и кварцевого песка, приготовленной с добавкой ГКЖ-11К, более целесообразно, чем увеличение продолжительности измельчения тонкомолотой составляющей без использования указанной добавки, так как не требует дополнительных энергетических затрат, связанных с помолом.

По данным петрографических исследований, все исследованные образцы, обожженные при температуре 1580 °С, практически идентичны по фазовому составу и состоят из зерен заполнителя и связующей массы (рис. 2). Углогато-осколочные неправильной формы пористо-трещиноватые зерна заполнителя представлены плавленным корундом. Связующая масса состоит: из удлиненных (часто игольчатых, реже – неправильной формы) зерен размером до 4 × 10 мкм, в среднем – < 4 × (4–8) мкм спеченного корунда (бывший глинозем), образующих среднегустой сросток; плотного сростка коротко-призматических и неправильной формы зерен муллита размером до 6 мкм, заполняющего межкристаллическое пространство и выполняющего роль «базального цемента»; преимущественно вокруг зерен спеченного корунда отмечаются плёночки и выделения неправильной формы размером не более 4–6 мкм с $R < R_{\text{муллита}}$ относящиеся, вероятнее всего, к алюмофосфатам группы берлинита и/или к стеклофазе.

Основное различие между исследованными образцами состоит в некоторых особенностях их структуры.

Так, образец состава 1 (рис. 2а), содержащий смесь совместного помола глинозема и кварцевого песка без добавки ПАВ с удельной поверхностью 3750 см²/г, пористо-трещиноватый. Поры в нём закрытого типа и слабо сообщающиеся с переходом в короткие (до 30–40 мкм) микротрещины, изометричные и неправильной формы размером до 150 мкм, в среднем – 20–100 мкм. Трещины шириной до 50 мкм наблюдаются вокруг некоторых зерен заполнителя. Контакты «заполнитель – связка», в основном, через полукольцевые трещины, поры и цепочки пор, в меньшем количестве – точечные и «мостиковые» (шириной не более 6–8 мкм).

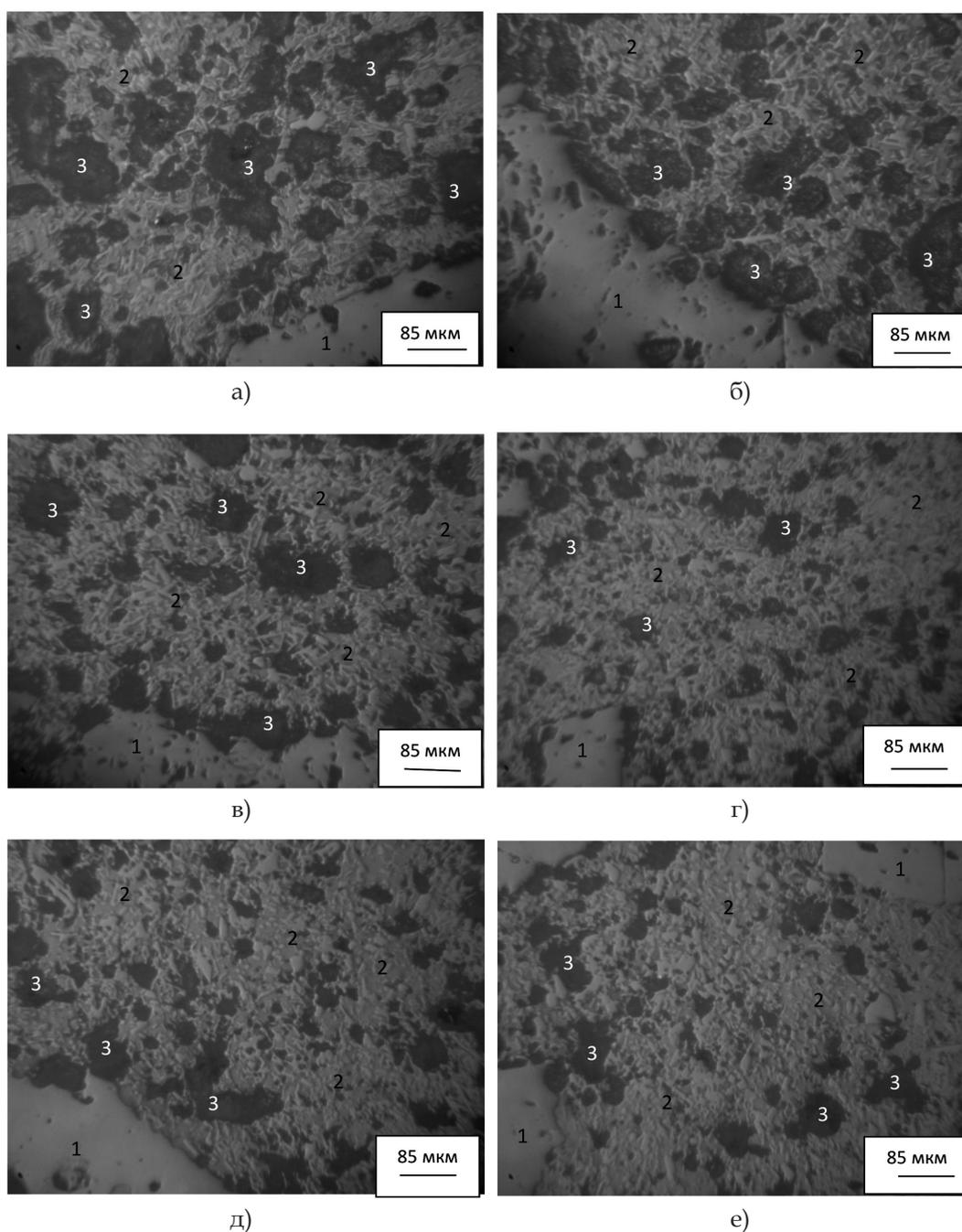
Увеличение дисперсности тонкомолотой составляющей массы при помоле без добавления ПАВ приводит к уплотнению структуры образцов из составов 2–4 (рис. 2б–2г). В них несколько меньше пор, их размер уменьшается (от 20–100 мкм для образцов из базового состава 1 до 10–50 мкм для образцов из состава 4), количество пор закрытого типа возрастает, а сообщающихся – снижается. Указанные изменения в структуре обожженных образцов из составов 2–4 обуславливают, как было отмечено выше, повышение их прочности.

Образцы составов 5 и 6 (рис. 2д и 2е), изготовленные с использованием смеси совместного помола глинозема и кварцевого песка с добавкой 0,1 % ГКЖ-11К с удельной поверхностью 4150 и 4650 см²/г, соответственно, имеют плотную структуру, поры в них чаще изолированные, в меньшей мере – слабо сообщающиеся, размером 15–80 мкм. Кроме того, образцы из состава 6 отличаются от остальных исследованных образцов несколько меньшими размерами зерен спеченного корунда (буквально до точечных). Это свидетельствует о более интенсивном протекании реакции образования муллита, количество которого возрастает ~ на 2–3 %, что и обуславливает повышенные прочностные свойства этих образцов, отмеченные выше.

Проведенные исследования также показали, что образцы из масс всех опытных составов характеризуются высокой устойчивостью к воздействию расплава шлака (см. данные табл. 2 и рис. 3): разъедание шлаком указанных образцов отсутствует, а площадь пропитки расплавом шлака составляет всего 282–365 мм². При этом следует отметить, что увеличение дисперсности тонкомолотой составляющей массы позволяет улучшить шлакоустойчивость ~ на 15–20 % за счет уменьшения размера пор в обожженных образцах и снижения их открытой пористости (с 19,1 % для образцов из базового состава 1 до 17,4–15,9 % для составов 3–6 после обжига при температуре 1580 °С).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что увеличение продолжительности совместного помола глинозема и кварцевого песка приводит к закономерному повышению удельной поверхности материала и увеличению содержания в нем частиц с размером ≤12 мкм. Использование добавки ГКЖ-11К позволяет повысить скорость совместного помола, при этом более значительный эффект достигается при введении 0,1 % добавки. Введение указанного количества ГКЖ-11К также обеспечивает интенсификацию процесса измельчения кварцевого

¹Примаченко В. В. Влияние дисперсности смеси совместного помола глинозема и кварцевого песка на свойства набивной муллито-корундовой массы и образцов из неё. Сообщение 1 / В. В. Примаченко, Л. А. Бабкина, И. В. Хончик, Л. Н. Никулина, А. С. Тинигин, Т. Г. Тишина // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2017. – № 5. – С. 75–79.



1 – зерна заполнителя (плавненный корунд); 2 – связующая масса, состоящая из спеченного корунда (бывший глинозем), муллита, пленочек и выделений алюмофосфатов группы берлинита и/или стеклофазы; 3 – поры

Рис. 2. Микроструктура образцов после обжига при температуре 1580 °С: состав 1 (а), состав 2 (б), состав 3 (в), состав 4 (г), состав 5 (д), состав 6 (е)

Таблица 2

Шлакоустойчивость обожженных при 1580 °С образцов

Наименование свойства	Показатели для образцов из шихт					
	1	2	3	4	5	6
Шлакоустойчивость:						
- площадь разъедания, мм ²	нет	нет	нет	нет	нет	нет
- площадь пропитки, мм ²	365	356	306	282	308	306

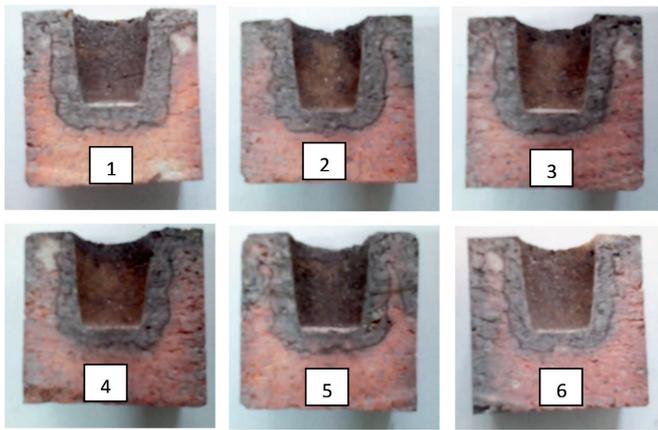


Рис. 3. Внешний вид образцов после определения шлакоустойчивости:

1 – состав 1; 2 – состав 2; 3 – состав 3;
4 – состав 4; 5 – состав 5; 6 – состав 6

песка, содержащегося в смеси совместного помола с глиноземом.

Показано, что увеличение удельной поверхности смеси совместного помола глинозема и кварцевого песка позволяет повысить плотность свежеформованных образцов, а также кажущую плотность и предел прочности при сжатии (~ на 20–25 %) обожженных образцов, уменьшить их открытую пористость и площадь пропитки расплавом шлака (~ на 15–20 %). При этом с экономической точки зрения использование в составе массы смеси совместного помола глинозема и кварцевого песка, приготовленной с добавлением 0,1 % ГКЖ-11К, более целесообразно, чем увеличение продолжительности измельчения тонкомолотой составляющей без использования указанной добавки, так как не требует дополнительных энергетических затрат, связанных с помолом.

В результате проведенных исследований доработана технология изготовления набивной муллитокорундовой массы марки ММК-90.

Выводы

1. Выполнены исследования влияния дисперсности смеси совместного помола глинозема и кварцевого песка без добавки и с добавкой кремнийорганической жидкости ГКЖ-11К на свойства набивной муллитокорундовой массы и образцов из неё. Установлено оптимальное количество добавки ГКЖ-11К (0,1 %), введение которого позволяет повысить удельную поверхность тонкомолотой составляющей массы и увеличить содержание в ней частиц с размером ≤ 12 мкм, а также обеспечивает интенсификацию процесса помола кварцевого песка, который содержится в смеси совместного помола с глиноземом. Показано, что использование в составе массы смеси совместного помола глинозема и кварцевого песка, приготовленной с добавлением 0,1 % ГКЖ-11К, позволяет повысить ~ на 20–25 % предел проч-

ности при сжатии образцов после обжига при температуре 1580°C и улучшить их шлакоустойчивость ~ на 15 % без дополнительных энергетических затрат.

2. Набивная масса, изготовленная с использованием смеси совместного помола глинозема и кварцевого песка с добавкой ГКЖ-11К, характеризуется следующими показателями физико-химических свойств: Al_2O_3 – не менее 90 %; SiO_2 – в пределах 3,2 – 5,0 %; P_2O_5 – в пределах 2,5–3,5 %; Fe_2O_3 – не более 1,0 %; зерновой состав, мм – 3–0; предел прочности при сжатии образцов из массы после обжига при 1100 и 1580 °C – 119–121 и 143–154 Н/мм², соответственно.

3. Доработана технология изготовления набивной муллитокорундовой массы марки ММК-90. Набивная масса, изготовленная с использованием смеси совместного помола глинозема и кварцевого песка с добавкой ГКЖ-11К, рекомендуется для выполнения футеровок индукционных канальных печей плавки и выдержки чугуна «Пикс-20» и «ЛФР-45»; агрегатов «МДН»; подин нагревательных печей с шагающим подом, имеющих большие удельные нагрузки на подовые балки; шлаковых поясов и гнезд сталеразливочных ковшей, подвергающихся жестким условиям эксплуатации.

Библиографический список / References

1. Селиванова А. Н. Развитие огнеупорных бетонов / А. Н. Селиванова // Новые огнеупоры. – 2009. – № 12. – С. 52–54.

Selivanova A. N. *Razvitiye ogneupornykh betonov* [Development of refractory concretes]. *New refractories*. 2009, no. 12, pp. 52-54.

2. Исследование характеристик повреждения двух глиноземистых огнеупорных бетонов после обжига / М. Какруди, Э. Фоген, М. Южер [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 7. – С. 25–29.

Kakrudi M., Fogen E., Uzher M. *Issledovaniye kharakteristik povrezhdeniya dvukh glinozemistykh ogneupornykh betonov posle obzhiga* [Investigation of the damage characteristics of two alumina refractory concretes after firing]. *Refractories and technical ceramic*. 2007, no. 7, pp. 25-29.

3. Высококачественные огнеупоры для футеровки различных тепловых агрегатов / Л. А. Бабкина, Л. Н. Солошенко, И. В. Хончик [и др.] // Вестник НТУ «ХПИ». – Харьков, 2001. – № 19. – С. 98–102.

Babkina L. A., Soloshenko L. N., Khonchik I. V. *Vysokokachestvennyye ogneupory dlya futerovki razlichnykh teplovykh agregatov* [High-quality refractories for lining of various thermal units]. *Vestnik NTU "HPI"*. Kharkov, 2001, no. 19, pp. 98-102.

4. 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.

Pirogov U. A., Panova L. V., Belogradov A. G. *Nabivnyye mullitokorundovyye i korundovyye massy bez kaolinsoderzhashchego komponenta* [Ramming mullite corundum and corundum masses without kaolin-containing component]. Refractories. 1983, no. 4, pp. 28–31.

5. 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 // Вестник НТУ «ХПИ». – Харьков, 2004. – № 32. – С. 116–122.

Babkina L. A., Soloshenko L. N., Khonchik I. V., Drozd V. I. *Novyye i usovershenstvovannyye vidy neformovannykh ogneuporov, razrabotannyye v OAO "UkrNIIO imeni A.S. Berezhnogo"* [New and improved types of unshaped refractories, developed in JSC "UkrNIIO named after A. S. Berezhnoy"]. Vestnik NTU "HPI". Kharkov, 2004, no. 32, pp. 116–122.

6. 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 техническая керамика. – 1997. – № 3. – С. 31–32.

Babkina L. A., Nikulina L. N., Zinchenko V. L. *Ekonomichnost' - osnovnoy faktor v sovershenstvovanii tekhnologii proizvodstva nabivnoy massy korundovogo sostava* [Economical - the main factor in the production technology improving of ramming corundum mass]. Refractories and technical ceramic. 1997, no. 3, pp. 31–32.

7. Куколев Г. В. Влияние поверхностно-активных веществ на кинетику тонкого измельчения обожженного корундового брикета / Г. В. Куколев, И. Я. Пивень, Ю. Х. Попова // Огнеупоры. – 1973. – № 7. – С. 42–46.

Kukolev G. V., Piven I. Ya., Popova U. Kh. *Vliyaniye poverkhnostno-aktivnykh veshchestv na kinetiku tonkogo izmel'cheniya obozhzhennogo korundovogo briketa* [Influence of surfactants on the kinetics of fine grinding of calcined corundum briquette]. Refractories. 1973, no. 7, pp. 42–46.

8. Питак Н. В. Исследование кинетики тонкого измельчения плавящихся муллита и муллитоко-рунда / Н. В. Питак, В. А. Устиченко, В. С. Шаповалов // Производство и применение огнеупоров для областей новой техники. – М.: Металлургия, 1983. – С. 22–27.

Pitak N. V., Ustichenko V. A., Shapovalov V. S. *Issledovaniye kinetiki tonkogo izmel'cheniya plavlenykh mullita i mullitokorunda* [Investigation of the kinetics of fine grinding of fused mullite and mullite-corundum]. Production and use of refractories for ar-

eas of new technology. Moscow, Metallurgy, 1983, pp. 22–27.

Purpose. Investigations on the acceleration of co-grinding process of alumina and quartz sand due to the use of a hydrophobizing silicone fluid, as well as studies on the effect of dispersity of this mixture on the properties of ramming mullite-corundum mass brand of "MMK-90" and samples from it.

Methodology. At carrying out researches, physico-chemical, petrographic and thermomechanical methods were used. Determination of the properties of ramming masses and samples made of them was carried out according to the standards of Ukraine: the chemical composition of the masses was determined in accordance with GOST 2642.0-86; grain composition – according to GOST 27707-88; cold compressive strength fired samples – according to GOST 4071.1-94; open porosity and apparent density – according to GOST 2409-95; change in linear dimensions (growth or shrinkage) – by measuring the samples before and after firing. The slag resistance was evaluated by the crucible method. Petrographic studies of fired samples were performed on polished sections on a NU-2E universal microscope and immersion preparations on an optical microscope MIN-8.

Findings. The optimal amount of the additive GKZh-11K (0.1 %) is established, the introduction of which allows to increase the specific surface area of fine-milled component of the mass and increase the content of particles with a size of 12 μm in it, and also provides for the intensification of the quartz sand grinding process, which is contained in a mixture of co-grinding with alumina. It is shown that the use of co-grinding mixture of alumina and quartz sand, prepared with the GKZh-11K addition in amount of 0.1 %, in the mass composition makes it possible to increase by ~ 20–25 % the compressive strength of the samples after firing at a temperature of 1580°C and improve their slag resistance by ~ 15 % without additional energy costs.

Originality. The process of joint dispersion of materials, such as alumina and quartz sand, that are different in grindability has been studied, and the effect of the dispersion of this mixture on the properties of MMK-90 ramming mullite-corundum mass and samples from it has been studied.

Practical value. The production technology of ramming mullite-corundum mass brand of "MMK-90" is improved. The ramming mass, made with using the co-grinding mixture of alumina and quartz sand with the GKZh-11K addition, is recommended for making linings of induction furnace for melters and holding pigs "Piks-20" and "LFR-45"; units "MDN"; bottom of heating furnaces having large specific loads on the bottom beams; Slag belts and nests of steel ladles subjected to hard service conditions.

Key words: mullite corundum ramming mass, alumina, quartz sand, co-grinding mixture, properties, lining.

Рекомендована к публикации
д. т. н. В. В. Примаченко

Поступила 04.09.2017