

ШЛАКОУСТОЙЧИВОСТЬ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ГЛИН, ОБОГАЩЕННЫХ ГЛИНОЗЕМОМ

УСОВ П. Г.

Введение

Обогащением огнеупорных глин глиноземом при производстве изделий стремятся повысить их физикохимические свойства. Теоретически это стремление вполне обосновано.

Глинозем, являясь сам высокоогнеупорным материалом, при реакции с кремнеземом образуя химическое соединение, плавящееся при высокой температуре,—способствует повышению огнеупорности массы.

Одновременно, введением глинозема в глину принципиально возможно получить постоянный качественный состав кристаллических фаз и уменьшить количество стекла в черепке. Образование такой структуры является главным условием при изготовлении изделий с постоянными физикохимическими свойствами. Свободный кремнезем, выделившийся в результате муллитизации глин при обжиге, будет реагировать с введенным глиноземом тоже с образованием муллита. В конце концов, черепок будет сложен кристаллической фазой—муллитом и стеклом, состав и количество которого будут зависеть от состава и количества примесей в исходных материалах и от температуры обжига.

В изделиях, содержащих глинозема больше чем в муллите, избыток его образует вторую кристаллическую фазу, и свойства черепка будут определяться различием химических и термических свойств у кристаллических фаз и стекла.

Высокоглиноземистые огнеупорные материалы, благодаря их высокой огнеупорности, привлекают к себе исключительное внимание работников различных отраслей промышленности и научных учреждений. Можно сказать, что на сегодня накоплен достаточный лабораторный материал по изготовлению и некоторым свойствам высокоглиноземистых изделий, но почти совершенно не изучена их шлакоустойчивость. Имеющаяся литература, по этому вопросу, содержит противоречивый материал и вряд ли он может быть использован без дополнительного исследования шлакоразъедания.

В настоящей работе приводится материал по исследованию отношения высокоглиноземистых составов к основным шлакам, содержащим небольшие количества окислов железа, марганца и магния. Данные по шлакоустойчивости высокоглиноземистых составов приводятся в сравнении с более известным огнеупорным материалом—шамотом, для чего испытания образцов всех составов сопровождались испытаниями в тех же условиях и образцов из шамота.

Исследование шлакоразъедания

а) Предварительное исследование

Предварительное исследование взаимодействия расплавленных шлаков с огнеупорными материалами системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ проведены на тройной диаграмме $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, допустив при этом, что и шлак и огнеупорный материал не содержат примеси окислов железа, марганца и магния. Если мы примем в качестве фигуративных точек точки пересечения прямой, соединяющей состав шлака с огнеупорным материалом с изотермами при 1400° и 1500°C , то в расплаве состава фигуративных точек при температурах соответствующих изотерм будут находиться в равновесии

$$\frac{Y}{x+y} \text{ — количества огнеупорного материала с } \frac{X}{x+y} \text{ количеством шлака,}$$

где X — отрезок прямой—огнеупорный материал-изотерма

Y — отрезок изотерма—шлак.

Для расчета количественных соотношений жидкий шлак можно рассматривать как растворитель, а огнеупорный материал—как растворимое вещество.

Тогда растворимость огнеупорного материала в шлаке для принятых составов фигуративных точек выразится отношением количества огнеупорного материала к шлаку, находящихся в равновесии, т. е.

$$\left(\frac{Y}{x+y} : \frac{X}{x+y} \right) \cdot 100.$$

Или

$\frac{x}{y} \cdot 100$ — в граммах на 100 г чистого шлака при соответствующих температурах.

Рассчитанная растворимость огнеупорных материалов системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в шлаках состава:

№ 1 $\text{SiO}_2 = 40\%$;	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 20\%$;	$\text{CaO} = 40\%$;
№ 2 $\text{SiO}_2 = 40\%$;	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 10\%$;	$\text{CaO} = 50\%$;
№ 3 $\text{SiO}_2 = 50\%$;	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 10\%$;	$\text{CaO} = 40\%$

при температурах 1400° и 1500°C показана на кривых рис. 1, 2 и 3.

Действительный процесс разъедания огнеупорных материалов шлаком в печных установках отличается от рассмотренного тем, что система огнеупорный материал—шлак имеет определенную поверхность раздела, в которой огнеупорный материал при температуре ниже своей точки плавления, в результате действия расплавленного шлака, переходит из твердого состояния в расплав, изменяя его состав и вязкость.

Действительный процесс разъедания огнеупорного материала будет определяться не только химической противоположностью реагирующих веществ, но также будет зависеть от структуры разъедающегося тела и, главным образом, от вязкости шлака и ее изменения, так как процесс разъедания связан с пространственным перемещением реагирующих частиц.

Большинство силикатных систем в расплавленном состоянии представляет собой вязкие среды и пространственное перемещение реагирующих частиц в них идет значительно медленнее в сравнении с химическими реакциями силикатообразования, в результате чего суммарная скорость

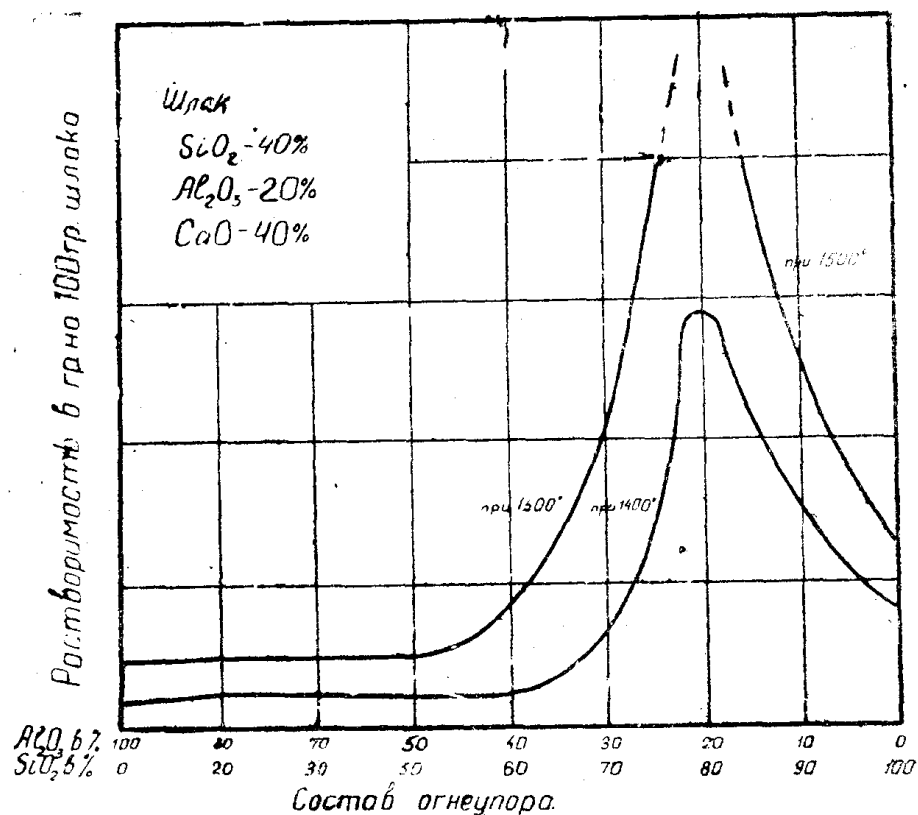


Рис. 1. Растворимость огнеупорных материалов системы Al_2O_3 — SiO_2 в шлаке № 1.

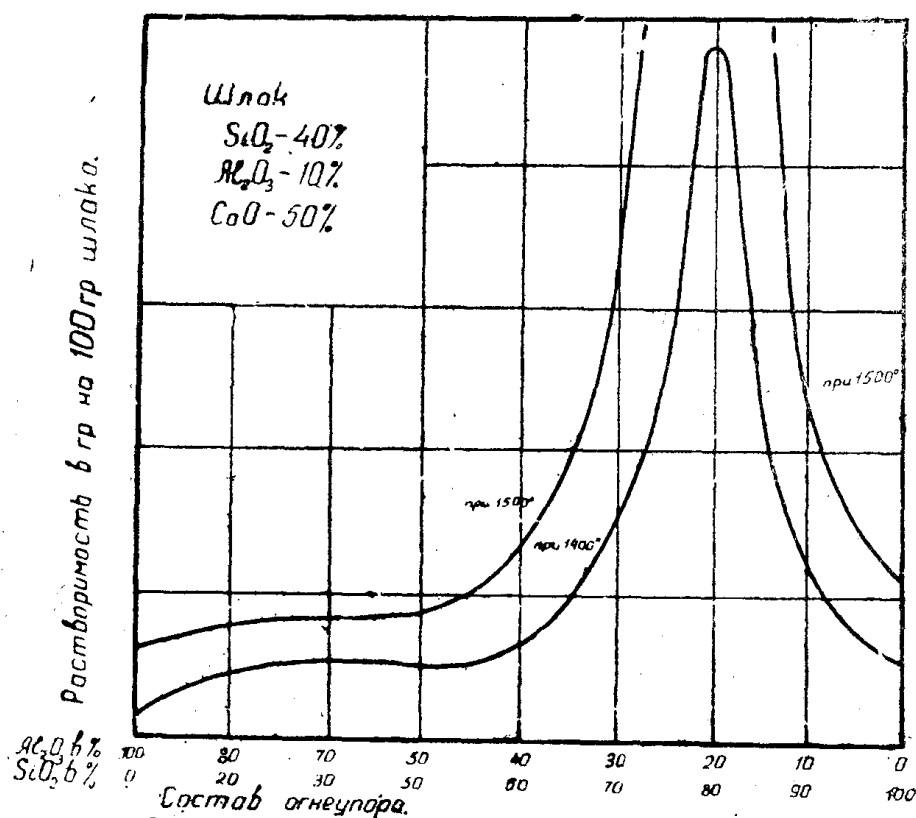


Рис. 2. Растворимость огнеупорных материалов системы Al_2O_3 — SiO_2 в шлаке № 2.

процесса разъедания огнеупорного материала будет определяться скоростью диффузии реагирующих частиц в шлаке, как наиболее медленно идущим процессом. Следовательно, полученные расчетные данные о растворимости практически были бы применимы, если бы система огнеупорный материал—шлак достигала полного равновесия, чего на практике почти никогда не бывает.

Таким образом, для оценки активности шлака, действующего на огнеупорный материал, необходимо данные о растворимости дополнить дан-

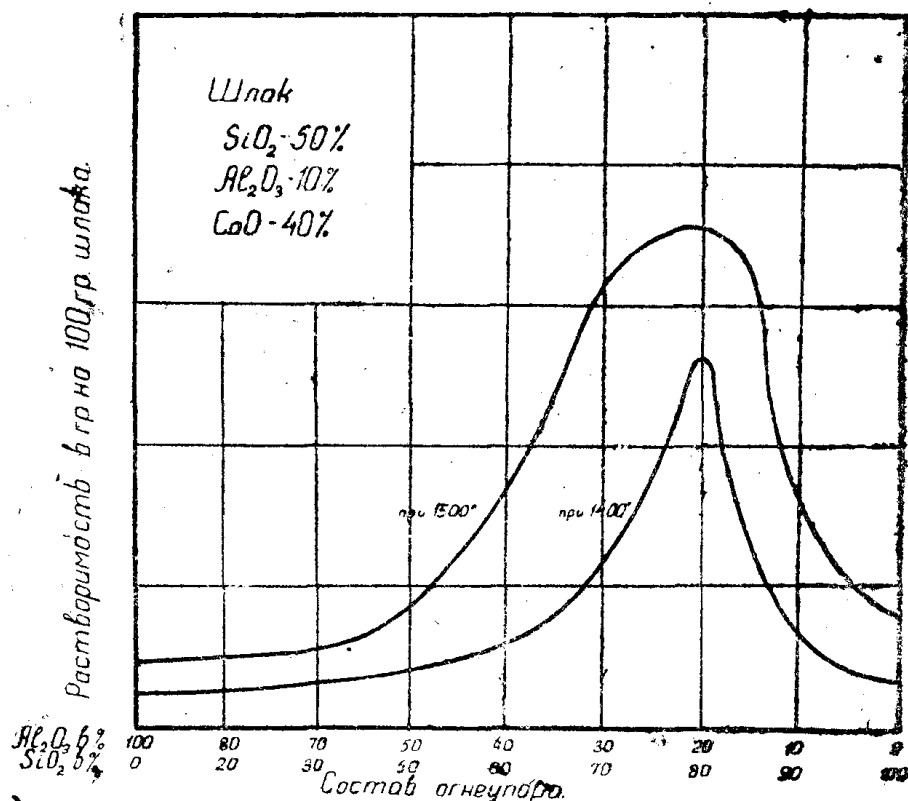


Рис. 3. Растворимость огнеупорных материалов системы Al_2O_3 — SiO_2 в шлаке № 3

ными, характеризующими изменение вязкости шлака с растворением в нем огнеупорного материала при температуре взаимодействия.

Пользуясь тем же методом, что и при расчете растворимости, мы для приведенных выше шлаков рассчитали изменение вязкости при растворении в них одинаковых количеств огнеупорных материалов системы Al_2O_3 — SiO_2 при температурах 1400°C и 1500°C.

Расчет произведен по диаграммам вязкости Мак-Кеффери. Полученные данные по изменению вязкости шлаков при растворении в них 10, 20, 30 и т. д. гр огнеупора на 100 гр шлака представлены на рисунках 4, 5, 6, 7, 8 и 9.

Из предварительного рассмотрения растворяющего действия трех приведенных выше шлаков на огнеупорные материалы состава системы Al_2O_3 — SiO_2 следует, что наибольшей растворимостью в этих шлаках обладают составы, содержащие около 20% Al_2O_3 и 80% SiO_2 . С увеличением содержания Al_2O_3 или SiO_2 в огнеупорном материале растворимость их уменьшается, при этом понижающее действие окислов Al_2O_3 и SiO_2 на растворимость сказывается почти одинаково при температурах до 1500°.

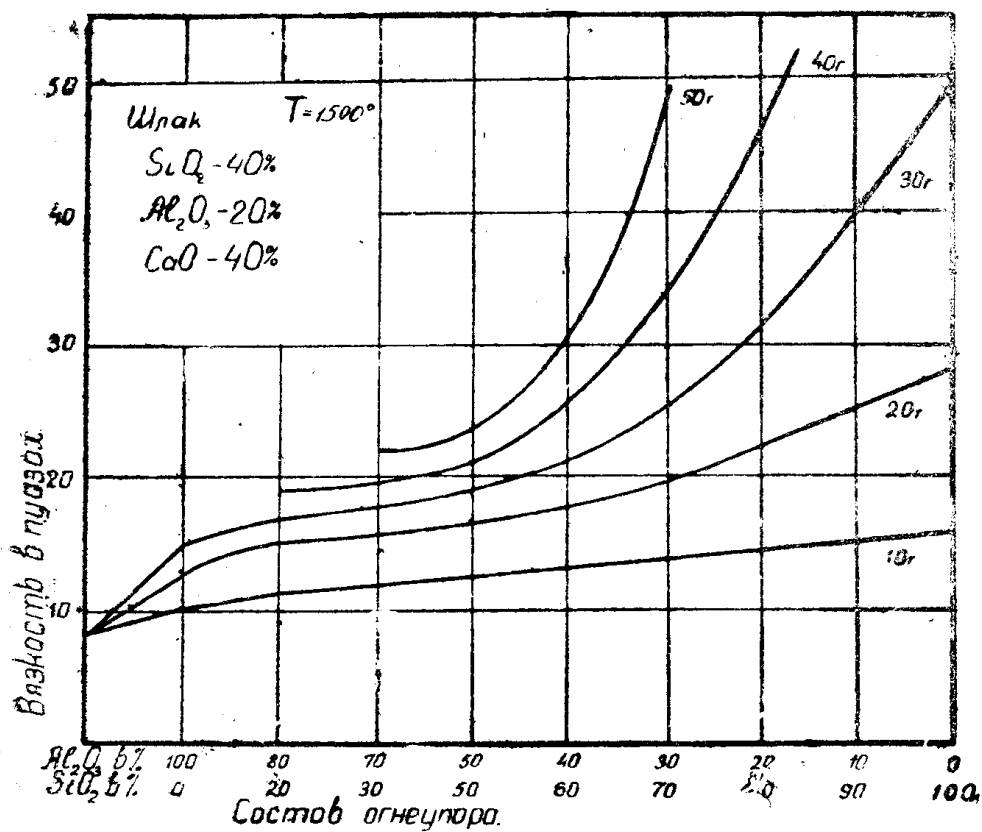
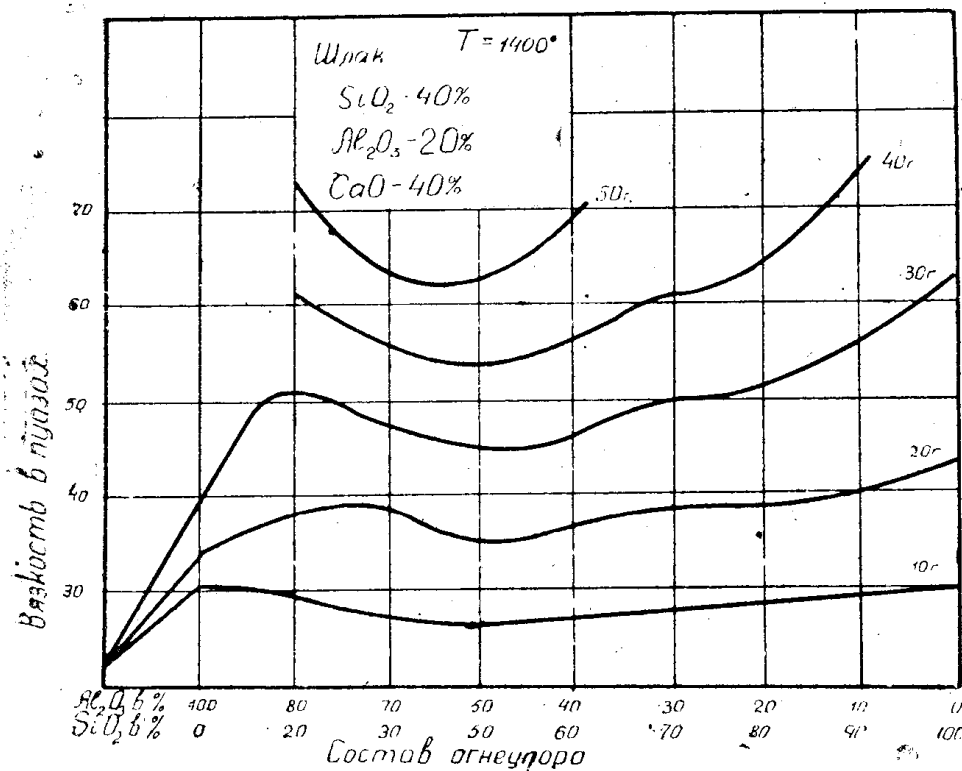


Рис. 4 и 5. Изменение вязкости шлака №1 при растворении в нем огнеупорных материалов системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при температурах 1400° и 1500°C .

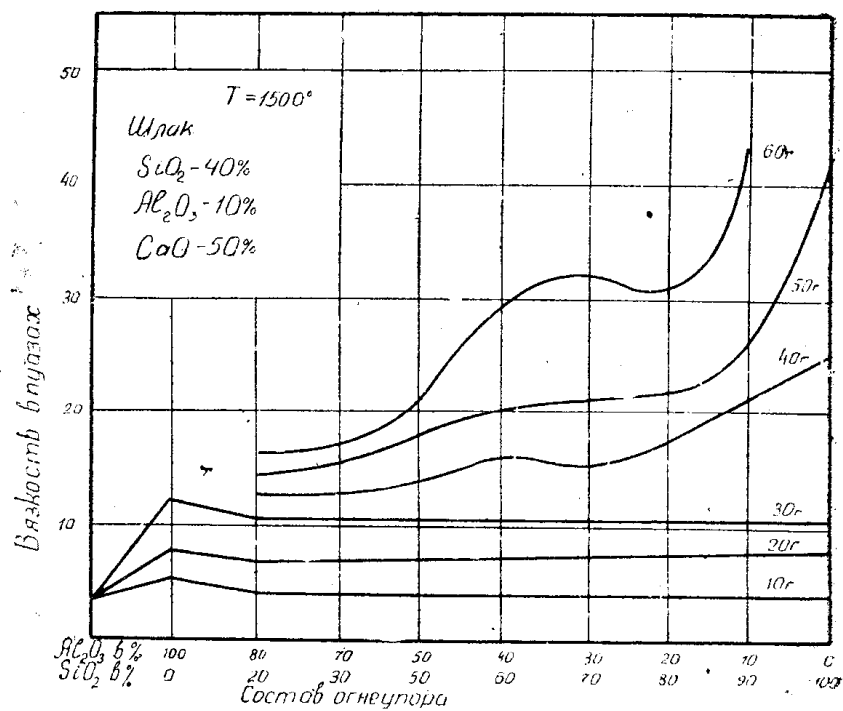
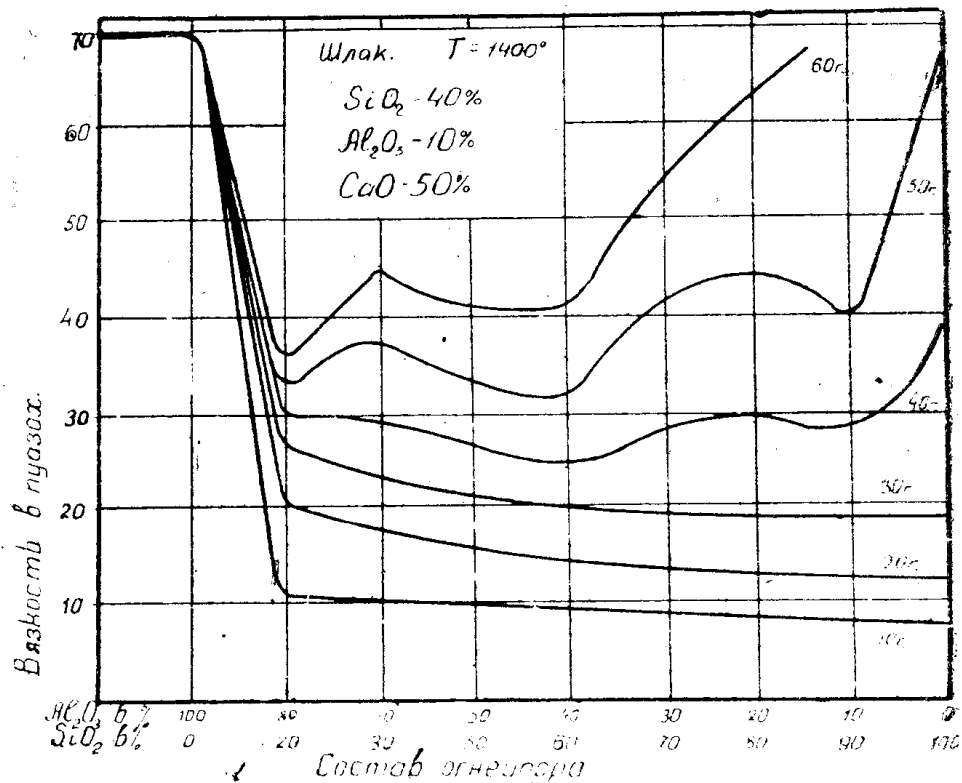


Рис. 6 и 7.—Изменение вязкости шлака №2 при растворении в нем огнеупорных материалов системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при температурах 1400° и 1500°C .

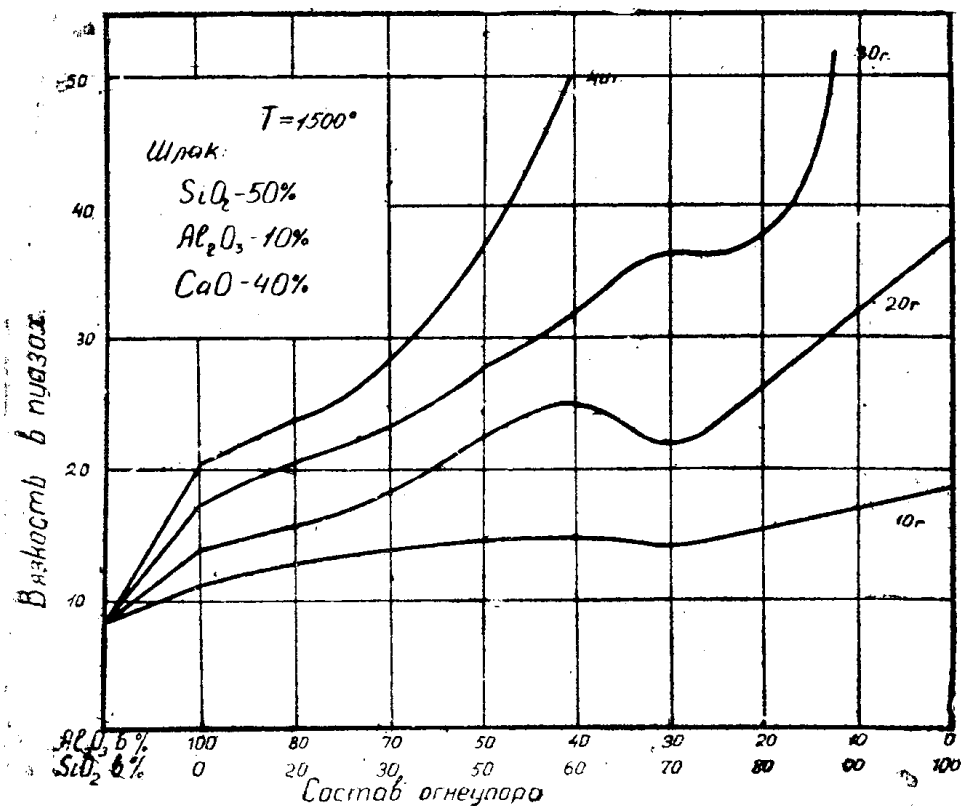
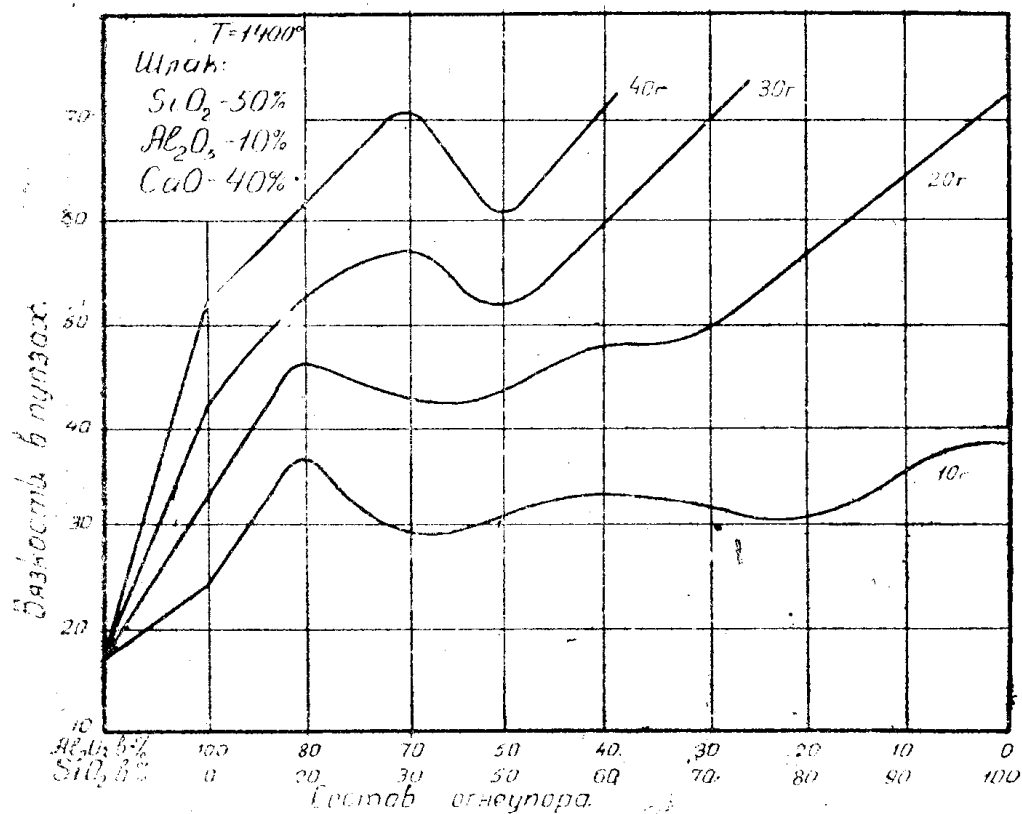


Рис. 8 и 9. Изменение вязкости шлака № 3 при растворении в нем огнеупорных материалов системы Al_2O_3 — SiO_2 при температурах 1400° и 1500°C .

Динасовые составы так же, как и высокоглиноземистые, в приведенных шлаках растворяются незначительно. Еще меньшей растворимостью обладают корундовые составы.

С растворением огнеупорных материалов в шлаках вязкость их увеличивается или непосредственно, или после некоторого минимума; при этом нарастание вязкости шлаков происходит наиболее резко при растворении кремнеземистых составов и чистого кремнезема. Растворение же высокоглиноземистых и корундовых составов вязкость шлаков изменяет незначительно.

Разница влияния на изменение вязкости шлака при растворении составов с различным содержанием Al_2O_3 и SiO_2 особенно резко сказывается при температурах выше $1400^\circ C$ (при 1500° и выше).

Кислые шлаки благодаря большой склонности SiO_2 к полимеризации остаются вязкими даже при значительном перегреве. Например, эвтектика системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, состава 62% SiO_2 , 14,75% Al_2O_3 и 23,25% CaO плавится при температуре $1170^\circ C$, а полученный расплав настолько густ, что он лишен текучести даже при температуре $1500^\circ C$ *), чего не наблюдается у шлаков с большим содержанием глинозема.

Пористые высокоглиноземистые изделия, несмотря на их меньшую абсолютную растворимость, основными шлаками должны разъедаться быстрее шамотных и кислых составов, так как последние не пропитываются шлаком и защищаются более толстым диффузионным слоем.

Экспериментальное исследование

Практическое исследование шлакоразъедания проводилось двумя методами.

Первый метод. Шлак весом около 50 гр (из расчета 10 гр шлака на 1 гр испытуемого образца) расплавлялся в графитовом тигле, в электропечи и нагревался до т-ры 1450° . После установления указанной т-ры шлака в него погружался предварительно нагретый образец, в виде куба, весом около 5 гр. Момент погружения образца в шлак фиксировался за начало опыта. В ходе растворения расплавленный шлак слегка перемешивался угольным стержнем, через каждые 5 минут. Момент полного растворения образца принимался за конец опыта. Время растворения 1 гр образца в шлаке бралось за меру шлакоустойчивости материала. Температура в печи во время опыта контролировалась непрерывно, радиационным пирометром полного излучения, наведенным на зеркало расплавленного шлака.

Второй—тигельный метод. Из масс, подлежащих изучению, готовились тигли. После обжига и определения водопоглощения и пористости ячейки тиглей заполнялись тонкоразмельченным шлаком (по 6 гр в ячейку). Затем тигли погружались в электропечь и нагревались до т-ры 1450° , с выдержкой при этой т-ре в течение 1,5 часов, после чего нагревание прекращалось. Охлажденные тигли распиливались по диаметру для качественного изучения характера разъедания.

Исходные материалы

Образцы готовились полусухим прессованием масс с глиной Ариничевского месторождения состава: $SiO_2 = 53.38\%$; $Al_2O_3 = 27.00\%$; $Fe_2O_3 = 1.91\%$; $CaO = 0.20\%$; $MgO = 0.30\%$, $TiO_2 = 1.40\%$ и п. п. п.— 9.24% , и наполнителями из а) шамота из той же глины; б) корунда гранулового состава (табл. 1); в) Al_2O_3 из гидроокиси, полученной путем прокаливания.

*) Павлов М. А.—Новейшие исследования физических свойств доменных шлаков и применение результатов их к расчету доменных шахт.

Таблица 1

Сито с числом отверстий на см ²	900	1600	2500	4900	6400	10000	Прошло через сито 10000
Остаток на сите в %	0.16	1.12	2.40	24.85	13.60	14.14	43.75

Составы, обогащенные Al_2O_3 в различных формах, значительно медленнее в сравнении с шамотными, слагают плотную, наиболее выгодную для шлакоустойчивости структуру изделий. В таблицах 2 и 3 приведена пористость образцов с наполнителями из шамота и Al_2O_3 , изготовленных одинаковым способом и обожженных при различных температурах без выдержки и с выдержкой.

Таблица 2

№№ пп.	Составы масс в %	Пористость образцов в % обожженных при т-рах в °С (без выдержки)					
		1100	1200	1300	1400	1500	1600
1	Глины 50 + шамота 50 . .	31.8	13.1	9.55	9.0	5.9	0.0
2	Глины 50 + корунда 50 . .	30.5	21.0	19.2	16.5	16.3	16.5
3	Глины 50 + Al_2O_3 из гидро- окиси 50	59.7	44.5	49.2	41.0	36.7	32.5

Таблица 3

№№ пп.	Состав масс	Пористость образцов в % обожженных									
		при 1400°С выдержкой в часах					при 1450°С с выдер- жкой в часах				
		0.0	4.0	8.0	12.0	20.0	0.0	12.0	24.0	36.0	
1	Глина 50 + шамота 50 . .	11.0	10.7	4.08	4.0	4.2	8.0	0.8	0.0	3.18	
2	Глины 50 + корунда 50 . .	17.0	13.8	13.1	10.8	9.5	17.0	10.8	7.9	7.3	
3	Глины 50 + Al_2O_3 из гид- роокиси—50	42.0	31.0	26.1	22.7	13.0	26.6	4.5	2.18	2.18	
4	Глины 50 + Al_2O_3 из хло- ристого алюминия 50. . .	—	—	—	—	—	33.8	18.4	6.0	5.12	

Примечание: Хлористый алюминий смешивался с глиной в виде водного раствора известной концентрации.

Тонкодисперсный глинозем легче вступает в реакцию со связкой, чем корунд, эта разница особенно заметна при температурах обжига 1450°. Составы с большим содержанием корунда спекаются значительно труднее. Приготовленные образцы с различным содержанием Al_2O_3 обрабатывались шлаками первым методом.

Таблица 4

Составы шлаков в %	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO
Шлак № 1	38.22	21.00	0.53	36.40	2.48	0.60
Шлак № 2	38.60	12.80	0.30	46.50	1.51	0.30
Шлак № 3	46.50	18.30	0.46	32.00	2.18	0.52

Результаты действия шлака №1 на образцы приведены в таблицах 5, 6 и 7. Тем же методом были исследованы изделия с различным содержанием Al_2O_3 заводского изготовления, специально подобранные на Кузнецком металлургическом заводе. Для сохранения структуры опытные образцы выпиливались из кирпичей. Характеристика образцов и результаты действия на них шлака даны в таблице №7.

Таблица 5

№№ пп.	Составы исследуемых образцов в %	Водопоглоще- ние в %	Пористость в %	Время растворения 1 г. образца в мин. (шлакоустойч.)
1	Глины 50 + шамота 50 . . .	11.47	22.0	14.8
2	Тоже	10.82	21.27	14.0
3	Тоже	9.60	18.97	15.0
4	Тоже	10.27	20.87	14.7
5	Глины 50 + корунда 50 . . .	5.48	12.71	7.7
6	Тоже	4.85	11.21	8.2
7	Глины 50 + Al_2O_3 из гидро- окиси 50	2.33	5.60	12.2
8	Тоже	3.55	8.76	11.6
9	Глины 50 + Al_2O_3 из хлори- стого алюминия 50	2.35	5.42	11.2
10	Тоже	1.94	4.67	12.6

Таблица 6

№№ пп.	Составы исследуемых образцов в %	Водопоглощ. в %	Пористость в %	Время растворения 1 г. образца в мин. (шлакоустойчивость)
1	Глины 50 + шамота 50 . . .	2.8	5.0	16.0
2	Тоже	2.7	5.1	14.0
3	Глины 85 + корунда 15 . . .	3.4	6.2	15.0
4	Тоже	6.95	11.9	8.3
5	Глины 70 + корунда 30 . . .	4.3	8.0	6.5
6	Тоже	3.35	7.5	7.8
7	Глины 55 + корунда 45 . . .	6.5	12	8.8
8	Тоже	5.5	10.6	7.0
9	Глины 40 + корунда 60 . . .	9.0	16.5	11.0
10	Тоже	12.40	24.0	8.9
11	Глины 25 + корунда 75 . . .	10.3	19.5	7.9
12	Тоже	16.05	29.0	7.0
13	Глины 10 + корунда 90 . . .	16.2	33.2	5.8
14	Тоже	16.37	37.0	5.4

Таблица 7

№№ пп.	Название образца	Хим. состав в %						Водопогло- щаем. в %	Пористость в %	Время расте- ния 1 гр. образца в мин. (шлако- устойчивость)
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2			
1	Полукислый	82.16	13.76	2.74	0.20	0.51	—	11.8	22.17	12.8
2	Шамотный	62.70	31.90	2.44	0.25	0.24	2.72	9.15	17.85	14.0
3	Шамото - корундовый с 5% MgO обжиг. 1350° . . .	27.2	65.6	1.33	0.11	5.06	1.24	15.5	29.2	5.5
4	Тоже обожженные при 1450°	—	—	—	—	—	—	1.33	3.36	8.8

Результаты действия шлака № 2 приведены в таблице 8

Таблица 8

№№ пп.	Состав образцов в %	Водопогл. в %	Пористость в %	Время раствор. 1 гр образца в мин. (шлако- устойчивость)
1	Глины 50 + шамота 50 . . .	11.36	20.0	6.7
2	Глины 70 + корунда 30 . . .	3.75	8.8	5.0
3	Глины 55 + корунда 45 . . .	10.15	21.7	3.0
4	Глины 40 + корунда 60 . . .	10.4	19.0	3.6
5	Глины 25 + корунда 75 . . .	13.0	27.2	2.0
6	Глины 10 + корунда 90 . . .	12.5	27.2	2.0

Результаты действия шлака № 3 приведены в таблице 9.

Таблица 9

№№ пп.	Состав образцов в %	Водопогл. в %	Пористость в %	Время раств. 1 гр образца в мин. (шлакоустойчивость)
1	Глины 50 + шамота 50 . . .	11.4	20.0	25.0
2	Глины 70 + корунда 30 . . .	4.35	10.5	14.0
3	Глины 55 + корунда 45 . . .	7.0	17.6	17.0
4	Глины 40 + корунда 60 . . .	10.6	24.0	20.0
5	Глины 25 + корунда 75 . . .	13.4	30.0	10.0
6	Глины 10 + корунда 90 . . .	15.7	37.0	6.0

Действие трех рассмотренных шлаков было проверено на составах с различным содержанием Al_2O_3 при плотной структуре изделий. Образцы вырубались в виде монолитов и подвергались обработке шлаком.

Результаты обработки даны в таблице 10.

Таблица 10

№№ пп.	Название образца	Химсостав в %					Водопогл. в %	Пористость в %	Раствор. 1 гр об- разца в мин. в шлаке		
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	$CaO + MgO$			№ 1	№ 2	№ 3
1	Кварц (монолит) . . .	99.9	—	—	—	—	1.01	2.07	24.0	10.3	35
2	Шамотный стекло- брус (монолит) . . .	60.0	35.2	1.1	1.41	1.0	1.5	2.8	15.0	7.2	32
3	Мулит электроплав- ленн. с Эреванск. з-да (монолит) . . .	22.20	72.62	1.80	4.7	0.1	0.5	1.2	14.7	12.0	50
4	Электроплавлен. ко- рунд-серый (монолит)	2.0	96.0	1.7	—	0.3	0.0	0.0	300	400	600

Примечание: Электрокорундовые образцы не были растворены при обработке шлаком. Потеря, в результате действия шлака в течение 150 минут, была определена удалением пораженной шлаком поверхности образца обработкой в соляной кислоте и механической очисткой.

Исследование шлакоразъедания вторым методом проводилось с тиглями на связке той же глины Аринического месторождения. Состав и характеристика тиглей даны в таблице 11.

Таблица 11

№№ пп.	Состав тиглей в %	Водопогло- щение в %
1	Глины 50 + шамота 50	12.4
2	Глины 70 + корунда 30	7.0
3	Глины 55 + корунда 45	9.5
4	Глины 40 + корунда 60	12.2
5	Глины 25 + корунда 75	16.0
6	Глины 10 + корунда 90	17.5

Тигли обрабатывались шлаком № 1.

После обработки ячейки у первых трех тиглей были заполнены шлаком. Граница шлака с телом тигля выражена резко. В тигле № 4 наблюдалось значительное проникновение шлака в структуру, а в тиглях № 5 и № 6 шлак целиком впитался структурой и в некоторых местах проник на наружную поверхность. В разрезе совершенно отчетливо видно: тигли с

большим содержанием корунда разъедены шлаком сильнее. Шамотные составы разъедаются главным образом с поверхности и заметного проникновения шлака в структуру черепка у них не наблюдается.

В составы с корундом, даже при их небольшой начальной пористости, шлак проникает легче. В образцах, содержащих корунда до 45%, наблюдается миграция окислов железа из шлака в тело тигля, вследствие чего шлак в ячейке обесцвечивается, а тело тигля от контактной зоны со шлаком окрашивается в черный цвет.

У тиглей с большим содержанием корунда—более пористых, при высоких температурах, поры заполняются расплавленным шлаком на значительную глубину.

Впитанный порами шлак растворяет связку и изделие распадается. Поэтому образцы такого состава почти одинаково быстро разрушаются в шлаках разной химической активности.

В случае применения для составления высокоглиноземистых масс тонкодисперсного Al_2O_3 (прокаленная гидроокись), при обжиге изделий до температуры 1450° в них не образуется развитой кристаллической структуры, которая более желательна для повышения шлакоустойчивости.

Выводы

1. Высокоглиноземистые изделия, изготовленные керамическим способом на глиняной связке с наполнителем из Al_2O_3 —против действия основных расплавленных шлаков являются неустойчивыми. Они разъедаются быстрее, чем составы обыкновенного шамота.

2. Электроплавленный муллит по шлакоустойчивости не имеет преимуществ перед изделиями состава обыкновенного шамота при действии на них шлаками с CaO выше 40%.

Против разъедающего действия кислых шлаков электроплавленный муллит более шлакоустойчив, чем изделия состава шамота.

3. Исключительно высокую шлакоустойчивость в сравнении с электроплавленным муллитом и шамотом, против действия исследованных шлаков, имеет плотный электроплавленный корунд.