

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. А. БРОН

О ДИНАСЕ НА МАГНЕЗИАЛЬНОЙ СВЯЗКЕ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 12 X 1947)

Износ динаса в сводах мартеновских печей происходит главным образом путем насыщения его плавильной пылью, состоящей преимущественно из окислов железа, и последующего оплавления обогатенной этими окислами части кирпича.

Данные диаграммы фазового равновесия системы $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ (1) показывают, что в пределах содержания FeO до 40% имеет место образование двух несмешивающихся жидкостей с температурами плавления около 1690°C . Явление несмешиваемости двух жидкостей обуславливает крутой подъем кривой ликвидуса от эвтектики в сторону кремнезема, определяющий весьма незначительное увеличение количества жидкой фазы в системе с повышением температуры почти до температуры полного расплавления вещества.

Медленное нарастание количества жидкой фазы с повышением температуры и высокая температура сосуществования несмешивающихся жидкостей в системе $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ (близкая к температуре плавления кристобалита) определяют в значительной мере успешное применение динаса как сводового материала для мартеновских печей.

При введении в качестве третьего компонента CaO или MgO , т. е. в системах $\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{CaO}$ и $\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{MgO}$, в соответствии с исследованиями Боуэна, Шерера и Позняка (2) и Боуэна и Шерера (3) в областях SiO_2 указанных диаграмм состояния сохраняется существование несмешивающихся жидкостей при высоких температурах, находящихся в обоих случаях в пределах $1690-1700^\circ \text{C}$.

Все эти данные относятся к условиям равновесного сосуществования указанных компонентов. Однако в динасе, работающем в своде мартеновской печи, имеет место некоторый динамический процесс, связанный с насыщением его плавильной пылью и постоянной миграцией расплава по длине кирпича.

Неравновесность фазового состояния, а также весьма малые скорости диффузии, свойственные силикатным системам, обуславливают возможности значительного отклонения от закономерностей, определяемых диаграммами равновесия, и образования более легкоплавких составов. Вместе с тем в горячих зонах безусловно имеет место достаточно энергичное силикатообразование, что обычно наблюдается при исследовании шлифов из серой и черной зон динаса. В этих условиях существенное значение приобретают температуры плавления образующихся силикатов и образования ненасыщенных в данных температурных условиях расплавов.

Первоначальное влияние добавки CaO к железистым силикатам выражается в понижении температуры плавления их, причем в системе $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ температура плавления тройной эвтектики в обла-

сти диаграммы, примыкающей к зоне свободного кремнезема, равна 1093° С.

Существенным образом отличаются температуры образования расплавов в аналогичных областях системы $MgO - FeO - SiO_2$. При введении MgO имеет место повышение температуры плавления железистых силикатов. Основной причиной этого является образование непрерывного ряда твердых растворов, сохраняющихся в значительном интервале температур (3).

Следует также отметить, что силикаты $Mg + Fe + CaO$ имеют более высокие температуры плавления, чем силикаты $Fe + Ca$. Количество жидкой фазы, образующейся при высоких температурах, в системе $MgO - FeO - SiO_2$ меньше, чем в аналогичных областях системы $CaO - FeO - SiO_2$ (при условии введения равного количества добавок MgO или CaO в смеси SiO_2 и FeO).

Изложенное показывает, что при введении в динас вместо извести магнезии следует ожидать повышения его огневых свойств в условиях службы в сводах мартеновских печей, где имеет место интенсивное насыщение динаса окислами железа. Изготовленный нами динас на магнезиальной связке, характеризующийся показателями свойств, приведенными в табл. 1, был испытан в своде пятитонной мартеновской печи.

Таблица 1
Свойства динаса на магнезиальной связке

Уд. вес	Объемная пористость в %	Временное сопротивление сжатию в кг/см ²	Огнеупорность в °С	Температура деформации при нагрузке 2 кг/см ² в °С	
				начало	конец
2,37	22,4	328	1720	1670	1680

Исследование динаса после службы его в этой печи, выдавшей за кампанию 268 плавок, показало, что динас имеет обычное четырехзональное строение. При этом, однако, наблюдаются следующие особенности износа динаса.

а) Имеет место интенсивное развитие черной зоны, длина которой вдвое превышает длину этой же зоны в обычном динасе (испытывавшемся в тех же условиях). Это свидетельствует о более энергичной эвакуации расплава в верхние зоны, чем в обычном динасе, что подтверждается также химическим составом и огнеупорностью зон (табл. 2).

Таблица 2
Химический состав (в %) и огнеупорность динаса по зонам

Зона	SiO_2	$Al_2O_3 + TiO_2$	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	Огнеупорность в °С
Серая	84,76	1,10	7,91	1,07	1,68	1,78	0,85	1720
Черная	85,48	2,12	7,13	1,35	1,77	2,00	0,52	1710
Фиолетово-бурая	86,50	3,26	3,72	0,55	1,30	4,59	0,17	1640
Неизменная . .	94,04	1,27	1,27	не опр.	1,02	2,20	не опр.	1700

б) В динасе отсутствуют раковины на горячей поверхности и борозды, наблюдаемые в обычном динасе вдоль кирпича, от черной (или иногда от бурой) зоны к серой, что указывает на меньшую раство-

римость кристаллического кремнезема в расплаве и, следовательно, на большую огнеупорность черной зоны.

Исследование в шлифах под микроскопом показывает, что серая зона имеет типичную для нее черепитчато кристобалитовую структуру в сочетании с образованием железистых силикатов. Следует отметить, что силикатов образуется меньше, чем в динасе на известковой связке. В проходящем свете силикаты имеют зеленоватую окраску, с характерной пироксеновой спайностью, с косым угасанием, с $N_g = 48^\circ$ и с двупреломлением $N_g - N_p = 0,015 - 0,018$, каковые данные отвечают диопсид-геденбергиту.

Магнетит наблюдается в виде скелетных кристаллов, вырастающих в зерна пироксена; содержание его значительно меньше (почти в два раза), чем в динасе на известковой связке.

Черная зона состоит главным образом из хорошо развитых кристаллов тридимита в виде крупных прямоугольных табличек или копьевидных двойников.

Развитие скелетных образований и значительного количества силикатов наблюдается также в бурой зоне, что подтверждает факт более интенсивной миграции расплава в верхние зоны динаса.

„Неизменная“ часть кирпича характеризуется значительным содержанием изотропного метакристобалита, при относительно небольшом (порядка 25—30%) содержании тридимита.

Особенный интерес должно представлять применение магнезиальной связки для динаса из кварцитов, склонных к образованию повышенного количества жидкой фазы при высоких температурах (например слюдистых).

Поступило
12 X 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. L. Bowen and J. F. Schairer, *Amer. J. of Sci.*, 24 (5), 177 (1932).
² N. L. Bowen, J. F. Schairer and E. Posnjak, *ibid.*, 26, 193 (1933). ³ N. L. Bowen and J. F. Schairer, *ibid.*, 29, 157 (1935).