

*Д-р техн. наук В. В. Примаченко,
канд. техн. наук В. В. Мартыненко,
канд. техн. наук П. П. Криворучко,
канд. техн. наук Ю. Е. Мишнева, Е. И. Синюкова,
канд. геол. наук Н. Г. Привалова
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,
г. Харьков, Украина)*

Исследования по применению плавленного оксида хрома при изготовлении хромоксидных и хромоксидных с добавкой диоксида циркония огнеупоров

Введение

Хромоксидные огнеупоры из зернистых масс получили распространение в футеровках печей по изготовлению стекловолокна из стекла «Е» [1—6], базальта [7], установок по газификации угля [8; 9] и в некоторых элементах печей по производству тарного и листового стекла [10]. Для изготовления хромоксидных изделий из зернистых масс применяют наполнитель из спеченного [1; 2; 5; 6; 11] или плавленного оксида хрома [8; 12]. В качестве спеченного наполнителя используют хромоксидный материал, полученный по брикетной технологии из оксида хрома со спекающей добавкой 3,6—5 % TiO_2 [1; 2; 11], либо измельченную обрезь, образующуюся при механической обработке обожженных хромоксидных изделий, также содержащую около 4 % TiO_2 [5; 6; 13]. Плавленный наполнитель получают путем плавления оксида хрома в электродуговой печи [12]. Он характеризуется высоким содержанием Cr_2O_3 , например, 98,5 % [12], 99,0 [14]. До настоящего времени в ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» при изготовлении хромоксидных огнеупоров из зернистых масс применяли только спеченный наполнитель [5; 6; 11]. Поэтому проведение исследований по применению плавленного оксида хрома в технологии хромоксидных огнеупоров является актуальным.

Ранее в институте было проведено исследование по изготовлению плавленного оксида хрома методом плавки на блок технического металлургического оксида хрома, в результате которого получен плавленный хромоксидный зернистый материал

с содержанием Cr_2O_3 98,5—99,0 % [15]. В настоящей работе представлены результаты исследований по применению плавленного оксида хрома при изготовлении методами полусухого пресования и вибролитья хромоксидных уплотненных и хромоксидных с добавкой диоксида циркония среднеплотных огнеупоров, содержащих различные количества зернистого наполнителя.

Экспериментальная часть

Для изготовления образцов при проведении исследований в качестве наполнителя использовали плавленный хромоксидный зернистый материал и спеченный хромоксидный зернистый материал — измельченную обрезь после механической обработки обожженных хромоксидных изделий, полученные в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО». В тонкодисперсной составляющей шихт применяли металлургический оксид хрома марки ОХМ-0 (ГОСТ 2912—79) с содержанием Cr_2O_3 99,0 % и пигментный диоксид титана марки SumTITAN R-203 (ТУ У 24.1-05766356-054:2005) с содержанием TiO_2 98,9 %. В некоторых шихтах дополнительно использовали диоксид циркония марки ЦрО-1 (ТУ У 14-10-021-99) с содержанием $\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$ 99,3 %. При изготовлении образцов методом вибролитья применяли диспергирующие добавки Castament FS 10 и Castament FW 10 производства компании «BASF Construction Polymers GmbH» (Германия). Химический состав исходных хромоксидных зернистых материалов приведен в табл. 1, а показатели их свойств — в табл. 2.

Таблица 1

Химический состав исходных хромоксидных зернистых материалов

Наименование материала	Массовая доля, %					
	Cr_2O_3	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	$\Delta m_{\text{чрк}}$
Плавленный хромоксидный материал	99,00	0,12	0,13	0,35	0,21	0,19
Спеченный хромоксидный материал	93,70	4,15	0,42	0,85	0,88	0

Как следует из данных табл. 1, плавленный хромоксидный зернистый материал по сравнению со спеченным характеризуется высоким содержанием Cr_2O_3 (99,00 %) и незначительным количеством TiO_2 , так как он был получен плавлением металлургического оксида хрома, также содержащего 99,00 % Cr_2O_3 , без добавления TiO_2 , в то время как в спеченном хромоксидном зернистом материале содержится 4,15 % диоксида титана, ко-

**Физико-керамические свойства
исходных хромоксидных зернистых материалов**

Наименование материала	Свойства		
	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³
Плавленный хромоксидный материал	0,7	3,2	4,98
Спеченный хромоксидный материал	2,6	11,2	4,37

торый был введен в качестве спекающей добавки. Плавленный хромоксидный зернистый материал характеризуется высоким значением кажущейся плотности (95,5 % от теоретической плотности) и, соответственно, низкими значениями открытой пористости и водопоглощения (см. табл. 2).

По данным петрографического анализа плавленный хромоксидный зернистый материал представляет собой обломки монокристаллов Cr_2O_3 крупной кристаллизации либо их сростки, тогда как спеченный хромоксидный зернистый материал состоит из сростков мелких кристаллов твердого раствора TiO_2 в Cr_2O_3 .

Образцы с наполнителем из хромоксидного плавленного и из спеченного зернистых материалов изготавливали в виде кубов размером $40 \times 40 \times 40$ мм методами полусухого прессования на гидравлическом прессе при удельном давлении 100 Н/мм^2 либо вибролитья в разборные армированные гипсовые формы при амплитуде вибрации 1,0 мм и частоте 50 Гц в соответствии с принятыми в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» технологиями уплотненных и среднеплотных хромоксидных огнеупоров. Обжиг высушенных образцов проводили в среде с низким парциальным давлением кислорода (в закрытом объеме в присутствии засыпки твердого углерода) при температуре 1580°C с выдержкой 8 ч в периодической газопламенной печи. Водопоглощение, открытую пористость, кажущуюся плотность хромоксидных материалов и образцов определяли по ГОСТ 2409—95, предел прочности при сжатии образцов — по ГОСТ 4071.1—94 (ISO 10059-1-92). Термостойкость образцов определяли по ГОСТ 7875.2—94 по режиму 950°C — вода.

Петрографические исследования структуры образцов проводили на полированных шлифах в отраженном свете при помощи универсального исследовательского микроскопа NU-2E и в иммерсионных препаратах в проходящем поляризованном свете при помощи поляризационного микроскопа МИН-8.

Результаты и их обсуждение

В табл. 3 приведены составы шихт и показатели свойств сырца и обожженных хромоксидных образцов с наполнителем как из плавленного, так и из спеченного хромоксидных зернистых материалов. Как следует из данных табл. 3, высушенный сырец образцов, содержащих плавленный наполнитель, по сравнению с сырцом образцов, содержащих спеченный наполнитель, при изготовлении их методом полусухого прессования и методом вибролитья, характеризуется большей кажущейся плотностью, поскольку исходный плавленный материал является более плотным, чем спеченный (см. табл. 2). Сырец образцов, содержащих большее количество наполнителя, имеет большую кажущуюся

Таблица 3

Составы шихт и свойства хромоксидных образцов с наполнителем из спеченного и плавленного хромоксидного зернистого материала

Состав шихты, %	№ шихты						
	1	2	3	4	5	6	
Плавленный хромоксидный зернистый материал	20	—	60	—	60	—	
Спеченный хромоксидный зернистый материал	—	20	—	60	—	60	
Оксид хрома металлургический с добавкой TiO ₂	80	80	40	40	33	33	
Диоксид циркония	—	—	—	—	7	7	
Способ формования	Полусухое прессование		Вибролитье		Полусухое прессование		
Показатели свойств высушенного сырца							
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,64	3,53	3,92	3,63	4,02	3,64	
Показатели свойств образцов после обжига при температуре 1580 °С, выдержке 8 ч в среде с низким парциальным давлением кислорода							
Открытая пористость, %	17,4	16,0	17,9	16,8	22,3	20,5	
Кажущаяся плотность, г/см ³	4,30	4,33	4,12	4,24	4,00	4,10	
Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	249	285	164	223	52	100	
Линейная усадка, %	7,0	7,8	0,7	4,5	2,7	3,2	
Термостойкость по режиму 950 °С — вода, теплосмены	появление 1-й трещины	0	0	1	0	3	3
	разрушение	0	0	3	0	16	7

плотность. В то же время после обжига образцы, содержащие в зернистой составляющей плавленный хромоксидный материал, характеризуются меньшими значениями кажущейся плотности и предела прочности при сжатии по сравнению с образцами, содержащими спеченный хромоксидный материал. Это обусловлено тем, что в последних в процессе обжига происходит спекание как зерен заполнителя, так и тонкодисперсной связующей части, и спекание их между собой. Об этом свидетельствуют также более высокие значения линейной усадки образцов, содержащих спеченный хромоксидный заполнитель.

Полученные результаты согласуются с данными петрографического исследования обожженных образцов. В образцах, содержащих зерна плавленного хромоксидного материала, заполнителя представлены обломками монокристаллов оксида хрома. Связующая масса состоит из изометричных, таблитчатых кристаллов Cr_2O_3 размером 4—15 мкм изометричной полигональной формы, также наблюдаются поры размером ≤ 4 —7 мкм изометричной, неправильной формы. На контакте участков заполнителя со связкой и местами в самой связке имеют место короткие прерывистые трещины шириной до 60 мкм. В образцах, содержащих зерна спеченного хромоксидного материала, участки заполнителя и связующая масса сложены кристаллами Cr_2O_3 размером 4—20 мкм изометричной полигональной формы. На сопряжении зерен наблюдаются поры изометричной, неправильной формы, которые также имеют размер 4—20 мкм. Контакты участков заполнителя со связкой плотные.

Таким образом, присутствие в образцах, содержащих плавный хромоксидный заполнитель, повышенного количества пор и наличие микротрещин в связке и на контакте ее с заполнителем обуславливает более низкие значения их кажущейся плотности и предела прочности при сжатии по сравнению с образцами со спеченным хромоксидным заполнителем. Вместе с тем, микротрещины в структуре образцов, содержащих зерна плавного заполнителя, способствуют небольшому повышению их термической стойкости по сравнению с образцами на основе спеченного хромоксидного заполнителя (см. табл. 3). Значительное повышение термостойкости наблюдается у образцов, содержащих в своем составе помимо 60 % зерен заполнителя, особенно из плавного хромоксидного материала, моноклинный диоксид циркония. В этом случае в связующей массе наряду с изометричными, таблитчатыми кристаллами Cr_2O_3 размером 4—15 мкм присутствует моноклинный ZrO_2 (бадделейт) изометричной,

неправильной формы размером 4—20 мкм. Поры в связке размером 4—10 мкм имеют изометричную, неправильную форму, местами соединяются. На контакте зерен заполнителя со связкой, а также в связке, особенно вокруг зерен бадделеита, наблюдаются короткие прерывистые трещины шириной 4—40 мкм, максимально 60 мкм. Таким образом, микротрещиноватая структура образцов, содержащих моноклинный диоксид циркония, особенно с заполнителем из плавленного хромоксидного материала, способствует значительному повышению термостойкости хромоксидных огнеупоров. Вместе с тем, у этих образцов наблюдается существенное снижение предела прочности при сжатии.

Химический состав исследованных образцов приведен в табл. 4. Из данных табл. 4 следует, что образцы, содержащие

Таблица 4

Химический состав обожженных хромоксидных образцов с заполнителем из спеченного и плавленного оксида хрома

№ ших- ты	Состав образца	Химический состав, %						
		Cr ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	Δm _{прк}
1	Заполнитель: плавленный Cr ₂ O ₃ (20 %) Связка: оксид хрома + TiO ₂ (80 %)	94,90	3,21	0,79	0,70	0,19	—	0,21
2	Заполнитель: спеченный Cr ₂ O ₃ (20 %) Связка: оксид хрома + TiO ₂ (80 %)	93,80	4,05	0,83	0,74	0,37	—	0,21
3	Заполнитель: плавленный Cr ₂ O ₃ (60 %) Связка: оксид хрома + TiO ₂ (40 %)	97,10	1,44	0,33	0,68	0,34	—	0,11
4	Заполнитель: спеченный Cr ₂ O ₃ (60 %) Связка: оксид хрома + TiO ₂ (40 %)	94,10	4,02	0,72	0,63	0,35	—	0,18
5	Заполнитель: плавленный Cr ₂ O ₃ (60 %) Связка: оксид хрома + TiO ₂ (33 %), моноклинный ZrO ₂ (7 %)	90,30	1,42	0,33	0,73	0,32	6,80	0,10
6	Заполнитель: спеченный Cr ₂ O ₃ (60 %) Связка: оксид хрома + TiO ₂ (33 %), моноклинный ZrO ₂ (7 %)	87,20	4,00	0,73	0,62	0,35	6,90	0,20

в своем составе плавленный хромоксидный зернистый материал, характеризуются более высоким содержанием Cr_2O_3 и более низким содержанием TiO_2 по сравнению с образцами на основе спеченного зернистого хромоксидного материала, что обусловлено химическим составом исходных материалов.

В табл. 5 приведены показатели свойств хромоксидных уплотненных марки ХСУ и хромоксидных с добавкой диоксида циркония среднеплотных огнеупоров марки ХСФС, регламентированные техническими условиями ТУ У 23.2-00190503-374:2012 и ТУ У 26.2-00190503-340:2011 соответственно. Из сравнения показателей свойств исследованных образцов (см. табл. 3, 4) с данными табл. 5 следует, что хромоксидные образцы, содержащие в своем составе 20 % плавленного хромоксидного зернистого материала и смесь металлургического оксида хрома с диоксидом титана, удовлетворяют требованиям технических условий ТУ У 23.2-00190503-374:2012 для марки ХСУ. Образцы, содержащие в своем составе 60 % плавленного хромоксидного зернистого материала, смесь металлургического оксида хрома с диоксидом титана и добавку 7 % моноклинного диоксида циркония, удовлетворяют требованиям технических условий ТУ У 26.2-00190503-340:2011 для марки ХСФС.

Таблица 5

Показатели свойств хромоксидных марки ХСУ и хромоксидных с добавкой диоксида циркония марки ХСФС огнеупоров, регламентированные техническими условиями ТУ У 23.2-00190503-374:2012 и ТУ У 26.2-00190503-340:2011

Наименование показателя	Норма для изделий марки ХСУ в соответствии с требованиями ТУ У 23.2-00190503-374:2012	Норма для изделий марки ХСФС в соответствии с требованиями ТУ У 26.2-00190503-340:2011
Массовая доля, % : Cr_2O_3 TiO_2 ZrO_2	$\geq 92,0$ $\geq 4,0$ —	$\geq 85,0$ $\geq 4,0$ В пределах 6,5—7,5
Пористость открытая, %	$\leq 18,0$	$\leq 30,0$
Плотность кажущаяся, г/см^3	$\geq 4,1$	$\geq 3,6$
Предел прочности при сжатии, Н/мм^2	≥ 130	≥ 50

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что введение плавленного хромоксидного зернистого заполнителя вместо спеченного в состав шихт для изготовления хромоксидных огнеупоров методами полусухого прессования

либо вибролитья приводит к увеличению кажущейся плотности сырца, к уменьшению линейной усадки при обжиге, некоторому снижению кажущейся плотности и предела прочности при сжатии образцов после обжига и к увеличению их термостойкости вследствие формирования пор и микротрещин в контактной зоне плавленного заполнителя и связки при спекании. Присутствие в составе шихты моноклинного диоксида циркония способствует большому увеличению термостойкости образцов, изготовленных с использованием плавленного заполнителя, и, вместе с тем, к снижению их предела прочности при сжатии. Полученные огнеупоры могут быть использованы в футеровке стекловаренных печей производства стекловолокна.

Заключение

Проведены исследования по применению плавленного оксида хрома при изготовлении хромоксидных уплотненных и хромоксидных с добавкой диоксида циркония среднеплотных огнеупоров, содержащих различные количества зернистого заполнителя.

Установлено, что введение плавленного хромоксидного заполнителя вместо спеченного в состав шихт при изготовлении этих огнеупоров методами полусухого прессования и вибролитья приводит к увеличению кажущейся плотности сырца, уменьшению линейной усадки, кажущейся плотности и предела прочности при сжатии, а также к увеличению термостойкости образцов после обжига в среде с низким парциальным давлением кислорода.

Хромоксидные и хромоксидные с добавкой диоксида циркония огнеупоры на основе плавленного хромоксидного зернистого материала, сформованные методом полусухого прессования и методом вибролитья и обожженные в среде с низким парциальным давлением кислорода, могут быть использованы в футеровке стекловаренных печей производства стекловолокна.

Библиографический список

1. Пат. 5106795 США, МКИ⁵ С 04 В 35/12. Chromic oxide refractories with improved thermal shock resistance / Drake D. A., McGarry C. N., Wehrenberg T. M.; заявитель и патентообладатель Corhart Refractories Corporation. — № 358776; заявл. 26.05.89; опубл. 21.04.92; НКИ 501/126, 501/132. — 12 с.
2. Пат. 5306451 США, МКИ⁵ С 04 В 35/12. Method for the production of refractory bricks / Wächter K. (Германия); заявитель и патентообладатель VGT-Дуко Industriekeramik Vertriebs GmbH. — № 981616; заявл. 25.11.92; опубл. 26.04.94; НКИ 264/65, 264/66, 501/132. — 4 с.

3. Reinforcement fiberglass. Industrial catalogue of the company «Corhart Refractories Corporation». — Louisville, 1999. — 41 p.

4. Quality in refractories for the glass industry. Industrial catalogue of the company «P-D refractories Lito GmbH DYKO-GLASS». — Düsseldorf, 2005. — 14 p.

5. Исследование влияния зернового состава шихты, вида и количества разжижающих добавок на свойства вибролитых крупногабаритных хромоксидных огнеупоров из зернистых масс для печей производства стекловолокна / В. В. Примаченко, П. П. Криворучко, Ю. Е. Мишнева [и др.] // 36. наук. пр. ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО». — Х. : Каравела, 2009. — № 109. — С. 3—9.

6. Пат. 100023 Україна, МПК C04 B 35/12. Шихта для виготовлення хромоксидних вогнетривів / Примаченко В. В., Криворучко П. П., Мішньова Ю. Є., Синюкова О. І., Кузьменко О. М.; заявник і патентовласник ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО». — № а 201000132; заявл. 11.01.10; опубл. 11.07.11. Бюл. № 13.

7. Хромсодержащие огнеупоры зернистого строения — свойства и применение / [Красный Б. А., Тарасовский В. П., Красный А. В., Кутейникова А. Л.] // Новые огнеупоры. — 2008. — № 1. — С. 55—61.

8. *Qinguo D.* High chrome refractories for coal slurry gasifier / D. Qinguo, L. Huilin, W. Liping // China's Refractories. — 2007. — № 2. — P. 28—31.

9. *Bennet J. P.* Mechanisms of wear reduction in high chrome oxide refractories containing phosphate additions exposed to coal slag; Proc. UNITECR-2013 Congress. 13-th Biennial Worldwide Conference on Refractories. [Электронный ресурс] / J. P. Bennet, B. W. Riggs, K. S. Kwong, J. Nakano // The Amer. Ceram. Soc. — Victoria (Canada). — 2013. — P. 001098—001103. — 1 электрон. опт. диск (CD-ROM); 12 см. — Систем. требования: Pentium; 32 Mb Ram; Windows 98, 2000, XP; MS Word 97-2000. — Название с титул. экрана.

10. Chromic oxide blocks for use in the glass container industry / F. Gebhardt, G. Boymanns, E. Goerenz [et al.] // Ceram. Eng. Sci. Proc. — 1997. — Vol. 18, № 1. — P. 225—238.

11. Технология изготовления хромоксидных изделий из зернистых масс / Э. В. Дегтярева, И. И. Кабакова, Я. З. Шапиро [и др.] // Огнеупоры. — 1977. — № 12. — С. 31—35.

12. Пат. 5021375 США, МКИ⁵ C 04 B 35/12. Chrome oxide refractory composition / Butkus A. K. (США); заявитель и патентообладатель Norton Company. — № 512236; заявл. 19.04.90; опубл. 04.06.91; НКИ 501/132, 501/115. — 4 с.

13. Влияние ряда технологических факторов на термостойкость среднеплотных хромоксидных огнеупоров / В. В. Примаченко, П. П. Криворучко, Ю. Е. Мишнева [и др.] // 36. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГNETРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО». — Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГNETРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО», 2011. — № 111. — С. 21—28.

14. Fused chrome oxide. Product information. Liaoyang Chenglong Mineral Material Co., Ltd. [Электронный ресурс] — Режим доступа: www.refwin.com/company/productnr.asp?id=42790&roid=3436.

15. Исследование по изготовлению хромоксидного плавленого зернистого материала и определение его свойств / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, П. П. Криворучко [и др.] // 36. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГNETРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО». — Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГNETРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО», 2013. — № 113. — С. 38—45.

Рецензент к. т. н. Гальченко Т. Г.