

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

Исследование коррозионной стойкости хромоксидных с добавкой диоксида циркония среднеплотных огнеупоров к расплаву стекла «Е»

Введение

При производстве текстильного стекловолокна из бесщелочного алюмоборосиликатного стекла «Е» одностадийным методом варка стекла осуществляется при температуре 1550 °С в плавильном бассейне печи, затем расплав стекла поступает в фидерную систему, проходит по ее каналам, после чего через верхние и нижние щелевые блоки поступает в питатели с фильерами, через которые вытягивается стекловолокно. Нижние щелевые блоки находятся в контакте с расплавом стекла, истекающим через щель при температуре 1280—1360 °С, и питателями. При необходимости замены питателя расплав стекла охлаждают до перехода его в твердое состояние, орошая проточной водой питатель и нижний щелевой блок. Находясь в условиях такого температурного режима, нижние щелевые блоки из нетермостойкого материала могут растрескиваться и разрушаться, что вызывает необходимость их преждевременной замены.

В ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» разработаны хромоксидные с добавкой диоксида циркония среднеплотные огнеупоры марки ХЦС (ТУ У 23.2-00190503-411:2015), обладающие повышенной термостойкостью (до 20 теплосмен по режиму 950 °С — вода), предназначенные для изготовления нижних щелевых блоков фидеров одностадийных установок производства стекловолокна из стекла «Е» [1—5]. Повышение термостойкости этих огнеупоров достигается путем применения зернистых масс для формования изделий; обжига изделий в окислительной атмосфере, способствующего сохранению открытой пористости огнеупоров до 30 % при достижении достаточно высокого предела

прочности при сжатии (не менее 60 Н/мм²); создания в огнеупорах микротрещиноватой структуры при введении в их состав добавки моноклинного диоксида циркония, испытывающего фазовые превращения, сопровождающиеся изменениями объема, при нагреве и охлаждении. Вместе с тем, к этим огнеупорам предъявляются высокие требования по коррозионной стойкости к расплаву стекла «Е» при температуре 1280—1360 °С. Поэтому проведение исследования коррозионной стойкости хромоксидных с добавкой диоксида циркония среднеплотных огнеупоров марки ХЦС к расплаву стекла «Е» и выявление характера их взаимодействия с этим расплавом является актуальным.

В настоящей статье изложены результаты исследований коррозионной стойкости образцов огнеупоров марки ХЦС к расплаву стекла «Е» динамическим и тигельным методами.

Экспериментальная часть

При проведении исследований для изготовления образцов использовали хромоксидные с добавкой диоксида циркония среднеплотные огнеупоры марки ХЦС, изготавливаемые в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», с содержанием Cr₂O₃ 86,0 %, TiO₂ 4,1 %, ZrO₂ 7,1 %, открытой пористостью 29 %, кажущейся плотностью 3,7 г/см³, пределом прочности при сжатии 80 Н/мм², а также стекло «Е» производства ОАО «Полоцк-Стекловолокно» (г. Полоцк, Республика Беларусь), химический состав которого приведен в таблице.

Таблица

Химический состав стекла «Е», использовавшегося при определении коррозионной стойкости образцов хромоксидных с добавкой диоксида циркония среднеплотных огнеупоров марки ХЦС

Химический состав стекла «Е», %									
Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Δm _{прк}
14,5	52,0	0,3	Нет	18,4	3,9	0,14	0,09	9,2	1,47

Испытание образца огнеупора марки ХЦС на коррозионную стойкость динамическим методом проводили в соответствии с разработанной в институте методикой МИ 322-82-2013. Температура испытания была выбрана 1360 °С, так как она соответствует температуре службы огнеупоров марки ХЦС в фидере одностадийной установки производства стекловолокна. Изготовленный для этой цели хромоксидный тигель с Ø_{нар} 90 мм, Ø_{внутр} 70 мм, высотой 110 мм, с открытой пористостью 16,6 %, с

кажущейся плотностью $4,18 \text{ г/см}^3$ заполняли стеклом «Е», затем помещали в криптоловую печь и нагревали до температуры $1360 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $250 \text{ }^\circ\text{C/ч}$ (плавление стекла «Е» началось при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$). Образец-цилиндр диаметром 25, высотой 120 мм с отверстием для крепления погружали на 50 мм в расплав стекла при температуре испытания и выдерживали в нем в течение 2 ч при вращении образца со скоростью 17 об/мин. Расстояние погруженного образца до дна тигля составляло 10 мм. По окончании испытания образец вынимали из расплава. После остывания образца до комнатной температуры определяли изменение его диаметра, а затем на осевом разрезе образца исследовали характер его взаимодействия с расплавом стекла.

Также было проведено испытание образца огнеупора марки ХЦС тигельным методом при более высокой температуре — $1580 \text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 8 ч. Испытание выполняли на образце размером $40 \times 40 \times 40 \text{ мм}$, вдоль вертикальной оси которого высверливали лунку диаметром 12 мм и глубиной 14 мм, заполняли ее измельченным стеклом «Е» фракции $< 0,5 \text{ мм}$, затем проводили нагрев образца в периодической камерной печи. Общее время контактирования огнеупора с расплавом стекла в интервале температур $900\text{—}1580\text{—}900 \text{ }^\circ\text{C}$, включая выдержку при $1580 \text{ }^\circ\text{C}$, составило 48 ч. После испытания на осевом разрезе образца определяли площадь пропитывания и разъедания огнеупора расплавом стекла.

Петрографические исследования структуры образцов после испытаний на коррозионную стойкость 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

Результаты испытания образца хромоксидного с добавкой диоксида циркония среднеплотного огнеупора марки ХЦС на коррозионную стойкость к расплаву стекла «Е» динамическим методом показали, что при вращении в расплаве стекла при температуре $1360 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч он не претерпел уменьшения диаметра (рис. 1).

Как следует из рис. 1, поверхность погружавшейся в расплав стекла «Е» части образца покрыта тонким слоем стекла. На осевом разрезе образца видно, что он полностью пропитан стеклом

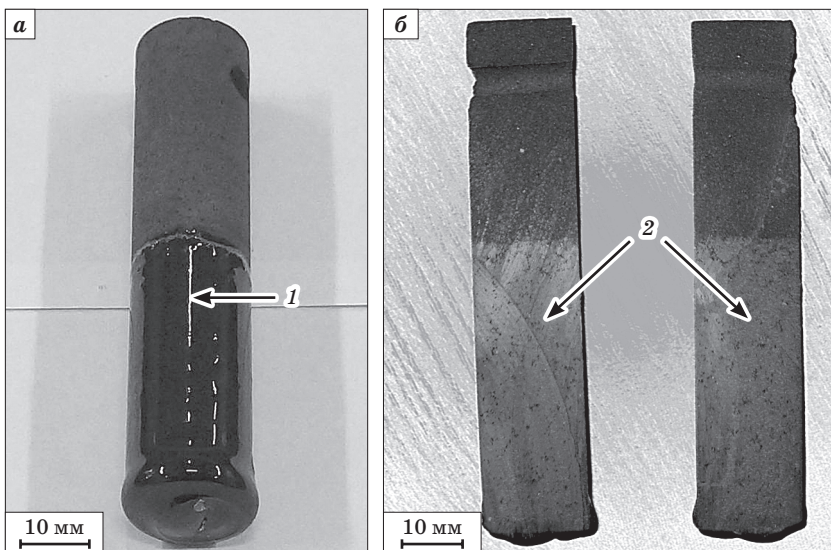


Рис. 1. Образец хромоксидного с добавкой диоксида циркония среднеплотного огнеупора марки ХЦС после испытания на коррозионную стойкость к расплаву стекла «Е» динамическим методом при температуре 1360 °С в течение 2 ч со скоростью вращения 17 об/мин:

a — внешний вид образца; *б* — внешний вид осевого разреза образца.

1 — стекло «Е» на поверхности образца;

2 — пропитанная стеклом «Е» часть образца

по всему объему на длине погружения и даже на ~ 10 мм выше уровня зеркала стекла. Такая высокая степень пропитывания образца объясняется высокой смачиваемостью хромоксидного огнеупора стеклом «Е» (краевой угол смачивания хромоксидного огнеупора расплавом стекла «Е» при температуре испытания близок к 0°) [6; 7]. Несмотря на полное пропитывание, видимых следов коррозии огнеупора не наблюдается, в том числе на уровне зеркала стекла.

При исследовании под микроскопом образца огнеупора после испытания было установлено, что в нем имеет место уплотнение структуры преимущественно за счет проникновения расплава стекла по порам и микротрещинам (рис. 2).

Зерна заполнителя фракции ≤ 1 мм состоят из округло-полигональных кристаллов твердого раствора TiO_2 в Cr_2O_3 , которые имеют преобладающий размер 8—20 мкм, максимальный — 40 мкм. В связующей массе также наблюдаются кристаллы твердого раствора TiO_2 в Cr_2O_3 размером 4—15 мкм и моноклинного

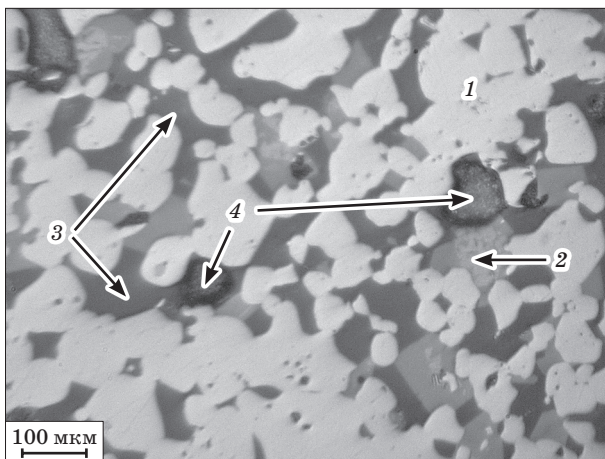


Рис. 2. Микроструктура образца хромоксидного с добавкой диоксида циркония среднеплотного огнеупора марки ХЦС после испытания на коррозионную стойкость к расплаву стекла «Е» динамическим методом при температуре 1360 °С в течение 2 ч:

1 — твердый раствор TiO_2 в Cr_2O_3 ; 2 — моноклинный ZrO_2 ;
3 — стекло «Е»; 4 — поры, частично заполненные стеклом «Е»

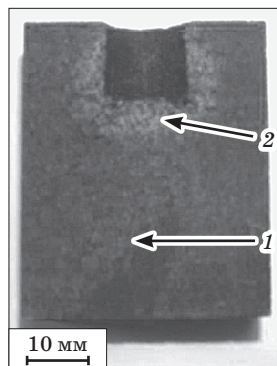
ZrO_2 размером $< 8-40$ мкм. Количество стекла в разных участках образца колеблется от 12—15 до 15—20 %.

Таким образом, испытание динамическим методом при температуре 1360 °С в течение 2 ч не выявило коррозионного взаимодействия хромоксидного с добавкой диоксида циркония среднеплотного огнеупора марки ХЦС с расплавом стекла «Е».

После испытания образца огнеупора марки ХЦС, проведенного тигельным методом при более высокой температуре, 1580 °С, с выдержкой 8 ч, было установлено, что все количество находящегося в лунке стекла «Е» впиталось в огнеупор (площадь пропитывания образца расплавом составила примерно 3 см²). Вместе с тем, следов разъедания огнеупора расплавом стекла в образце визуально не обнаружено, в структуре образца огнеупора различаются наименее измененная и рабочая зоны (рис. 3).

По данным петрографического исследования образец в наименее измененной зоне практически не отличается от образца до испытания и состоит из участков заполнителя и связующей массы. Участки заполнителя угловатой неправильной формы фракции ≤ 1 мм состоят из округло-полигональных кристаллов твердого раствора TiO_2 в Cr_2O_3 неправильной формы преимущественно изометричных, реже — несколько удли-

Рис. 3. Внешний вид разреза образца хромоксидного с добавкой диоксида циркония среднеплотного огнеупора марки ХЦС после испытания тигельным методом при температуре 1580 °С с выдержкой 8 ч на коррозионную стойкость к расплаву стекла «Е»: 1 — наименее измененная зона; 2 — рабочая зона



ненных с преобладающим размером 8—20 мкм, максимальным 40 мкм. Заполнитель пористый, поры в нем неправильной формы, изолированные, соразмерные с окружающими зернами. В межзерновом пространстве в незначительном количестве отмечаются включения неправильной формы и пленки размером 8—15 мкм с показателем отражения $R < R_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$, представленные стекловидным веществом. Связующая масса состоит из таких же, как и заполнитель, но более мелких (4—15 мкм) кристаллов твердого раствора TiO_2 в Cr_2O_3 , а также зерен моноклинного ZrO_2 размером < 8—40 мкм неправильной формы, преимущественно изометричных. Образец в наименее измененной зоне пористо-трещиноватый, поры неправильной формы, преимущественно сообщающиеся, с переходом в короткие (длиной до 60—80 мкм) слабоизвилистые трещины. Максимальный размер пор 100 мкм, преобладающий — 20—60 мкм. Вокруг участков заполнителя в связующей массе также наблюдаются полукольцевые микротрещины размером 40—60 мкм. Ширина микротрещин не более 50 мкм. Контакты с зернами моноклинного ZrO_2 проходят через микротрещины шириной не более 10 мкм.

В рабочей зоне образца отмечается уплотнение структуры за счет насыщения стеклом и коалесценции пор (рис. 4). Признаков коррозии зерен огнеупора не обнаружено. Заполнитель и связующая масса в большинстве случаев практически неразличимы. Межзерновое пространство заполняет бесцветное стекловидное вещество, имеющее показатель преломления $N \sim 1,560 \pm 0,010$. Количество стекла в различных частях зоны составляет от 3—7 до 10—15 %. Отмечаются зерна моноклинного ZrO_2 размером до 40 мкм в количестве до 4—6 %. Количество пор в рабочей зоне образца уменьшается, но их размеры возрастают, составляя в среднем 100—150 мкм.

Таким образом, в результате проведенных динамическим при температуре 1360 °С с выдержкой 2 ч и тигельным при температуре 1580 °С с выдержкой 8 ч методами испытаний на коррозионную стойкость к расплаву стекла «Е» образцов

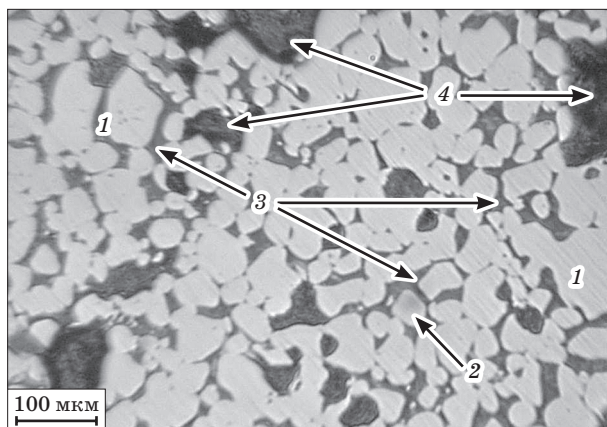


Рис. 4. Микроструктура рабочей зоны образца хромоксидного с добавкой диоксида циркония среднеплотного огнеупора после испытания тигельным методом при температуре 1580 °С с выдержкой 8 ч на коррозионную стойкость к расплаву стекла «Е»:

1 — твердый раствор TiO_2 в Cr_2O_3 ; 2 — моноклинный ZrO_2 ; 3 — стекло «Е»; 4 — поры

хромоксидных с добавкой диоксида циркония среднеплотных огнеупоров марки ХЦС показано, что, несмотря на пропитывание огнеупора стеклом «Е» при температуре испытаний, признаков его коррозионного взаимодействия со стеклом не наблюдается. Это согласуется с данными, полученными в работе [8], в которой динамическими испытаниями на стеклоустойчивость к расплаву стекла «Е» хромоксидных образцов с открытой пористостью 15—39 %, изготовленных из тонкодисперсных масс, не было выявлено существенного влияния их открытой пористости на стеклоустойчивость, а также с данными работы [9], в которой отмечается высокая стеклоустойчивость хромоксидных с добавкой диоксида циркония огнеупоров к расплаву стекла «Е».

Полученные в настоящей работе результаты подтверждают целесообразность применения хромоксидных с добавкой диоксида циркония среднеплотных огнеупоров марки ХЦС для изготовления нижних щелевых блоков фильерных питателей, используемых при выработке непрерывного текстильного и армирующего стекловолокна.

Заклучение

Исследована коррозионная стойкость хромоксидных с добавкой диоксида циркония среднеплотных огнеупоров марки ХЦС

к расплаву стекла «Е» динамическим методом при температуре 1360 °С с выдержкой 2 ч и тигельным методом при температуре 1580 °С с выдержкой 8 ч. Установлено, что, несмотря на пропитывание огнеупора расплавом стекла «Е», коррозионное взаимодействие его со стеклом отсутствует. Это подтверждает целесообразность использования огнеупоров марки ХЦС в фидерной системе стекловаренных печей производства стекловолокна из стекла «Е» в качестве нижних щелевых блоков.

Библиографический список

1. Пат. 100023 Україна, МПК С04 В 35/12. Шихта для виготовлення хромоксидних вогнетривів / Примаченко В. В., Криворучко П. П., Мішньова Ю. С., 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.

2. Хромоксидные огнеупоры с повышенной термостойкостью для щелевых блоков стекловаренных печей производства стекловолокна / В. В. Примаченко, П. П. Криворучко, Ю. Е. Мишневa [и др.] // Технология и применение огнеупоров и техн. керамики в пром-сти : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 26—27 апр. 2011 г. — X. : Каравелла, 2011. — С. 3—4.

3. Влияние ряда технологических факторов на термостойкость среднеплотных хромоксидных огнеупоров / В. В. Примаченко, П. П. Криворучко, Ю. Е. Мишневa [и др.] // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГNETРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — X. : ПАТ «УКРНДІ ВОГNETРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2011. — № 111. — С. 21—28.

4. Chromic oxide-zirconia bushing blocks for the fiberglass production furnace / V. V. Primachenko, V. V. Martynenko, P. P. Kryvoruchko [etc.] // Proc. of Unified International Technical Conference on Refractories “Unitec 2011”, 12-th Biennial Worldwide Congress, Kyoto, Japan, 30.10—02.11.11. — 1 электрон. опт. диск (CD-ROM); 12 см. — 1-E-2.

5. Пат. 101507 Україна, МПК С04 В 35/12. Шихта для виготовлення хромоксидних вогнетривів / Примаченко В. В., Криворучко П. П., Мішньова Ю. С., Синюкова О. І., Кузьменко О. М.; заявник і патентовласник ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО». — № а 201100169; заявл. 04.01.11; опубл. 10.07.12, Бюл. № 13.

6. Исследование смачивания огнеупорных окислов расплавом алюмоборосиликатного стекла / [В. П. Кравченко, П. П. Криворучко, Б. Г. Алапин, Э. В. Дегтярева] // Физико-химические процессы производства и применение огнеупоров : тематич. отрасл. сб. — М. : Металлургия, 1981. — С. 13—16.

7. Kryvoruchko P. P. The wettability and corrosion resistance of chromic oxide refractories to the glass “E” / P. P. Kryvoruchko, N. A. Girich, B. G. Alapin // Proc. 4-th Int. Symp. on Refractories, Dalian (China), March 24—28, 2003. — Dalian (China), 2003. — P. 24—28.

8. Технология производства огнеупоров из активных к спеканию хромоксидных масс и их стеклоустойчивость / И. Л. Боярина, А. И. Портнова, Э. В. Дегтярева [и др.] // Стекло и керамика. — 1979. — № 9. — С. 7—8.

9. Пат. 5106795 США, МКІ⁵ С 04 В 35/12. Chromic oxide refractories with improved thermal shock resistance / D. A. Drake, C. N. McGarry, T. M. Wehrenberg; заявитель и патентообладатель Corhart Refractories Corporation. — № 358776; заявл. 26.05.89; опубл. 21.04.92; НКІ 501/126, 501/132. — 12 с.

Рецензент канд. техн. наук Чаплянко С. В.