

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

Исследование влияния зернового состава шихты, вида и количества хромового компонента на свойства вибролитых корундохромовых огнеупоров с содержанием 30 % Cr_2O_3

Введение

Разработанные и изготавливаемые ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» корундохромовые огнеупоры с содержанием 10 % Cr_2O_3 (марка КХ-10) в течение ряда лет поставляются предприятиям, выпускающим текстильное стекловолокно из бесщелочного алюмоборосиликатного стекла «Е», и служат в бассейне и верхнем строении промышленных стекловаренных печей при температуре в печи до 1550 °С [1—3]. Они содержат Al_2O_3 не менее 84 %, Cr_2O_3 не менее 10 %, SiO_2 4—5 %, имеют открытую пористость не более 19 %, предел прочности при сжатии не менее 70 Н/мм². Разрушающее воздействие компонентов шихты, продуктов горения и механических нагрузок на огнеупоры арочных перекрытий над загрузочным карманом, протоком и влетом в дымоход стекловаренных печей производства стекловолокна вызывает необходимость повышения коррозионной стойкости этих огнеупоров, например, введением в их состав большего количества добавки оксида хрома как наиболее устойчивого материала к воздействию расплава стекла «Е» [4]. Некоторые зарубежные фирмы разработали корундохромовые огнеупоры с содержанием Cr_2O_3 30 %, которые рекомендуют для применения в различных зонах стекловаренных печей, в основном, для верхнего строения [5—7], однако технологических особенностей их производства в научно-технической литературе не приводится.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния зернового состава шихты, вида и количества хромового

сидного компонента, вводимого как в зернистую, так и в тонкодисперсную составляющую шихты, на свойства корундохромоксидных огнеупоров с содержанием 30 % Cr_2O_3 , изготавливаемых методом вибролитья.

Экспериментальная часть

При проведении исследований для изготовления образцов использовали следующие сырьевые материалы: электроплавленный корунд производства ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» фракций 5—1, 1—0,5 и < 0,5 мм, спеченный хромоксидный наполнитель фракций 1—0,5 мм и < 0,5 мм, представляющий собой по фазовому составу твердый раствор TiO_2 в Cr_2O_3 , металлургический оксид хрома марки ОХМ-1 (ГОСТ 2912—79), неметаллургический глинозем марки ГК-2 (ГОСТ 30559—98), измельченный в вибромельнице, а также кварцевый песок марки ООВС-015-1 (ГОСТ 22551—77). В качестве разжижающих добавок использовали добавки марок Castament FS-10 и Castament FW-10 производства компании «SKW Polymers GmbH» (Германия) [8]. Для определения коррозионной стойкости образцов использовали стекла составов «Е», «С» и базальт.

В табл. 1 приведен химический состав исходных сырьевых материалов. Как следует из данных табл. 1, исходные материалы характеризовались высоким содержанием основных компонентов и содержали незначительное количество примесей.

Таблица 1

Химический состав исходных сырьевых материалов

Наименование материала	Химический состав, %								
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Cr_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	$\Delta m_{\text{прк}}$
Электроплавленный корунд*	99,50	0,05	0,04	—**	—	—	—	0,38	0,03
Хромоксидный наполнитель	0,87	0,42	0,83	93,60	4,12	0,04	0,06	—	0,06
Оксид хрома	—	—	—	99,00	—	—	—	—	0,12
Глинозем*	99,50	0,06	0,09	—	—	—	—	0,32	0,03
Кварцевый песок*	0,42	99,00	0,13	—	—	0,13	—	0,32	0,00

* Содержание оксидов определено с помощью спектрального анализа.

** Здесь и далее в таблице содержание данного компонента либо не нормируется, либо не определяли.

Химический состав стекол «Е», «С» и базальта приведен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав стекол «Е», «С» и базальта

Название	Химический состав, %									
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	$\Delta m_{\text{прк}}$
Стекло «Е»	14,5	52,0	0,3	Нет	18,4	3,9	0,14	0,09	9,2	1,47
Стекло «С»	0,71	73,6	0,10	Следы	1,0	0,57	20,3	Следы	Нет	3,72
Базальт	11,3	53,6	13,8	2,7	8,9	5,6	2,24	0,69	Нет	1,17

В табл. 3 приведен фракционный состав исходных зернистых материалов фракций 1—0,5 мм и < 0,5 мм, в табл. 4 — размер частиц тонкодисперсных материалов.

Таблица 3

Фракционный состав исходных зернистых материалов фракций 1—0,5 мм и < 0,5 мм

Наименование материала	Фракционный состав зернистых материалов (содержание зерен, мм), %					
	> 1	1—0,5	0,5—0,2	0,2—0,09	0,09—0,063	< 0,063
Электроплавленный корунд фракции 1—0,5 мм	0,2	79,8	17,1	1,2	0,7	1,0
Электроплавленный корунд фракции < 0,5 мм	0,0	0,1	71,7	6,8	9,4	12,0
Хромоксидный наполнитель фракции 1—0,5 мм	0,3	80,1	16,7	1,4	0,4	1,1
Хромоксидный наполнитель фракции < 0,5 мм	0,0	0,6	69,4	7,4	9,5	13,1

Таблица 4

Размер частиц тонкодисперсных материалов

Наименование материала	Размер частиц, мкм		Содержание частиц размером < 10 мкм, %
	максимальный	преобладающий	
Оксид хрома	40	< 4—8	88—90
Глинозем	60	< 4—8	88—90

Составы шихт для изготовления образцов представлены в табл. 5. При подготовке шихт хромоксидный наполнитель фракций 1—0,5 и < 0,5 мм вводили в состав шихты взамен части

электроплавленого корунда этих же фракций, а добавку металлургического оксида хрома — взамен части глинозема. Для сопоставления показателей свойств были изготовлены корундохромоксидные образцы, содержащие 10 % Cr_2O_3 (шихта № 1, см. табл. 5).

Таблица 5

Составы шихт для изготовления образцов

Составы шихт	№ шихты			
	1	2	3	4
Электроплавленный корунд фракции, мм: 5—1	+	+	+	+
1—0,5	+	+	+	+
< 0,5	+	+	+	+
Хромоксидный наполнитель фракции, мм: 1—0,5	—	1	5	7,5
< 0,5	—	1	5	7,5
Глинозем	20	2	10	15
Оксид хрома	10	28	20	15
Кварцевый песок	+	+	+	+

Для проведения исследований изготавливали образцы-кубы размером $40 \times 40 \times 40$ мм методом вибролитья в гипсовые формы. Влажность масс, оптимальную для наилучшего заполнения форм, подбирали, исходя из условия одинаковой растекаемости масс, определяемой по методике [9]. Обжиг высушенных образцов проводили при температуре 1750°C с выдержкой 6 ч в воздушной атмосфере в периодической газопламенной печи.

Открытую пористость, кажущуюся плотность и предел прочности при сжатии образцов определяли стандартными методами. Испытание на коррозионную стойкость к расплавам стекол «Е», «С» и базальта определяли тигельным методом на образцах с отверстием диаметром и глубиной 14 мм. Отверстия заполняли равным количеством (3 г) измельченного стекла «Е», «С» или базальта, затем проводили нагрев образцов при температуре 1580°C с выдержкой 8 ч, после чего на осевом разрезе образцов определяли площадь разъедания и пропитывания огнеупора расплавом стекла. Петрографическое исследование структуры образцов на полированных срезах проводили в отраженном свете при помощи универсального исследовательского микроскопа NU-2Е.

Результаты и их обсуждение

Показатели свойств обожженных образцов приведены в табл. 6. Как следует из данных табл. 6, образцы, содержащие в своем составе 30 % Cr_2O_3 (шихты № 2—4), имеют более высокие значения кажущейся плотности по сравнению с образцами, изготовленными из шихты № 1 с содержанием 10 % Cr_2O_3 , что связано с введением в состав этих шихт большего количества хромоксидного компонента, имеющего более высокую кажущуюся плотность, чем корундовая составляющая.

Таблица 6

Свойства обожженных образцов

Наименование свойств	Показатели свойств образцов из шихт			
	1	2	3	4
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,03	3,15	3,33	3,30
Открытая пористость, %	15,5	17,4	15,4	15,8
Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	146	89	136	123

Образцы, изготовленные из шихты № 2, в которой 28 % оксида хрома находится в тонкодисперсной части шихты, содержащей также лишь 2 % глинозема, характеризуются наиболее низкими значениями кажущейся плотности и предела прочности при сжатии и наиболее высокими значениями открытой пористости по сравнению с другими образцами. Это обусловлено тем, что спекание оксида хрома в окислительной атмосфере даже при температуре 1750 °С не сопровождается усадкой и уплотнением, а лишь повышением прочности [10].

Образцы, изготовленные из шихт № 3 и 4, имеют сходные показатели свойств, хотя кажущаяся плотность и предел прочности при сжатии образцов из шихты № 4 несколько ниже.

В результате проведенного исследования в качестве наиболее предпочтительной шихты для изготовления корундохромоксидных огнеупоров, содержащих 30 % Cr_2O_3 , можно рекомендовать шихту состава № 3.

Петрографическим исследованием образца состава № 3 подтверждено образование твердых растворов Cr_2O_3 в Al_2O_3 большей концентрации и в большем количестве в связке и зернах заполнителя по сравнению с образцами состава № 1, содержащими 10 % Cr_2O_3 . Об этом свидетельствует изменение окрашивания корунда от почти бесцветного (слабо-розоватого)

до густо-розового, реже зеленоватого и увеличение показателя преломления ($N > 1,780$), что указывает на то, что корунд содержит в твердом растворе Cr_2O_3 [11]. Такое образование твердых растворов Cr_2O_3 в Al_2O_3 должно благоприятно сказываться на повышении коррозионной стойкости корундохромоксидных огнеупоров разработанного состава. В связующей массе также наблюдается корунд изометричной, неправильной формы размером 4—40 мкм, максимально 80 мкм зеленоватой, розовой, бурой, густо-зеленой окраски, то есть содержит в твердом растворе оксид хрома, причем в большем количестве, чем корунд в участках заполнителя (более 11,5—14 %). Встречаются кристаллы Cr_2O_3 размером 4—40 мкм. В связующей массе наблюдаются пленки и прослойки стеклофазы (бесцветной и зеленоватой) с кристаллизацией в ней муллита, который образует изометричные, призматические кристаллы размером 4—8 мкм, максимум 15 мкм. Муллит также содержит в твердом растворе Cr_2O_3 , так как имеет повышенные показатели преломления (N до 1,678). Контакты заполнитель — связка плотные, наблюдаются поры: мелкие размером 0,02—0,08 мкм, максимально 0,2 мкм изометричной и неправильной формы закрытого типа и крупные округлые размером 0,5—1,5 мм, максимально 2 мм.

Проведенный осмотр разрезов образцов после испытания на коррозионную стойкость к расплавам стекол «Е», «С» и базальта корундохромоксидных образцов разработанного состава, содержащих 30 % Cr_2O_3 , показал, что разъедания и пропитывания огнеупора расплавами практически не наблюдается (рис. 1).

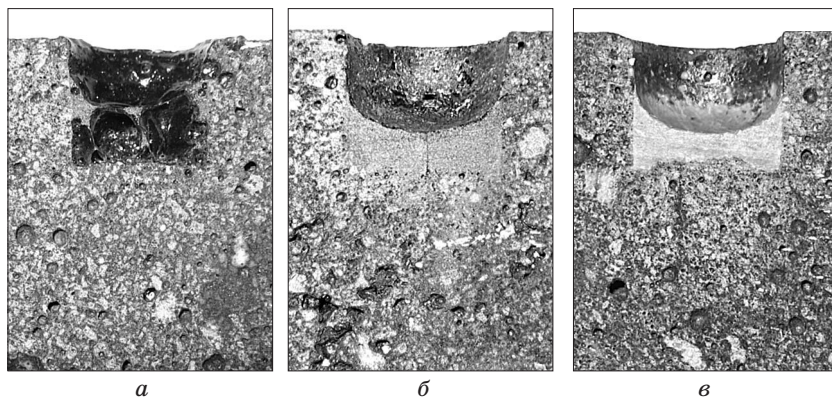


Рис. 1. Внешний вид образцов, вырезанных из корундохромоксидного изделия, содержащего 30 % Cr_2O_3 , после испытания на коррозионную стойкость к расплавам стекол «Е» (а), «С» (б) и базальта (в)

Петрографические исследования образца после его испытания на коррозионную стойкость к расплаву стекла «Е» (рис. 2) показали, что рабочая зона (зона взаимодействия) на границе огнеупора со стеклом является незначительной — шириной всего 0,07—0,3 мм. Рабочая зона состоит из корродированных кристаллов Al_2O_3 с Cr_2O_3 в твердом растворе, цементирующихся стеклофазой, в которой кристаллизуется анортит ($N \sim 1,590 \pm 0,005$).

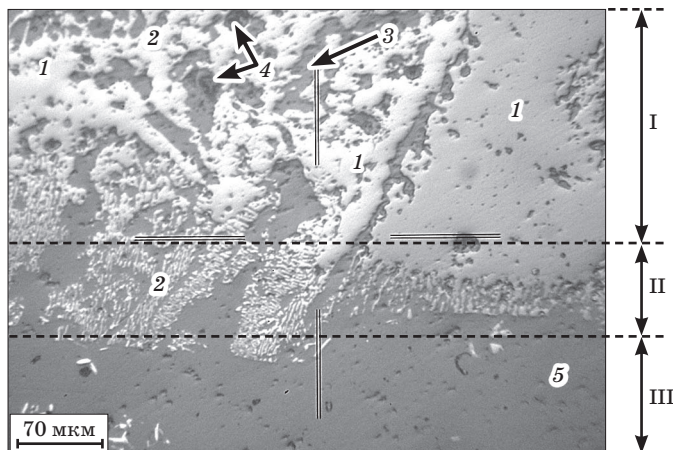


Рис. 2. Микроструктура образца разработанного корундохромитного огнеупора, содержащего 30 % Cr_2O_3 , после испытания на коррозионную стойкость к расплаву стекла «Е»:

I — наименее измененная зона; II — рабочая зона; III — стекло «Е».

1 — участки заполнителя Al_2O_3 с Cr_2O_3 в твердом растворе;

2 — связка Al_2O_3 с Cr_2O_3 в твердом растворе; 3 — муллит+стеклофаза;

4 — поры; 5 — стекло + анортит

По результатам этих петрографических исследований можно сделать вывод, что характер взаимодействия разработанного огнеупора с содержанием 30 % Cr_2O_3 с расплавом стекла «Е» состоит в проникновении стекла в огнеупор, постепенном частичном корродировании кристаллов твердого раствора $Al_2O_3—Cr_2O_3$ и замещении компонентов огнеупора стеклофазой и анортитом $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, образовавшимся из оксидов Al_2O_3 и SiO_2 , содержащихся в огнеупоре, и оксида кальция, содержащегося в стекле. При этом наличие в огнеупоре твердого раствора $Al_2O_3—Cr_2O_3$ является благоприятным фактором с точки зрения повышения коррозионной стойкости огнеупора к расплаву стекла «Е».

Результаты выполненных исследований использованы при изготовлении опытной партии корундохромоксидных изделий с содержанием 30 % Cr_2O_3 в количестве 2,3 т. Свойства изделий опытной партии приведены в табл. 7.

Таблица 7

Свойства корундохромоксидных изделий с содержанием 30 % Cr_2O_3 опытной партии

Наименование свойств	Показатели свойств
Массовая доля, %: Al_2O_3	65,50
Cr_2O_3	28,70
SiO_2	4,48
Fe_2O_3	0,23
Кажущаяся плотность, г/см^3	3,33
Открытая пористость, %	14,6
Предел прочности при сжатии, Н/мм^2	110

Из этих изделий выполнена кладка арочных перекрытий стекловаренной печи промышленной одностадийной установки производства стекловолокна из алюмоборосиликатного стекла «Е».

В результате проведенных исследований разработан новый вид отечественных огнеупоров — корундохромоксидные огнеупоры с содержанием 30 % оксида хрома, предназначенные для службы в арочных перекрытиях стекловаренных печей установок производства стекловолокна в местах воздействия компонентов шихты и расплава стекла «Е».

Заключение

В ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» проведены исследования и разработана технология нового вида отечественных огнеупоров — корундохромоксидных огнеупоров с содержанием 30 % оксида хрома.

Установлена высокая коррозионная стойкость образцов разработанного огнеупора к расплавам стекол «Е», «С» и базальта при испытании тигельным методом при температуре 1580 °С с выдержкой 8 ч, а также выявлен характер взаимодействия огнеупора со стеклом «Е».

Изготовлена опытная партия корундохромоксидных изделий с содержанием 30 % Cr_2O_3 . Свойства корундохромоксидных изделий опытной партии: массовая доля Al_2O_3 — 65,50 %,

Cr_2O_3 — 28,70, SiO_2 — 4,48, Fe_2O_3 — 0,23 %; кажущаяся плотность — 3,33 г/см³; открытая пористость — 14,6 %; предел прочности при сжатии — 110 Н/мм². Из этих изделий выполнена кладка арочных перекрытий стекловаренной печи промышленной одностадийной установки производства стекловолкна из алюмоборосиликатного стекла «Е».

Разработанная технология освоена и внедрена в ПАО «УКРННННО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО».

Библиографический список

1. Twenty five years of experience of an employment of chromic oxide refractories in the furnaces for the glassfiber production / V. V. Primachenko, P. P. Krivoruchko, N. A. Girich [et al.] // Proc. 46 International Colloquium on Refractories. — Aachen, 2003. — P. 28—31.

2. Исследования по повышению коррозионной устойчивости алюмоцирконовых огнеупоров / П. П. Криворучко, Н. А. Гирич, И. И. Кабакова, [и др.] // Сб. науч. тр. ОАО «УкрННННО им. А. С. Бережного». — Х. : Каравелла, 1999. — № 99. — С. 17—25.

3. Вибролитые крупногабаритные корундохромоксидные огнеупоры для арочных перекрытий стекловаренных печей производства стекловолкна / П. П. Криворучко, Н. А. Гирич, Е. И. Синокова [и др.] // Сб. науч. праць ВАТ «УкрННННО им. А. С. Бережного». — Х. : Каравела, 2006. — № 106. — С. 41—47.

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

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

6. LIRR. Industrial catalogue of the Luoyang institute of refractories. — Luoyang, 2005. — 54 p.

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

8. *Василик П. Г.* Новые диспергаторы (дефлокулянты) для производства огнеупорных бетонов / П. Г. Василик // Новые огнеупоры. — 2003. — № 8. — С. 28—31.

9. ENV 1402-4:2002. Unshaped refractory products. Part 4: Determination of consistency of castables. — Brussels: CEN, 2002. — 9 p.

10. *Krivoruchko P. P.* Sintering of chromic oxide refractories at low partial pressure of oxygen / P. P. Krivoruchko, E. V. Degtyaryova, B. G. Alapin // Proceedings of UNITECR-2001. 7-th Biennial Worldwide Conference on Refractories. — Cancun (Mexico): ALAFAR, 2001. — Vol. 3. — P. 1200—1208.

11. *Бережной А. С.* Многокомпонентные системы окислов / Анатолий Семенович Бережной. — К. : Наук. думка, 1970. — 544 с.

Рецензент к. т. н. Шулик И. Г.