

*Канд. техн. наук П. А. Кущенко, д-р техн. наук В. В. Примаченко,
канд. техн. наук И. Г. Шулик, канд. техн. наук Ю. Е. Мишнев,
канд. техн. наук К. И. Кущенко,
канд. техн. наук Ю. А. Крахмаль, Т. Г. Тишина
(АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного», г. Харьков, Украина)*

Исследования по разработке корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров с содержанием 60 % Cr_2O_3

Введение

Одним из основных требований, предъявляемых к футеровке современных стекловаренных печей производства стекловолокна из алюмоборосиликатного стекла «Е» и базальта, является равностойкость ее элементов к воздействию разрушающих факторов в процессе службы. Это вызывает необходимость разработки новых видов огнеупоров, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками, для использования в различных участках печей.

В АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» разработаны и изготавливаются корундохромоксидцирконийсиликатные огнеупоры с содержанием 10, 15 и 30 % Cr_2O_3 , применяемые для футеровки участков верхнего строения стекловаренных печей производства стекловолокна, испытывающих в процессе службы воздействие стекольной шихты и стекломассы [1–5]. Вместе с тем, в некоторых участках верхнего строения, таких как зона барботажа, зона влета в дымоход, зона рекуператора, огнеупоры подвергаются наиболее интенсивной коррозии компонентами расплавов стекла «Е» или базальта при температуре 1550–1700 °С, вследствие чего наблюдается их повышенный износ и разрушение.

Известно, что увеличение в составе корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров содержания Cr_2O_3 способствует повышению их коррозионной стойкости к агрессивным расплавам стекла «Е» и базальта [1, 2]. Зарубежные компании предлагают использовать для футеровки наиболее изнашиваемых участков верхнего строения стекловаренных печей производства стекловолокна корундохромоксидцирконийсиликатные огне-

упоры с содержанием 60 % Cr_2O_3 , обладающие повышенной коррозионной стойкостью, а также достаточно высокой термостойкостью [6—8]. Поэтому разработка отечественных корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров с содержанием 60 % Cr_2O_3 является актуальной.

В настоящей статье изложены результаты исследований по разработке технологии корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров с содержанием 60 % Cr_2O_3 .

Экспериментальная часть

При проведении исследований использовали следующие сырьевые материалы: плавленный корунд, изготовленный в АО «УкрНИИО имени А. С. БЕРЕЖНОГО», обрезь изготавливаемых институтом обожженных хромоксидных изделий фракций 1,0—0,5 мм и < 0,5 мм, глинозем α -формы, оксид хрома, цирконовый концентрат и диоксид титана. В качестве временной связки применяли раствор технического лигносульфоната.

Химический состав основных исходных материалов приведен в табл. 1, а их фазовый состав по данным петрографического анализа — в табл. 2. Как следует из табл. 1 и 2, все исходные материалы характеризуются высоким содержанием основных компонентов и содержат незначительное количество примесей.

Таблица 1

Химический состав основных исходных материалов

Наименование материала	Массовая доля, %								$\Delta m_{\text{прк}}$
	Cr_2O_3	$\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	
Плавленный корунд ^{*)}	— ^{**)}	—	—	0,08	99,60 ^{***)}	0,04	—	0,24	0,04
Глинозем ^{*)}	—	—	—	0,02	99,75 ^{***)}	0,01	0,01	0,19	0,02
Обрезь хромоксидных изделий	93,84	—	4,16	0,42	0,70	0,66	—	0,1	0,12
Оксид хрома	98,85	—	—	—	—	—	—	—	0
Цирконовый концентрат	—	65,30	0,06	32,30	1,51	0,09	0,51	—	0,23
Оксид титана	—	—	98,00	—	—	—	—	—	0

^{*)} Массовая доля оксидов определена с помощью спектрального анализа.

^{**)} Здесь и далее в таблице массовая доля данного компонента либо не нормируется, либо ее не определяли.

^{***)} Массовую долю Al_2O_3 вычисляли как разность между 100 % и массовой долей остальных компонентов.

Таблица 2

Фазовый состав основных исходных материалов

Наименование материала	Фазовый состав, %
Плавный корунд	α - Al_2O_3 93—95 %, щелочной β -глинозем \sim 5—7 %
Глинозем	α - Al_2O_3 97—98 %, щелочной β -глинозем \sim 2—3 %, гидратных и переходных форм глинозема нет
Обрезь хромоксидных изделий	Твердый раствор TiO_2 в Cr_2O_3 , единичные зерна оксидов хрома, хромитов, хроматов титана
Оксид хрома	Cr_2O_3 , в незначительном количестве хроматы титана, рутил, Cr_3O_4
Цирконовый концентрат	$\text{ZrSiO}_4 \sim$ 98—99 %, дистен \sim 1—2 %
Оксид титана	Рутил \sim 97—98 %, сульфаты железа, алюминия \sim 2—3 %

Для изготовления образцов использовали шихты, в которых варьировали зерновой состав и соотношение плавного корунда, обрезей хромоксидных изделий и оксида хрома. Поскольку в состав шихт входит оксид хрома, в некоторые из них вводили оксид титана (являющийся спекающей добавкой для Cr_2O_3 [9—12]) с целью исследования его влияния на интенсификацию спекания корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров с содержанием 60 % Cr_2O_3 . Для сопоставления свойств изготавливали также образцы корундохромоксидцирконийсиликатного огнеупора марки КХЦС-30, содержащего 30 % Cr_2O_3 . Составы шихт приведены в табл. 3.

Таблица 3

Составы шихт корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров с содержанием 60 % Cr_2O_3 и огнеупора марки КХЦС-30

Состав шихты	Номер шихты									
	1 (КХЦС-30)	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Плавный корунд	60	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Обрезь хромоксидных изделий фракции 1,0—0,5 мм	—	30	25	20	15	10	10	—	—	—
Обрезь хромоксидных изделий фракции < 0,5 мм	—	—	5	10	15	20	20	30	—	—
Оксид хрома	30	30	30	30	30	30	28,8	30	60	57,6
Глинозем	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Цирконовый концентрат	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Оксид титана	—	—	—	—	—	—	1,2	—	—	2,4

Образцы размером $230 \times 114 \times 45$ мм изготавливали методом полусухого прессования, в дальнейшем после обжига из них вырезали образцы-кубы размером $40 \times 40 \times 40$ мм для определения свойств. Обжиг высушенных образцов проводили в периодической камерной печи при температуре 1580°C с выдержкой 8 ч в окислительной (воздушной) атмосфере, а также в восстановительной (в присутствии засыпки нефтяного кокса, не контактировавшей с образцами) атмосфере, активирующей спекание оксида хрома Cr_2O_3 , особенно с добавкой TiO_2 [9—14], с целью определения влияния последней на спекание корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров, содержащих 60 % Cr_2O_3 .

Изменение линейных размеров образцов при обжиге определяли как отношение разности линейного размера образца до и после обжига к его линейному размеру до обжига, выраженное в процентах. Кажущуюся плотность, открытую пористость образцов определяли по ДСТУ ISO 5017:2014 (ISO 5017:1998, IDT), предел прочности при сжатии — по ДСТУ ISO 10059-1:2018 (ISO 10059-1:1992, IDT). Термостойкость образцов определяли в соответствии с ГОСТ 7875.2—94 по режиму 950°C — вода.

Коррозионную стойкость образцов определяли тигельным методом, заполняя высверленные в образцах лунки диаметром и глубиной 18 мм одинаковым количеством измельченного стекла «Е» 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 или базальта. Химический состав использованных в работе стекла «Е» и базальта приведен в табл. 4. Температура варки стекла «Е» составляет 1550°C , базальта — 1300°C .

Таблица 4

Химический состав стекла «Е» и базальта, использовавшихся при определении коррозионной стойкости корундохромоксидцирконийсиликатных образцов

Название	Химический состав, %									
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	V_2O_5	$\Delta m_{\text{прк}}$
Стекло «Е»	14,5	52,0	0,3	Нет	18,4	3,9	0,14	0,09	9,2	1,47
Базальт	14,5	50,9	14,2	2,07	8,64	5,5	1,98	0,82	Нет	1,39

Петрографические исследования сырьевых материалов проводили в проходящем свете, обожженных образцов — в иммерсионных препаратах в проходящем поляризованном свете при помощи микроскопа МИН-8 и в аншлифах в отраженном свете при помощи универсального микроскопа NU-2E.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования влияния состава шихты и атмосферы при обжиге на свойства корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров с содержанием 60 % Cr_2O_3 сопоставительно со свойствами огнеупора марки КХЦС-30, содержащего 30 % Cr_2O_3 , приведены в табл. 5.

Таблица 5

Показатели свойств прессованных корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров с содержанием 30 % и 60 % Cr_2O_3 в зависимости от состава шихты и атмосферы обжига

Свойства образцов	Номер шихты									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Кажущаяся плотность высушенного сырца, г/см ³	3,26	3,38	3,40	3,41	3,42	3,41	3,40	3,41	3,39	3,38
Свойства образцов после обжига при 1580 °С с выдержкой 8 ч в окислительной среде										
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,30	3,39	3,42	3,44	3,46	3,45	3,44	3,44	3,42	3,38
Открытая пористость, %	23,6	26,2	25,8	25,2	24,8	24,9	25,1	25,0	25,7	26,4
Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	77	83	80	79	78	75	68	73	115	107
Изменение линейных размеров, %	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,0
Термостойкость 950 °С — вода, теплосмен, 1-я трещина / разрушение	3/5	3/4	3/3	3/3	5/7	3/5	4/4	3/3	4/4	3/4
Свойства образцов после обжига при 1580 °С с выдержкой 8 ч в восстановительной среде										
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,31	3,40	3,43	3,45	3,49	3,48	3,42	3,46	3,43	3,40
Открытая пористость, %	23,4	25,9	25,5	25,1	24,7	24,8	24,9	24,9	25,5	25,9
Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	98	109	105	97	102	100	86	82	129	121
Изменение линейных размеров, %	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2	0,3
Термостойкость 950 °С — вода, теплосмен, 1-я трещина / разрушение	3/4	2/3	3/3	3/3	3/6	3/4	2/3	2/3	3/4	3/3

Как следует из данных табл. 5, кажущаяся плотность высушенного сырца образцов, содержащих 60 % Cr_2O_3 (шихты 2—10), выше по сравнению с этим показателем образцов марки КХЦС-30 (шихта 1), так как вводимые в их состав взамен плавленного корунда обрезь хромоксидных изделий и оксид хрома (см. табл. 3) имеют более высокую плотность. У образ-

цов, изготовленных из шихт 2—8, содержащих в зернистой составляющей обрезь хромоксидных изделий, кажущаяся плотность сырца увеличивается при возрастании количества обрезки фракции < 0,5 мм и уменьшении количества обрезки фракции 1,0—0,5 мм до достижения оптимального соотношения этих фракций 1:1 (15 % и 15 %, шихта 5). Такое соотношение зерен обрезки хромоксидных изделий различных фракций в сочетании с зернами плавленного корунда обеспечивает, по-видимому, наиболее плотную их упаковку при прессовании образцов. Дальнейшее увеличение содержания фракции < 0,5 мм от 20 % до 30 % и уменьшение содержания фракции 1,0—0,5 мм обрезки не приводит к увеличению кажущейся плотности высушенного сырца. У образцов, изготовленных из шихт 9 и 10, в которых введение 60 % Cr_2O_3 осуществляется только за счет оксида хрома при содержании зернистой составляющей в шихте (плавленный корунд) всего 30 %, кажущаяся плотность высушенного сырца ниже, чем у образцов из шихт с содержанием зернистой составляющей 60 %.

После обжига в окислительной атмосфере открытая пористость образцов, содержащих 60 % оксида хрома, несколько выше, чем у образцов состава 1. Вместе с тем, предел прочности при сжатии образцов составов 2—8 после обжига достаточно высокий, находящийся на уровне этого показателя у образцов состава 1 и превышающий его в $\sim 1,4$ — $1,5$ раза у образцов составов 9 и 10. Наиболее низким значением открытой пористости характеризуются образцы состава 5, которые при достаточной величине предела прочности при сжатии имеют также наибольшую термостойкость по сравнению с другими образцами.

Обжиг в восстановительной атмосфере и добавка оксида титана не оказывают существенного влияния на свойства образцов как при введении в их состав в качестве хромоксидной составляющей оксида хрома, так и при введении наряду с ним обрезки хромоксидных изделий. Это следует из незначительных изменений кажущейся плотности и изменения линейных размеров образцов. Наблюдается некоторое увеличение предела прочности при сжатии образцов (на ~ 12 — 33 %). Вместе с тем, термостойкость образцов снижается.









Петрографические исследования образцов, содержащих 60 % оксида хрома, изготовленных из шихт, не содержащих обрезь хромоксидных изделий (шихты 9 и 10), после обжига показали, что в них образуется твердый раствор Cr_2O_3 — Al_2O_3 . Он формирует по краям крупных зерен корунда каемки шириной

10—60 мкм с более высокими показателями преломления и отражения по сравнению с центральной частью. Более мелкие зерна корунда (< 100 мкм) полностью состоят из кристаллов твердого раствора $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$, связываемых пленками стеклофазы. Основная масса связки также состоит из призматических, таблитчатых кристаллов размером 4—10 мкм, максимум до 20 мкм, представляющих собой твердый раствор $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$, цементируемых стекловидными пленками. В связке сохраняется Cr_2O_3 . Также выделяются участки размером 20—40 мкм, максимум 100 мкм, состоящие из округлых изометричных кристаллов бадделеита размером ≤ 4 мкм в пленках стеклофазы, образовавшегося после распада циркона. На контакте зерен корунда со связкой и в связке наблюдаются короткие прерывистые трещины шириной 10—60 мкм, максимум 100 мкм. В связующей массе присутствуют изометричные и неправильной формы поры размером 10—50 мкм, максимум 100 мкм, иногда соединяющиеся в трещины. Таким образом, в образцах, содержащих 60 % оксида хрома, наблюдаются корунд, твердый раствор $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$, эсколаит (Cr_2O_3), бадделеит и стеклофаза. Образование муллита практически не происходит. В образцах, в состав которых вводили обрезь хромоксидных изделий, преобладающей фазой являются твердые растворы в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ с более крупными кристаллами. Как и в других образцах, присутствуют зерна корунда, эсколаита, бадделеита и стеклофазы.

Сравнительные исследования коррозионной стойкости к расплавам стекла «Е» и базальта проводили на образцах корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров марки КХЦС-30 с содержанием 30 % Cr_2O_3 состава 1 (см. табл. 3) и образцах с содержанием 60 % Cr_2O_3 составов 5, 9, обожженных в окислительной атмосфере, а также состава 10, обожженных в восстановительной атмосфере. Результаты исследования приведены в табл. 6.

Как следует из табл. 6, стекло «Е» и базальт пропитали огнеупоры, а под воздействием стекла «Е» также произошло незначительное разъедание стенок образцов, не приведшее к изменению диаметра отверстия. При взаимодействии с базальтом разъедания огнеупора не произошло, наблюдается пропитывание расплавом стенок образцов, при этом часть расплава не проникла в огнеупор и осталась на стенках тигля в виде тонкой пленки. Образцы разработанного оптимального состава 5 в меньшей степени подвергаются коррозии по сравнению с другими испытанными образцами, содержащими в своем составе как 30 % ,

Таблица 6
 Коррозионная стойкость корундохромоксицирконийсиликатных образцов с содержанием 30 % и 60 % Cr_2O_3
 к расплавам стекла «Е» и базальта

№ пик- ты (см. табл. 3)	Атмосфера обжига	Стекло «Е»			Базальт		Фото осевого разреза образца
		Площадь разъедания, см ²	Площадь пропитки, см ²	Фото осевого разреза образца	Площадь разъедания, см ²	Площадь пропитки, см ²	
1 (КХЦ- 30)	Окисли- тельная	0,49	4,63		0	3,49	
5	Окисли- тельная	0,37	4,55		0	3,09	
9	Окисли- тельная	0,52	5,66		0	4,74	
10	Восстанови- тельная	0,67	6,96		0	5,16	

так и 60 % Cr_2O_3 , о чем свидетельствует меньшая величина площади пропитки огнеупора стеклом «Е» и базальтом и меньшая площадь разъедания стеклом «Е». Это связано с большим содержанием в них оксида хрома по сравнению с образцом состава 1, а также меньшей открытой пористостью по сравнению с образцами составов 9 и 10.

В результате проведенных петрографических исследований образцов (обозначения образцов для петрографических исследований: 1 Е, 5 Е, 9 Е, 10 Е — образцы составов 1, 5, 9, 10 после испытания на коррозионную стойкость к расплаву стекла «Е»; 1 Б, 5 Б, 9 Б, 10 Б — образцы составов 1, 5, 9, 10 после испытания на коррозионную стойкость к расплаву базальта) было установлено, что в образцах 1 Б, 5 Б, 9 Б на поверхности лунки сохраняются пленки застывшего расплава, тогда как в остальных образцах расплав впитался полностью. В образцах 1 Б, 5 Б, 9 Б и 10 Б образовались зоны: наименее измененная, переходная (или зона пропитки) и рабочая (или реакционная). В образцах 1 Е, 5 Е, 9 Е, 10 Е рабочая зона отсутствует. Для образцов 1 Б и 5 Б глубина зоны пропитки наименьшая (5—6 мм), для образцов 10 Б и 10 Е — наибольшая (10—12 мм), для остальных образцов — 8—10 мм.

Структура наименее измененной зоны всех испытанных образцов практически не отличается от структуры образцов до испытания. Наименее измененная зона имеет брекчиевидную (характеризующуюся наличием угловатых зерен и связки) структуру в сочетании с микрокристаллической. Она состоит из угловатых неправильной формы зерен заполнителя — плавленого корунда или плавленого корунда и спеченного Cr_2O_3 (твердого раствора TiO_2 в Cr_2O_3 , из которого состоит обрешетка хромоксидных изделий в образцах 5 Б и 5 Е) и связующей массы — спеченных $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 , представленных удлиненно-призматическими кристаллами размером < 4 мкм, и бывшего циркона размером до 60 мкм, состоящих из округло-изометричных зерен бадделеита размером < 4 мкм с пленочками стеклофазы и/или кристобалита. Вокруг зерен корунда отмечаются неширокие (до 20—50 мкм) каемки твердого раствора Cr_2O_3 в корунде. Вполне вероятно, что твердый раствор образуется на большей части зерна корунда, хотя четкой границы нет. Контакт с переходной зоной резкий, иногда не совсем четкий из-за имеющихся пор и трещин.

Микроструктура некоторых образцов (1 Е, 5 Е, 1 Б, 9 Б) после испытания на стеклоустойчивость к расплавам стекла «Е» и базальта приведена на рис. 1—4.

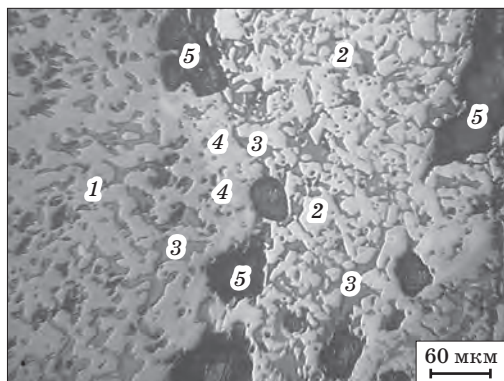
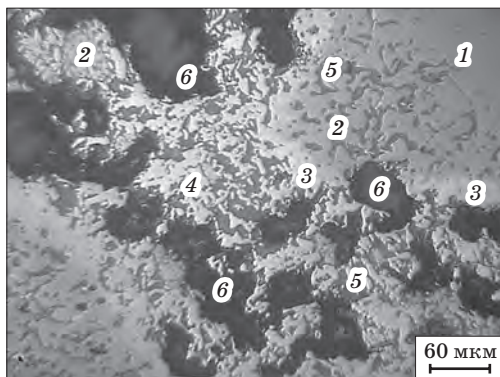


Рис. 1. Микроструктура корундохромоксидцирконий-силикатного образца состава 5 Е с содержанием 60 % Cr_2O_3 после испытания на коррозионную стойкость к расплаву стекла «Е», переходная зона: 1 — зерно распадающегося плавленного корунда, 2 — зерно спеченного Cr_2O_3 (обрезь хромоксидных изделий), 3 — стеклофаза, 4 — каемка вокруг зерна корунда — твердый раствор $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$, 5 — пора

Переходная зона образцов примерно одинакова (см. рис. 1, 3, а, 4, а). Происходит уплотнение структуры образцов в результате проникновения расплава стекла «Е» или базальта по порам и трещинам, а также за счет спекания связующей массы (процессы спекания Cr_2O_3 и твердых растворов на его основе несколько усиливаются по мере продвижения к рабочей поверхности). Начинается распад зерен плавленного корунда на отдельные фрагменты до полного их растворения в расплаве базальта (образцы серии Б) и сохранения отдельных зерен и фрагментов в расплаве стекла «Е» даже на рабочей поверхности (см. рис. 2). Между фрагментами распавшегося корунда наблюдаются пленочки стеклофазы. Количество стеклофазы в переходной зоне (характерно и для образцов с расплавом базальта) колеблется от 10—12 до 20—25 % и увеличивается по мере продвижения к рабочей поверхности. В переходной зоне образцов поры становятся

Рис. 2. Микроструктура корундохромоксидцирконий-силикатного образца марки КХЦС-30 с содержанием 30 % Cr_2O_3 состава 1 Е после испытания на коррозионную стойкость к расплаву стекла «Е», рабочая поверхность образца, общая структура:

1 — зерно распадающегося плавленного корунда, 2 — фрагменты распада корунда, 3 — белая каемка вокруг зерна корунда — твердый раствор $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$, 4 — спеченная тонкая связка Cr_2O_3 и твердого раствора на его основе, 5 — стеклофаза, 6 — пора



крупнее, они чаще изолированные, приближающиеся к изометричным, и неправильной формы. Количество трещин больше, чем в наименее измененной зоне, ширина их также больше — до 100—150 мкм.

Контакт переходной и рабочей зон образцов, проходивших испытание на стеклоустойчивость к расплаву базальта, резкий, четкий, неровный. На контакте переходной и рабочей зон образцов практически не наблюдается корунд и твердые растворы на его основе (см. рис. 3, б, 4, б).

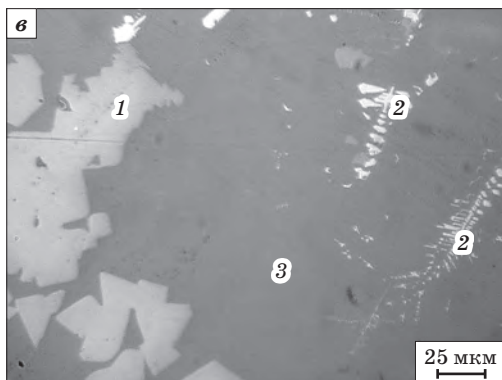
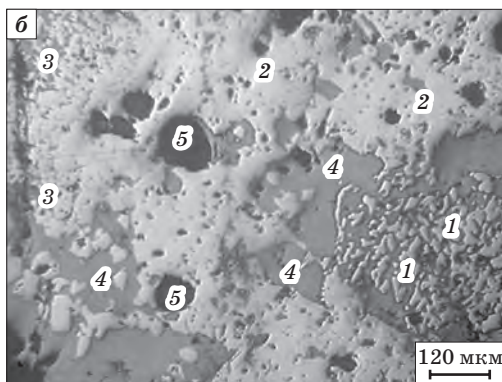
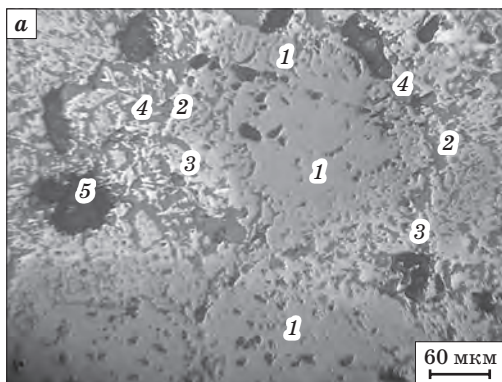
Рис. 3. Микроструктура корундохромоксидцирконий-силикатного образца марки КХЦС-30 с содержанием 30 % Cr_2O_3 состава 1 Б после испытания на коррозионную стойкость к расплаву базальта:

а — переходная зона, общая структура: 1 — плавленный корунд, 2 — твердый раствор Cr_2O_3 — Al_2O_3 , 3 — тонкоспеченная связка Cr_2O_3 , 4 — стеклофаза (базальт), 5 — пора;

б — контакт рабочей и переходной зон: 1 — остаточное зерно плавленного корунда, 2 — плотный сросток Cr_2O_3 , 3 — шпинелид, 4 — стеклофаза (базальт), 5 — пора;

в — рабочая зона и корочка стеклофазы: 1 — шпинелид, 2 — скелетные формы роста шпинелида, 3 — стеклофаза (базальт);

(окончание рис. 3 на с. 23)



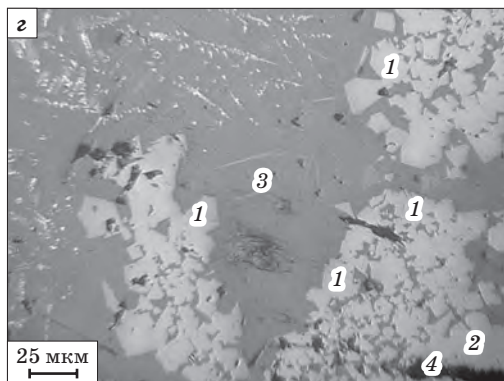


Рис. 3. Окончание
(начало на с. 22):

2 — контакт корочка стеклофазы — шпинелид — плотноспеченный Cr_2O_3 ; 1 — шпинелид, 2 — плотноспеченный Cr_2O_3 , 3 — стеклофаза (базальт), 4 — пора

На границе переходная зона — рабочая зона отмечается плотно спеченный Cr_2O_3 и его твердые растворы в Al_2O_3 , за ним наблюдается прерывистая цепочка из идиоморфных кристаллов шпинелида сложного состава, возможно, $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$. Некоторые кристаллы имеют ярко-белую (коэффициент отражения $R > R$ шпинелида) тонкую, < 4 мкм каемку, вероятно, из магнетита Fe_3O_4 , отмечаются также магнитные кристаллы. По мере продвижения к рабочей поверхности кристаллы шпинелида уменьшаются в размерах до скелетных форм роста, количество их также уменьшается.

Рабочая зона образцов, проходивших испытание на стеклостойчивость к расплаву базальта, имеет ширину 1—1,5 мм. В межзерновом пространстве рабочей зоны наблюдается стеклофаза бесцветная или желто-бурая с коэффициентом преломления $N_{\text{ср}} \sim 1,580 \pm 0,005$. Количество ее растет по мере продвижения к рабочей поверхности. Фактически это застывшая пленочка расплава на поверхности лунки. В рабочей зоне сохраняется большое количество пор и трещин.

Таким образом, в результате проведенных исследований влияния состава шихты и атмосферы обжига на структуру и свойства прессованных корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров с содержанием 60 % Cr_2O_3 установлен оптимальный состав шихты (состав 5, см. табл. 3), включающий плавленный корунд, глинозем, обрезь хромоксидных изделий, оксид хрома и цирконовый концентрат, обеспечивающий после обжига в окислительной атмосфере получение образцов огнеупоров с открытой пористостью 24,8 %, кажущейся плотностью 3,46 г/см³, пределом прочности при сжатии 78 Н/мм², термостойкостью по режиму 950 °С — вода — 7 теплосмен. Фазовый

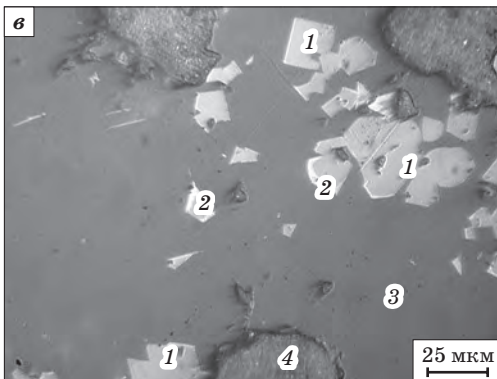
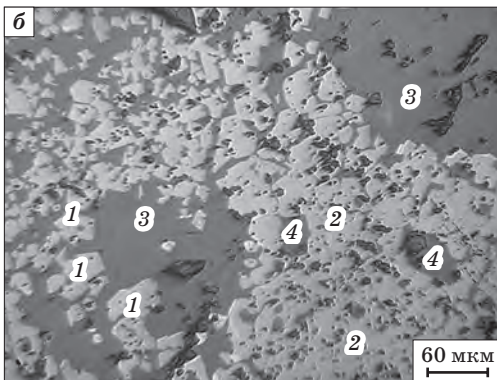
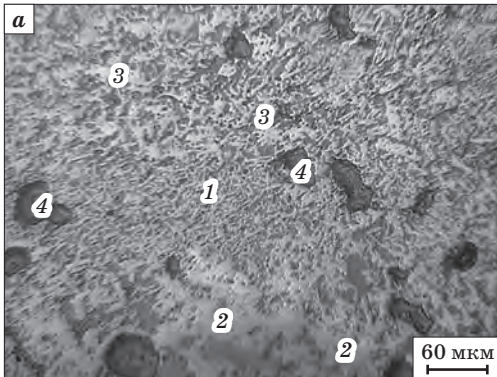


Рис. 4. Микроструктура корундохромоксидцирконий-силикатного образца состава 9 Б с содержанием 60 % Cr_2O_3 после испытания на коррозионную стойкость к расплаву базальта:

а — переходная зона: 1 — зерно распавшегося плавяного корунда, 2 — белая каемка вокруг зерна корунда — твердый раствор $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$, 3 — тонкоспеченная связка Cr_2O_3 , 4 — пора;

б — контакт рабочей и переходной зон: 1 — шпинелид, 2 — плотноспеченный слой Cr_2O_3 и твердые растворы на его основе, 3 — стеклофаза (базальт), 4 — пора;

в — корочка стеклофазы: 1 — шпинелид, 2 — белая каемка Fe_3O_4 , 3 — стеклофаза (базальт), 4 — пора

состав образцов представлен корундом, твердыми растворами в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ или $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, эсколаитом (Cr_2O_3), а также бадделейтом и стеклофазой. Показано, что обжиг в восстановительной атмосфере и добавка оксида титана не оказывают существенного влияния на свойства образцов.

В результате проведенных сравнительных

исследований коррозионной стойкости корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров с содержанием 60 % Cr_2O_3 и корундохромоксидцирконийсиликатного огнеупора марки КХЦС-30 с содержанием 30 % Cr_2O_3 к расплавам стекла «Е»

и базальта установлено, что стекло «Е» и базальт пропитывают огнеупоры, причем для образцов разработанного оптимального состава 5 глубина пропитки наименьшая по сравнению с образцами других составов. Механизм коррозии огнеупоров всех исследованных составов состоит в проникновении расплавов стекла «Е» или базальта в огнеупор с дальнейшим растворением в них зерен корунда. Спеченный Cr_2O_3 и твердые растворы на его основе в составе образцов препятствуют коррозии, уменьшая площадь взаимодействия расплавов с зернами корунда, а при воздействии расплава базальта также образуя с его компонентами шпинелид, замедляющий дальнейшее проникновение расплава в структуру огнеупора, тем самым снижая его коррозионное воздействие на огнеупор.

На основании полученных результатов разработана технология нового отечественного вида продукции — корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров с содержанием 60 % Cr_2O_3 , изготавливаемых методом полусухого прессования.

Заключение

Проведены исследования влияния состава шихты и атмосферы обжига на структуру и свойства прессованных корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров с содержанием 60 % Cr_2O_3 .

Установлен оптимальный состав шихты, включающий плавеный корунд, глинозем α -формы, обрезь хромоксидных изделий, оксид хрома и цирконовый концентрат, обеспечивающий после обжига в окислительной атмосфере получение образцов огнеупоров с открытой пористостью 24,8 %, кажущейся плотностью 3,46 г/см³, пределом прочности при сжатии 78 Н/мм², термостойкостью по режиму 950 °С — вода — 7 теплосмен. Фазовый состав образцов представлен корундом, твердыми растворами в системе Cr_2O_3 — Al_2O_3 или Cr_2O_3 — Al_2O_3 — TiO_2 , эсколаитом (Cr_2O_3), а также бадделеитом и стеклофазой. Показано, что обжиг в восстановительной атмосфере и добавка оксида титана не оказывают существенного влияния на свойства образцов.

В результате проведенных сравнительных исследований коррозионной стойкости корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров с содержанием 60 % Cr_2O_3 и корундохромоксидцирконийсиликатного огнеупора марки КХЦС-30 с содержанием 30 % Cr_2O_3 к расплавам стекла «Е» и базальта установлено, что стекло «Е» и базальт пропитывают огнеупоры, причем для

образцов разработанного оптимального состава глубина пропитки наименьшая по сравнению с образцами других составов.

Установлен механизм коррозии, который состоит в проникновении расплавов стекла «Е» или базальта в огнеупор с наименьшим растворением в них зерен корунда. Спеченный Cr_2O_3 и твердые растворы на его основе в составе образцов препятствуют коррозии, уменьшая площадь взаимодействия расплавов с зёрнами корунда, а при воздействии расплава базальта также образуя с его компонентами шпинелид, замедляющий дальнейшее проникновение расплава в структуру огнеупора, тем самым снижая его коррозионное воздействие на огнеупор.

На основании полученных результатов разработана технология нового отечественного вида продукции — корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров с содержанием 60 % Cr_2O_3 , изготавливаемых методом полусухого прессования.

Библиографический список

1. Криворучко П. П., Гирич Н. А., Кабакова И. И., Синюкова Е. И. Исследования по повышению коррозионной устойчивости алюмоцирконовых огнеупоров. *Сб. науч. тр. ОАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного»*. Харьков : Каравелла, 1999. № 99. С. 17—25.

2. Криворучко П. П., Мишнев Ю. Е., Привалова Н. Г., Синюкова Е. И. Корундохромоксидцирконийсиликатные огнеупоры с содержанием 30 % Cr_2O_3 для производства непрерывного волокна из расплавов стекол «Е», «С» и базальта. *Сб. науч. тр. ОАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного»*. Харьков : Каравелла, 2008. № 108. С. 31—36.

3. Пат. 88703 Україна, МПК С04 В 35/10. *Шихта для виготовлення вогнетривів*. Криворучко П. П., Мішньова Ю. Є., Гірич Н. А.; заявник і патентовласник ВАТ «УкрНДІВ імені А. С. Бережного». № а 200800149; заявл. 03.01.08; опубл. 10.11.09. Бюл. № 21.

4. Исследование влияния вида и количества добавки оксида хрома на свойства корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров / В. В. Мартыненко и др. *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Харків : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2017. № 117. С. 24—32. <https://doi.org/10.35857/2663-3566.117.02>.

5. Исследование влияния зернового состава шихты на свойства корундохромоксидцирконийсиликатных и корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров / В. В. Примаченко и др. *Наукові дослідження з вогнетривів та технічної кераміки : зб. наук. пр. Харків : АТ «УкрНДІВ імені А. С. Бережного»*, 2018. № 118. С. 16—25. <https://doi.org/10.35857/2663-3566.118.02>.

6. Каталог компанії «P-D refractories GmbH». URL : http://www.pd-refractories.com/website/files/Dokumente/glaskatalog_2016_web.pdf (дата звернення: 31.08.2020).

7. Каталог компанії «Seint-Gobain SEFPRO». URL : <http://www.sefpro.com/products/sintered> (дата звернення: 31.08.2020).

8. Каталог компанії «RHI Magnesita». URL : <https://www.rhimagnesita.com/wp-content/uploads/2019/12/glass-refractory-materials-1912-de-en-191206-ebmon.pdf> (дата звернення: 31.08.2020).

9. Исследование структуры и спекания твердых растворов TiO_2 в Cr_2O_3 / Э. В. Дегтярева и др. *Доклады Академии наук СССР*. 1975. Т. 223, № 2. С. 661—664.

10. Исследование влияния добавок на спекание окиси хрома / Э. В. Дегтярева и др. *Огнеупоры*. 1975. № 11. С. 34—39.

11. Влияние добавок некоторых окислов на спекание Cr_2O_3 на воздухе и в восстановительной среде / П. П. Криворучко и др. *Порошковая металлургия*. 1976. № 6. С. 73—77.

12. Дегтярева Э. В., Алапин Б. Г., Криворучко П. П., Лысак С. В. Влияние атмосферы и малых добавок TiO_2 на спекаемость окиси хрома. *Влияние газовой среды на химические реакции в производстве силикатных материалов* : Всесоюзное совещание, Вильнюс, 2—3 дек. 1974. : тез. докл. Вильнюс : ВНИИтеплоизоляция, 1974. С. 103.

13. Криворучко П. П. Влияние газовой среды на спекание порошков окиси хрома. *Решение научных и практических проблем в технологии огнеупоров : сб. науч. тр.* Харьков : Каравелла, 1998. С. 87—99.

14. Kryvoruchko P. P., Degtyaryova E. V., Alapin B. G. Sintering of chromic oxide refractories at low partial pressure of oxygen. *Proc. UNITECR-01 Congress*, Cancun, Mexico, 4—7 Nov. 2001. Cancun, 2001. P. 1200—1209.

References (transliterated):

1. Kryvoruchko P. P., Girich N. A., Kabakova I. I., Sinyukova Ye. I. Issledovaniya po povysheniyu korrozionnoy ustoychivosti alyumotsirkonovykh ogneuporov [Researches on improve of aluminazircon refractories corrosion resistance]. *Sb. nauch. tr. OAO "UkrNIIOgneuporov im. A. S. Berezhnogo"* [Coll. Sci. Proc. of OJSC "The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy"]. Kharkov, Karavella Publ., 1999, no. 99, pp. 17—25. (in Russian).

2. Krivoruchko P. P., Mishnyova Yu. Ye., Privalova N. G., Sinyukova Ye. I. Korundokhromoksidtsirkoniysilikatnyye ogneupory s sodержaniyem 30 % Cr_2O_3 dlya proizvodstva nepreryvnogo volokna iz rasolavov stekol "E", "C" i bazal'ta [Alumina-chromia-zirconium silicate refractories with 30 % Cr_2O_3 for production of continuous fiber from "E", "C" glasses and basalt melts]. *Zb. nauk. pr. VAT "UkrNDIVohnetryviv im. A. S. Berezhnogo"* [Coll. Sci. Proc. of OJSC "The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy"]. Kharkov, Karavela Publ., 2008, no. 108, pp. 31—36 (in Russian).

3. VAT "UkrNDIV im. A. S. Berezhnogo" [OJSC "The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy"]. *Shikhta dlya vyhotovlennya vohnetryviv* [Batch for manufacturing of refractories] Inventors: Kryvoruchko P. P., Mishnyova Yu. Ye., Girich N. A. Appl: 2008-01-03, no. a 200800149; publ: 2009-11-10, Bull. no. 21. IPC C04 B 35/10. Patent Ukraine, no. 88703. (in Ukrainian).

4. Martynenko V. V., Primachenko V. V., Shulyk I. G., Mishnyova Yu. Ye., Kushchenko K. I., Krakhmal Yu. O. Issledovaniye vliyaniya vida i kolichestva dobavki oksida khroma na svoystva korundo-khromoksidtsirkoniysilikatnykh ogneuporov [Research of kind and quantity of chromic oxide addition influence on alumina-chromia-zirconium silicate refractories properties]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRYVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Proc. of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkiv, PAT "UKRNDI VOGNETRYVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2017, no. 117, pp. 24—32. <https://doi.org/10.35857/2663-3566.117.02> (in Russian).

5. Martynenko V. V., Primachenko V. V., Shulyk I. G., Mishnyova Yu. Ye., Kushchenko K. I., Krakhmal Yu. O. Issledovaniye vliyaniya zernovogo sostava shikhty

na svoystva korundokhromoksid-tsirkoniiysilikatnykh i korundokhromoksidtsirkoniysilikatnykh ogneuporov [Research of grain composition batch influence on alumina-zirconium silicate and alumina-chromia-zirconium silicate refractories properties]. *Nauchnye issledovaniya po ogneuporam i tekhnicheskoy keramike: sb. nauch. tr.* [Scientific Researches on Refractories and Technical Ceramics : Coll. Sci. Proc.]. Kharkiv, AT "UkrNDIV imeni A. S. Berezhnogo" Publ., 2018, no 118, pp. 16—25. <https://doi.org/10.35857/2663-3566.118.02> (in Russian).

6. Company catalog "P-D refractories GMBH". Available at: http://www.pd-refractories.com/website/files/Dokumente/glaskatalog_2016_web.pdf (accessed 31.08.2020).

7. Company catalog "Seint-Gobain SEFPRO". Available at: <http://www.sefpro.com/products/sintered> (accessed 31.08.2020).

8. Company catalog "RHI Magnesita". Available at: <https://www.rhimagnesita.com/wp-content/uploads/2019/12/glass-refractory-materials-1912-de-en-191206-ebmon.pdf> (accessed 31.08.2020).

9. Degtyaryova E. V., Alapin B. G., Lysak S. V., Kryvoruchko P. P., Gulko N. V. Issledovaniye struktury i spekaniya tverdykh rastvorov TiO_2 v Cr_2O_3 [Research of TiO_2 solid solutions in Cr_2O_3 structure and sintering]. *Doklady Akademii nauk SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences]. 1975, vol. 223, no. 2, pp. 661—664 (in Russian).

10. Degtyaryova E. V., Kaynarskiy I. S., Boyarina I. L., Portnova A. I., Alapin B. G., Lysak S. V., Kryvoruchko P. P. Issledovaniye vliyaniya dobavok na spekaniye oksii khroma [Research of additives influence on chromic oxide sintering]. *Ogneupory* [Refractories]. 1975, no. 11, pp. 34—39 (in Russian).

11. Kryvoruchko P. P., Alapin B. G., Portnova A. I., Lysak S. V., Degtyaryova E. V. Vliyaniye dobavok nekotorykh oksidov na spekaniye Cr_2O_3 na vozdukhie i v vosstanovitel'noy srede [Influence of some oxides additives on Cr_2O_3 sintering in air and in reducing environment]. *Poroshkovaya metallurgiya* [Powder metallurgy]. 1976, no. 6, pp. 73—77 (in Russian).

12. Degtyaryova E. V., Alapin B. G., Kryvoruchko P. P., Lysak S. V. Vliyaniye atmosfery i malykh dobavok TiO_2 na spekayemost' oksii khroma [Influence of atmosphere and TiO_2 small additions on chromic oxide sinterability]. *Vliyaniye gazovoy sredy na khimicheskiiye reaksii v proizvodstve silikatnykh materialov. Tezisy dokladov Vsesoyuznogo soveshchaniya, Vil'nyus, 2—3 dec. 1974* [Influence of gaseous environment on chemical reactions in silicate materials production. Abstracts of All-Union meeting, Vilnius, 2—3 dec. 1974]. Vilnius, VNIITEploizolyatsiya Publ., 1974, p. 103 (in Russian).

13. Kryvoruchko P. P. Vliyaniye gazovoy sredy na spekaniye poroshkov oksii khroma [Influence of gaseous environment on chromic oxide powders sintering]. *Resheniye nauchnykh i prakticheskikh problem v tekhnologii ogneuporov: sb. nauch. tr.* [Solution of scientific and practical problems in refractory technology: Coll. Sci. Proc.]. Kharkov, Caravella Publ., 1998, pp. 87—99 (in Russian).

14. Kryvoruchko P. P., Degtyaryova E. V., Alapin B. G. Sintering of chromic oxide refractories at low partial pressure of oxygen. *Proc. UNITECR-01 Congress, Cancun, Mexico, 4—7 Nov. 2001*. Cancun, 2001, pp. 1200—1209.

Рецензенты: Д-р техн. наук Путака Я. Н.,

канд. техн. наук Гальченко Т. Г.