

Д. т. н. **В. А. Соколов**<sup>1</sup> (✉), д. т. н. **М. Д. Гаспарян**<sup>2</sup>, к. т. н. **С. С. Киров**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 666.76.046.512+666.22-404].017:620.193.001.5

## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЛАВНОЛИТЫХ ОГНЕУПОРОВ С РАСПЛАВАМИ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Приведены результаты исследований взаимодействия плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров с добавками оксидов магния, бора и натрия с расплавами разных типов оптических стекол флинтных, кроновых и фосфатного лазерного. Изучены коррозионная стойкость огнеупоров и их склонность к образованию пороков при контакте со стекломассой. Показано, что корундошпинелидный огнеупор, содержащий 5 % MgO, обладает высокими эксплуатационными характеристиками при контакте с расплавами ряда оптических стекол и может быть рекомендован к промышленной разработке.

**Ключевые слова:** плавнелитой корундошпинелидный огнеупор, бороалюминат, оптическое стекло, флинт, крон, коррозионная стойкость, склонность к пузыреобразованию.

**В** современной технологии варки оптических стекол все большее внимание уделяется непрерывным процессам с применением малогабаритных ванн печей. По данным Лыткаринского завода оптического стекла, выход годных штабиков стекол ВС-92 и ТК16, получаемых в керамических горшках, составляет в среднем 30 %. Переход на производство этих стекол в малогабаритной стекловаренной печи позволит снизить их себестоимость в 2 раза [1]. Наиболее перспективными материалами для малогабаритных печей следует считать плавнелитые огнеупоры. Это объясняется прежде всего их уникальными свойствами — отсутствием пористой структуры и высокой коррозионной стойкостью в агрессивных расплавах.

Широкий диапазон типов и марок оптических стекол, расширение производства в малогабаритных печах определяют растущую потребность в плавнелитых огнеупорах с заданными свойствами. Традиционно отечественные производители оптических стекол широко используют зарубежные плавнелитые огнеупоры типов ER 1681 и ER 1711, а также высокоглиноземистые огнеупоры типа Jargal M (фирма SEPRO, Франция). При этом следует отметить,

что в течение достаточно длительного времени Подольский завод огнеупорных изделий (ПЗОИ) выпускал разработанные Всесоюзным институтом огнеупоров (ВИО) специально для оптического стекловарения бадделеитокорундовые огнеупоры марок БКЧ-33 и БКЧ-41 [2]. Особенность этих огнеупоров — невысокое содержание в них красящих примесей ( $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CoO$  и др.) в результате использования особо чистых сырьевых материалов. Производство таких огнеупоров прекращено в начале 2000-х годов. Выпускаемый на ПЗОИ в настоящее время для черной металлургии плавнелитой корундовый огнеупор КЭЛ-95 по своим качественным показателям не соответствует требованиям оптической промышленности.

Систематические исследования, проведенные в ГосНИИстекла, МГОУ и МИСиС, позволили разработать ряд новых плавнелитых материалов, представляющих интерес для разных отраслей стекловарения [3].

Цель настоящей работы — определить на базе проведенных исследований наиболее перспективные плавнелитые огнеупоры для варки оптических стекол. Необходимые качественные характеристики оптических стекол должны обеспечиваться в первую очередь, высокой коррозионной стойкостью огнеупоров и их минимальной склонностью к выделению пороков (газовый пузырь, свиль, камень и др.) в стекломассу. Образование пороков при использовании плавнелитых бадделеитокорундовых огнеупоров связано с выделяющейся при высоких температурах жидкой стеклофазой, свойства которой зависят от условий плавления



В. А. Соколов  
E-mail: sokolov235@yandex.ru

огнеупоров. По этой причине отечественные материалы Бк-33 и Бк-41, получаемые в условиях восстановительной плавки, при сравнимой коррозионной стойкости с материалами ER 1681 и ER 1711 из-за повышенного выделения пороков при варке оптических стекол применяются ограниченно. Использование бадделеитокорундовых огнеупоров ограничено также при производстве ряда оптических стекол из-за присутствия в них диоксида циркония, вызывающего некоторые дефекты стекла. Кроме того, требованием к огнеупорам, контактирующим с расплавами оптических стекол, является отсутствие красящих оксидов ( $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $CuO$  и др.).

По результатам большинства исследований, плавнелитые высокоглиноземистые огнеупоры, содержащие более 90 %  $Al_2O_3$ , характеризуются значительно меньшей склонностью к выделению пороков в стекломассу, чем бадделеитокорундовые. Это объясняется отсутствием в структуре высокоглиноземистых огнеупоров стеклофазы или небольшим ее содержанием (объемная доля до 3 %).

Получение плавнелитого мономинерального огнеупора на основе  $Al_2O_3$  типа Monofrax A (фирма Carborundum) с содержанием  $Al_2O_3$  более 99 % связано с созданием специальных условий кристаллизации материала. Из-за технологических проблем и повышенных затрат на его получение объем производства этих огнеупоров невысок. При обычном литье расплавленного глинозема без добавок вследствие быстрой кристаллизации  $Al_2O_3$  в отливке образуется множество крупных пор. Поэтому введение небольших количеств модифицирующих добавок может улучшить условия кристаллизации расплава и качество плавного материала. Плавнелитой высокоглиноземистый огнеупор Korvisit-320 фирмы MOTIM, Венгрия, содержит 0,25 %  $SiO_2$  и 0,9 %  $Na_2O$ , что способствует образованию в огнеупоре 4 %

$\beta$ -глинозема, 6 % стеклофазы и получению материала с плотной текстурой.

Результаты изучения бинарных систем  $Al_2O_3-Me_xO_y$  позволили выбрать составы огнеупоров в системах  $Al_2O_3-MgO$ ,  $Al_2O_3-B_2O_3$  и  $Al_2O_3-Na_2O$ , характеризующихся высокой технологичностью при получении отливок. В табл. 1 приведена характеристика синтезированных плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров.

Структура огнеупоров системы  $Al_2O_3-MgO$  представлена в основном кристаллами корунда и шпинелью (рис. 1, а). В связи с образованием твердых растворов приведена количественная оценка этих фаз (см. табл. 1). Результаты рентгенофазового анализа образца Г-109 показали присутствие в нем только шпинели, что свидетельствует о мономинеральном составе огнеупора.

Структура трех образцов огнеупоров системы  $Al_2O_3-B_2O_3$  представляет собой двухфазную композицию, основа которой состоит из кристаллов корунда, а цементирующая фаза — из бороалюмината  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  (рис. 1, б). При увеличении содержания  $B_2O_3$  в образцах отмечается распад кристаллов корунда (уменьшение их размеров). В образце с 5 %  $B_2O_3$  преобладающей базой является корунд, а в образцах с 10 и 15 %  $B_2O_3$  корунд и бороалюминат находятся примерно в равных количествах.

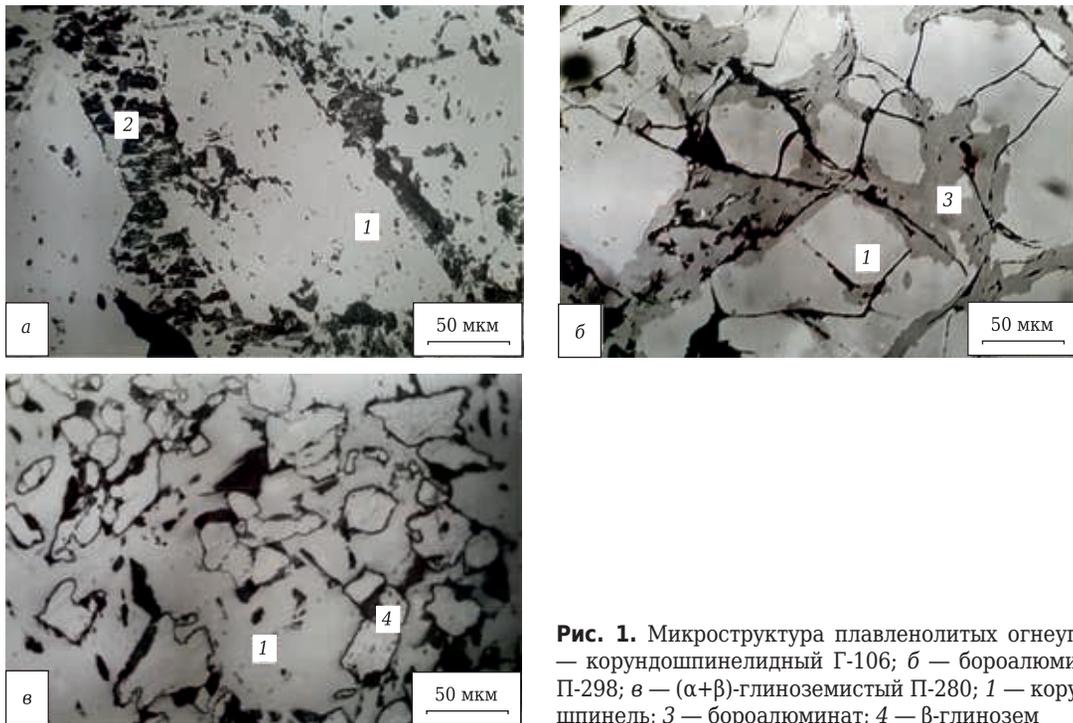
Огнеупоры системы  $Al_2O_3-Na_2O$  представлены кристаллами корунда и  $\beta$ -глинозема  $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$  (рис. 1, в). Увеличение содержания  $\beta$ -глинозема способствует снижению пористости синтезированных материалов. Подробно структура и свойства плавнелитых материалов бинарных систем  $Al_2O_3-Me_xO_y$  описаны в публикациях [4–8].

При определении коррозионной стойкости синтезированных материалов выбор оптических стекол проводили в первую очередь из наиболее масштабно выпускаемых стекол. С другой

Таблица 1. Характеристика плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров

Индекс огнеупора	Химический состав* <sup>1</sup> , %				Фазовый состав* <sup>3</sup>	Характеристика отливки	
	$Al_2O_3$ * <sup>2</sup>	MgO	$B_2O_3$	$Na_2O$		кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	открытая пористость, %
Г-106	95,0/94,9	5,0/5,1	–	–	К + Ш (10 %)	3,61	2,8
Г-107	90,0	10,0	–	–	К + Ш (20 %)	3,49	3,4
Г-108	85,0/85,1	15,0/14,8	–	–	К + Ш (30 %)	3,38	5,3
Г-109	71,7	28,3	–	–	Ш	3,32	4,7
П-297	95,0/95,1	–	5,0/4,4	–	К + Б	3,32	2,2
П-298	90,0/90,3	–	10,0/9,1	–	К + Б	3,27	2,5
П-299	85,0/86,0	–	15,0/13,3	–	К + Б	3,21	3,2
П-275	99,7/99,75	–	–	–	К	3,27	11,8
П-277	99,0/99,126	–	–	1,0/0,79	К + Г	3,29	9,3
П-279	98,0/98,04	–	–	2,0/1,7	К + Г	3,25	8,1
П-280	97,5/97,4	–	–	2,5/2,35	К (55 %) + Г (45 %)	3,22	7,9

\*<sup>1</sup> В числителе — расчетный состав огнеупора, в знаменателе — химический состав образцов из рабочей части отливки.  
\*<sup>2</sup> Определяли по разности, включая примеси глинозема ( $Na_2O$ ,  $SiO_2$ ).  
\*<sup>3</sup> К — корунд; Ш — шпинель  $MgAl_2O_4$ ; Б — бороалюминат  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ ; Г —  $\beta$ -глинозем  $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ .



**Рис. 1.** Микроструктура плавнелитых огнеупоров: а — корундошпинелидный Г-106; б — бороалюминатный П-298; в — (α+β)-глиноземистый П-280; 1 — корунд; 2 — шпинель; 3 — бороалюминат; 4 — β-глинозем

стороны, из-за отсутствия в настоящее время огнеупорных материалов для варки оптических стекол специального назначения (варка проводится в платиновых тиглях) коррозионные испытания носили тестовый характер. Цель таких испытаний — определить огнеупоры, использование которых может обеспечить получение стекол с заданными оптическими и другими эксплуатационными характеристиками. Для тестовых испытаний были выбраны следующие типы стекол: флинтовые (содержат PbO) марок Ф6, Ф8, ТФ4, ТФ5, БФ16 и ВС-92; кроновые (натриево-силикатные) марок К8, ТК 16 и ТК 21; фосфатное лазерное марки ГЛС-25. Характеристика этих стекол указана в ГОСТ 3514–94, полный химический состав отдельных стекол приведен в табл. 2.

Коррозионную стойкость синтезированных огнеупоров определяли в статических и динамических условиях. Температура расплава тестовых испытаний соответствовала температуре промышленной варки конкретной марки стекла. При испытаниях коррозионной стойкости огнеупоров в статических условиях образцы выдерживали при температуре испытаний в течение 24–50 ч. Степень коррозии ог-

неупоров определяли по изменению линейных размеров образцов на уровне стекла за время проведенных испытаний [7]. При испытании коррозионной стойкости образцов огнеупоров в динамических условиях определяли изменение объема образцов после их вращения в расплаве стекла с частотой 100 об/мин в течение 6 ч по ОСТ 3-4230–79 «Огнеупоры для стекловарения. Метод определения стеклоустойчивости» (ГОИ имени С. И. Вавилова). Коррозионная стойкость плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров в расплаве стекла ВС-92 ( $t$  1450 °С,  $\tau$  24 ч) приведена ниже:

Индекс огнеупора.....	Г-106	Г-107	Г-108	П-297	П-298	П-299	ER 1681
Степень коррозии, мм/сут.....	0,30	0,35	0,50	0,15	0,20	0,50	0,10

Результаты тестовых испытаний коррозионной стойкости огнеупоров в расплавах оптических стекол в статических и динамических условиях приведены в табл. 3. Корундошпинелидный огнеупор Г-106 с добавкой 5 % MgO показал наибольшую коррозионную стойкость среди огнеупоров системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO. Однако с увеличением содержания MgO в образцах их

**Таблица 2. Химический состав промышленных оптических стекол, %**

Стекло, марка	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	BaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Ф8	42,6	1,5	10,4	–	–	–	–	45,0	–	–
ВС-92	49,4	0,8	10,8	–	–	–	2,5	36,3	–	–
К8	68,6	10,4	6,8	–	–	–	11,2	–	2,7	–
ТК16	34,9	–	–	1,0	–	6,0	9,5	–	48,0	–
ГЛС-25	–	–	–	–	–	3,0–3,5	2–3	–	37–39	53–55

Таблица 3. Коррозионная стойкость плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров в расплавах промышленных оптических стекол

Индекс, марка огнеупора	Разъедание, об. %, образца огнеупора в стекле									
	ТФ4	ТФ5	Ф6	Ф8	ВС-92	БФ16	ТК16	ТК21	К8	ГЛС-25
	при температуре, °С									
	1370	1350	1460	1450	1450	1360	1450	1450	1450	1200
Г-106	32,1	50,1	7,4	3,0	5,9	31,50	4,2	15,6	2,1	4,9
Г-109	39,0	–	–	–	7,2	–	–	–	12,2	8,5
П-297	44,0	64,7	–	–	4,2	–	30,0	17,8	8,1	7,5
БКЧ-33	3,5	23,3	2,4	18,3	1,9	21,5	1,9	25,6	3,3	–

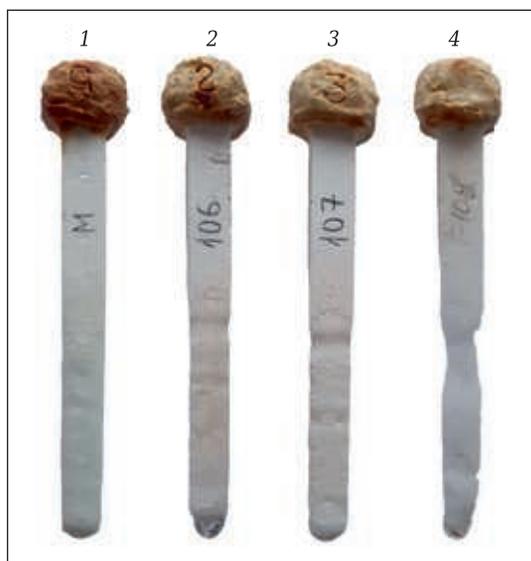


Рис. 2. Образцы плавнелитых корундошпинелидных огнеупоров после коррозионных испытаний в расплаве стекла ВС-92: 1 — Jargal M; 2 — Г-106; 3 — Г-107; 4 — Г-109

коррозионная стойкость уменьшалась, что свидетельствовало о низкой стойкости шпинелидной фазы в исследуемых расплавах (рис. 2).

Результаты испытаний показали, что корундошпинелидный материал Г-106 обладает высокой коррозионной стойкостью в расплавах стекол: флинтových Ф6, Ф8 и ВС-92, кроновых ТК16 и К8, фосфатного лазерного ГЛС-25. При этом пропитка огнеупора расплавом стекла ВС-92 отсутствует, в стекломассе на контакте с огнеупо-

ром газовый пузырь и мошка также не наблюдаются. Кроме того, в огнеупоре Г-106 отсутствует влияние продуктов коррозии огнеупора на лучевую прочность лазерного фосфатного ГЛС-25. При варке стекла в тигле из огнеупора Г-106 его лучевая прочность составляет 40 Дж/см<sup>2</sup>, при варке в тигле из огнеупора ER 1681 с 33 % ZrO<sub>2</sub> порог разрушения стекла составляет 20 Дж/см<sup>2</sup>. Огнеупор шпинелидного состава Г-109 и бороалюминатный огнеупор П-297 проявили достаточно высокую коррозионную стойкость в расплавах стекол ВС-92 и ГЛС-25. Огнеупорные материалы с добавкой Na<sub>2</sub>O (П-277, П-279, П-280) характеризовались одинаковой с огнеупором Jargal M степенью разъедания, равной 0,20 мм/сут.

Газовый пузырь является одним из главных пороков изделий из оптического стекла, ухудшающих их однородность, оптические и термические свойства. Основной причиной его образования в стекле является взаимодействие стекломассы с футеровкой. Для некоторых синтезированных материалов определяли индекс пузыреобразования в соответствии со стандартом СТП ТХ.027.215–83 «Огнеупоры. Метод проверки способности к образованию пузырей в контакте со стекломассой» (НИИЭС). Стандарт разработан применительно к стеклам для электронной промышленности. Для получения целых, без трещин каплей для подсчета пузырей использовали дополнительно ОСТ 3-4286–78 «Огнеупоры для стекловарения. Метод определения влияния огнеупоров на пузырность стекла» (ГОИ имени С. И. Вавилова). По этому стандарту для каждой растрескавшейся капли того или иного стекла подбирали иммерсионную жидкость, показатель которой соответствовал показателю преломления стекла. Кроме того, для каждой марки стекла подбирали температуру проведения опыта. Для стекла марки ТФ4 она составляла 900 °С, марки ГЛС-25 730 °С.

В табл. 4 приведена качественная оценка пузыреобразования в зонах контакта огнеупоров со стекломассой. В расплавах оптических стекол ТФ4 и ГЛС-25 корундошпинелидный огнеупор Г-106 имеет низкую склонность к пузыреобразованию, что позволяет отнести его к материалам высокого качества. Шпинелидный огнеупор Г-109 также имеет высокий показатель

Таблица 4. Склонность к пузыреобразованию плавнелитых корундошпинелидных и бороалюминатных огнеупоров

Индекс огнеупора	Марка стекла	Среднее количество пузырей в 1 см <sup>3</sup>	Качество стекла по СТП ТХ.027.215–83
Г-106	ТФ4	9,7	Высокое
	Ф8	29,9	Низкое
	ВС-92	6,7	Высокое
	ГЛС-25	7,1	»
Г-109	ТФ4	5,2	»
	Ф8	51,1	Низкое
	ГЛС-25	13,9	Среднее
П-297	ТФ4	22,8	Низкое
	Ф8	91,3	Очень низкое
	ГЛС-25	13,9	Среднее

качества при контакте со стеклом ТФ4. Полученные результаты определения индекса пузыреобразования свидетельствуют о высоком качестве корундошпинелидного огнеупора Г-106 при контакте с расплавами стекол ТФ4, ВС-92 и ГЛС-25, однако из-за методических трудностей этот показатель не может быть определяющим.

Проведенные исследования показали, что корундошпинелидный огнеупор Г-106 с добавкой 5 % MgO имеет наиболее высокие эксплуа-

тационные характеристики среди синтезированных материалов и является перспективным для оптического стекловарения. Этот огнеупор может быть рекомендован для разработки промышленной технологии [9].

\*\*\*

Авторы выражают благодарность к. т. н. С. П. Ромейковой (Лыткаринский завод оптического стекла) за помощь при проведении настоящей работы.

#### Библиографический список

1. **Авакянц, Л. И.** Создание малотонажного производства волоконных стекол на ОАО ЛЗСОС / Л. И. Авакянц, А. Н. Игнатов, Е. Ю. Крехова [и др.]. — <https://mognovse.ru/jvg-opit-sozdaniya-malotonnajogo-proizvodstva-volokonnih-stekl.html>.
2. **Гутман, В. И.** Повышение кажущейся плотности плавнелитых бадделеитокорундовых огнеупоров для оптического стекловарения / В. И. Гутман, А. Н. Соколов, Б. П. Александров [и др.] // Огнеупоры. — 1987. — № 7. — С. 30–34.
3. **Соколов, В. А.** Основные направления развития плавнелитых огнеупоров / В. А. Соколов // Новые огнеупоры. — 2003. — № 2. — С. 22–27.
4. **Павловский, В. К.** Плавнелитые материалы системы  $Al_2O_3-MgO$  / В. К. Павловский, Е. К. Романова, А. Д. Семенов // Стекло и керамика. — 1995. — № 1/2. — С. 11–13.
5. **Соколов, В. А.** Синтез и свойства плавнелитых огнеупоров в системе  $Al_2O_3-MgO$  / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян // Новые огнеупоры. — 2003. — № 8. — С. 48–52.
6. **Павловский, В. К.** Плавнелитые материалы системы  $Al_2O_3-B_2O_3$  / В. К. Павловский, Е. К. Романова,

А. Д. Семенов // Стекло и керамика. — 1994. — № 11/12. — С. 22–24.

7. **Соколов, В. А.** Синтез и свойства плавнелитых огнеупоров в системе  $Al_2O_3-B_2O_3$  / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян // Новые огнеупоры. — 2004. — № 2. — С. 31–33.

8. **Соколов, В. А.** Синтез и свойства плавных высокоглиноземистых материалов в системе  $Al_2O_3-Me_xO_y$  ( $Me = Na, Ca, Mg, B$ ) / В. А. Соколов // Тез. докл. 2-й междунар. науч.-практ. конф. «Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы». — М.: МИСиС, 2006. — С. 148–150.

9. **Жилин, А. А.** Опыт применения плавнелитых огнеупоров для варки ситаллизирующегося стекла СО-33 / А. А. Жилин, В. К. Павловский, С. П. Ромейкова [и др.] // Огнеупорные материалы для оптического стекловарения: тез. докл. всесоз. семинара. — М.: ЦНИИинформации, 1989. — С. 24, 25. ■

Получено 20.09.21

© В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, С. С. Киров, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**Ceramitec 2021**  
Technologies · Innovations · Materials

■ 16–19 ноября 2021 г.  
■ г. Мюнхен, Германия

Hot spot for the ceramics industry

[www.ceramitec.com](http://www.ceramitec.com)

**На выставке Ceramitec представлены:**

- Сырье, материалы, добавки
- Оборудование для производства
- Штамповка, формование и литье, сушка
- Установки для обжига и термообработки
- Производство огнеупорных материалов
- Производство технической керамики
- Порошковая металлургия
- Технологии измерения и контроля качества
- Научные разработки и др.