

Д. т. н. В. А. Соколов¹, к. т. н. М. Д. Гаспарян², к. т. н. С. С. Киров¹

¹ НИТУ «Московский институт стали и сплавов», Москва, Россия

² ООО «НПФ «БакорСпецОгнеупор», Москва, г. Щербинка, Россия

УДК 666.762.5+666.762.11]:002.68

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАВЛЕНО-ЛИТЫХ ХРОМКОРУНДОВЫХ ОГНЕУПОРОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЛОМА БАДДЕЛЕИТОКОРУНДОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Приведены результаты получения плавлено-литых хромкорундовых огнеупоров с использованием в шихте кусковых отходов бадделеитокорундовых огнеупоров после службы в стекловаренных печах. Показано, что плавлено-литые хромкорундовые огнеупоры, содержащие 41,2 и 62,1 % Cr_2O_3 и полученные из шихты с использованием лома бадделеитокорундовых огнеупоров, характеризуются повышенной коррозионной стойкостью в минераловатном расплаве по сравнению с плавлено-литыми бадделеитокорундовым и хромалюмоцирконовым огнеупорами промышленных марок ER 1711 и ХЦ-45.

Ключевые слова: плавлено-литые огнеупоры, хромшпинелид, хромкорунд, бадделеит, лом, коррозионная стойкость, стекловаренная печь.

Высокая агрессивность расплавов при производстве минеральной ваты требует применения в футеровке плавильных печей огнеупоров с высокой коррозионной стойкостью. Наиболее эффективными материалами, позволяющими увеличить кампанию печей минераловатного производства, следует считать плавлено-литые хромсодержащие огнеупоры — хромалюмоцирконовые ХАЦ-30 и ХЦ-45 и высокохромистые ХПЛ-85 и ХМГ [1]. Однако использование чистых сырьевых материалов в шихте для производства хромсодержащих огнеупоров указанных марок является одной из причин их высокой стоимости. Поэтому вовлечение различных видов промышленных отходов в производство плавлено-литых хромалюмоцирконовых и высокохромистых огнеупоров позволит снизить их стоимость и расширить объемы применения.

В работе [2] показана возможность получения плавлено-литых хромшпинелидных огнеупоров, содержащих, мас. %: Cr_2O_3 7,2–50,4, MgO 1,9–13,1, ZrO_2 12,0–30,1, Al_2O_3 18,4–46,4, SiO_2 5,2–12,8, из шихты на основе сырья из оксидов хрома и магния с использованием лома бадделеитокорундовых огнеупоров. Оксиды хрома и магния вводили в шихту огнеупоров в соотношении 79,2 % Cr_2O_3 и 20,8 % MgO , обеспечивающем расчетный состав шпинелида MgCr_2O_4 . Определены рациональные составы синтезированных огнеупоров, которые характеризуются повышенной коррозионной стойкостью в минераловатном расплаве по сравнению с плавлено-литыми бадделеитокорундовыми и хромалюмоцирконовыми огнеупорами промышленных марок ER 1711, ХАЦ-30 и ХЦ-45.

Цель данной работы — получение плавлено-литых хромсодержащих огнеупоров из шихты,

состоящей из оксида хрома и измельченных кусковых отходов бадделеитокорундовых огнеупоров после службы в стекловаренных печах.

Для синтеза плавлено-литых хромсодержащих огнеупоров использовали сырьевые материалы: измельченный лом бадделеитокорундовых огнеупоров усредненного состава, %: ZrO_2 31,4, SiO_2 15,9, Al_2O_3 48,5, Na_2O 2,3, другие оксиды 1,9; оксид хрома марки ОХМ-1 (ГОСТ 2912) с содержанием 98 % Cr_2O_3 . Также для плавления использовали гранулированный материал ХМТ производства ОАО УНИХИМ, содержащий, %: Cr_2O_3 68,4, MgO 20,6, TiO_2 8,0. Составы шихт для плавления и плавленных материалов приведены в табл. 1.

Плавки шихт хромсодержащих огнеупоров, слив расплава массой 45–60 кг в графитовые формы размерами 180×180×400 мм, подготовку образцов для исследований, определение фазового состава и структуры огнеупоров проводили по методикам, приведенным в работе [2].

Наиболее технологичным из синтезированных материалов является огнеупор М11, отливка которого характеризовалась плотной текстурой по всей высоте и наличием концентрированной усадочной раковины. Остальные отливки, хотя и не имели трещин и посечек углов, характеризовались пористой текстурой, что свидетельствовало об объемном характере кристаллизации (литейные формы из-за быстрой кристаллизации расплава полностью залиты не были). Для повышения технологичности этих материалов требуются дополнительные исследования по совершенствованию режимов плавления и литья.

Фазовый состав и структуру полученных огнеупоров исследовали методами рентгенофазового и петрографического анализов [2]. Рентге-

Таблица 1. Состав шихт и плавяных огнеупоров, %

Материал	Состав шихты			Состав плавяного материала				
	бадделеитокорундовый лом	оксид хрома	оксид магния	ZrO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O
M11	80,0	20,0	—	26,4	10,4	41,1	20,8	1,2
M12	60,0	40,0	—	19,7	8,1	30,0	41,2	0,9
M13	40,0	60,0	—	13,2	4,6	19,4	62,1	0,6
M14*	—	68,4	20,6	—	—	—	70,1	—

* Материал ХМТ содержит 8 % TiO₂ и 20,6 % MgO.

нограммы образцов огнеупоров на основе шихты из дробленого бадделеитокорундового лома с добавкой оксида хрома представлены на рис. 1.

На всех рентгенограммах присутствуют характерные пики, принадлежащие моноклинной модификации диоксида циркония (*d* равно 0,370, 0,317, 0,284, 0,2209, 0,1846 нм и др.) и твердого раствора (Al,Cr)₂O₃ (*d* равно 0,3504; 0,2580; 0,2390; 0,2094; 0,1613 нм и др.). С ростом содержания оксида хрома интенсивность полос бадделеита на рентгенограммах уменьшается, а твердого раствора (Al,Cr)₂O₃ увеличивается. На рентгенограмме образца M13 (X-114) (рис. 1, б) отмечается образование двойных полос, например, *d* равно 0,2592 и 0,2575 нм; *d* равно 0,2421 и 0,2390; *d* равно 0,1630 и 0,1613 нм, что связано, по-видимому, с насыщением твердого раствора

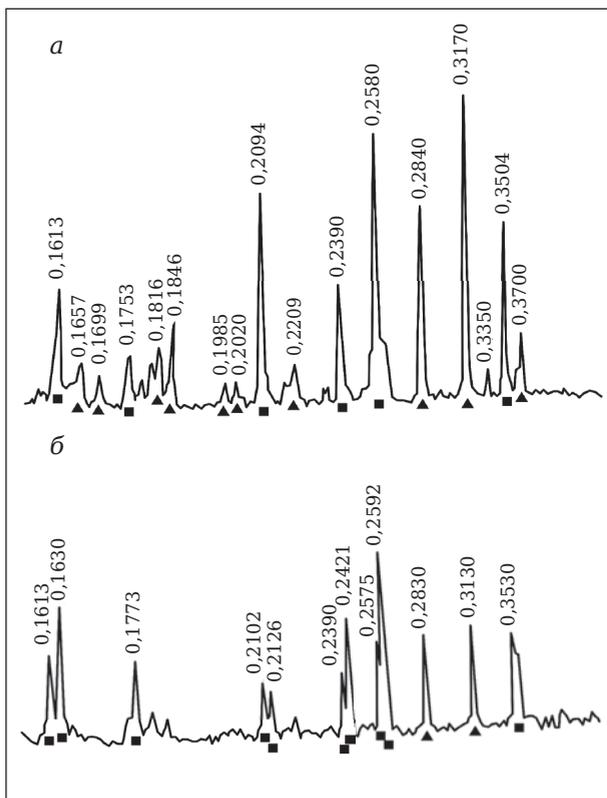


Рис. 1. Рентгенограммы образцов плавяно-литых хромсодержащих огнеупоров M11 (а) и M13 (б): ■ — твердый раствор (Al,Cr)₂O₃; ▲ — ZrO₂

(Al,Cr)₂O₃ оксидом хрома. По данным рентгенофазового анализа синтезированные огнеупоры по преобладающей фазе в структуре условно отнесены к хромкорундовым материалам.

На рентгенограмме огнеупора M11 (X-104) (рис. 2) все отмеченные дифракционные максимумы (*d* равно 0,4780; 0,2928; 0,2490; 0,2072; 0,1467 нм и др.) принадлежат шпинели MgCr₂O₄.

По результатам петрографического исследования структура всех образцов синтезированных огнеупоров, не содержащих оксида магния, состоит из кристаллической и стекловидной фаз (рис. 3). Основными структурными составляющими кристаллической фазы являются бадделеит и твердый раствор хромкорунда (рис. 3). В подчиненном отношении наблюдается металлический хром. Оптически прослеживается закономерность: с уменьшением содержания в огнеупоре оксидов кремния и циркония в его составе уменьшается количество стеклофазы и бадделеита. В составе всех образцов преобладает фаза твердого раствора (Al,Cr)₂O₃. Бадделеит и металлический хром, выделившиеся при охлаждении в последнюю очередь, приурочены к стеклофазе.

В образце огнеупора M11 в некоторых кристаллах твердого раствора оптически наблюда-

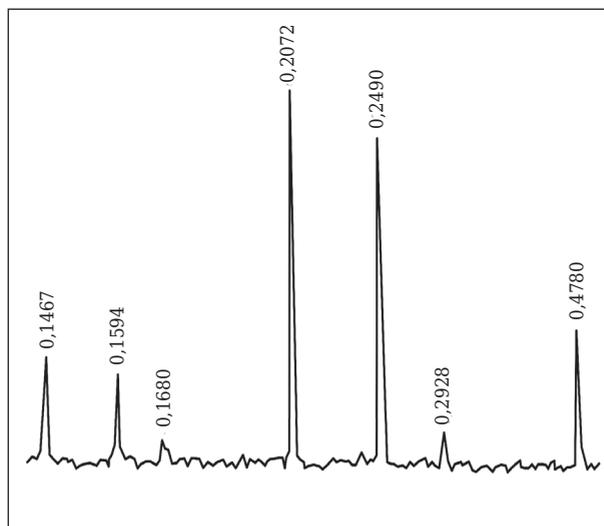


Рис. 2. Рентгенограмма образца плавяно-литого хромсодержащего огнеупора M14

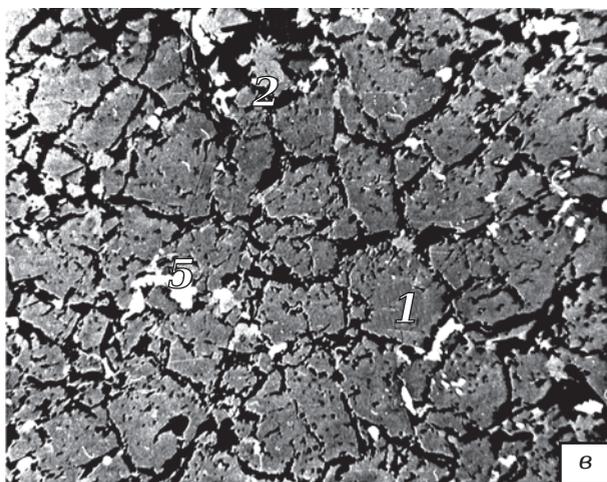
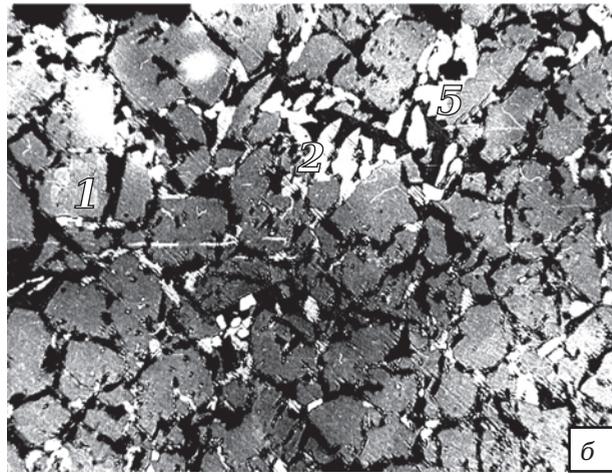


Рис. 3. Микроструктура плавлено-литых огнеупоров М11 (а), М12 (б) и М13 (в): 1 — твердый раствор $(Al,Cr)_2O_3$, 2 — бадделеит, 3 — стеклофаза, 4 — поры, 5 — металлический хром. $\times 100$. Свет отраженный

ется зональность с постепенным переходом от центральных участков с высокой отражающей способностью к периферии с более низкой. При этом в большинстве кристаллов твердых растворов зональности не обнаружено. Результаты рентгеноспектрального микрозондирования образцов свидетельствуют о непостоянстве состава минеральных фаз в различных объемах огнеупора (табл. 2). Так, в твердом растворе хромкорунда образца М11 количество оксида хрома колеблется от 19,5 до 43,2 %, алюминия — от 56,3 до 80,1 %. При этом четко наблюдается зональность отдельных кристаллов от центра к периферии по содержанию Al_2O_3 и Cr_2O_3 (см. табл. 2, точки 1–4). Бадделеитовая фаза, присутствующая в образце в значительном количестве, представлена, по-видимому, твердым раствором, содержащим также оксиды алюминия до 0,5 % и хрома до 0,9 %.

Образец М13 отличается от образца М11 значительно меньшим содержанием стеклофазы и бадделеита и большим количеством металлического хрома (см. рис. 3, в). Основной фазой огнеупора является твердый раствор $(Al,Cr)_2O_3$ без видимой зональности. Кристаллы характеризуются непостоянством состава и в отличие

от твердого раствора огнеупора М11 содержат большее количество оксида хрома. Бадделеит содержит в виде твердого раствора только оксид хрома, причем в отличие от огнеупора М11 количество его достигает 2,7 % (см. табл. 2).

Таким образом, показано, что в огнеупорах исследуемых составов с уменьшением содержания оксидов циркония, кремния и алюминия и ростом доли оксида хрома уменьшается количество стеклофазы; увеличивается количество твердого раствора $(Al,Cr)_2O_3$ и металлического хрома; в твердом растворе $(Al,Cr)_2O_3$ растет доля хрома вместо алюминия; в твердом растворе бадделеита увеличивается содержание хрома и отсутствует алюминий.

Коррозионные испытания огнеупорных образцов размерами $10 \times 10 \times 100$ (70) мм проводили в статических условиях по методике [4]. Результаты испытаний огнеупоров в минераловатном расплаве при $1450^\circ C$ продолжительностью 24 ч представлены на рис. 4.

Коррозионные свойства синтезированных хромкорундовых огнеупоров определяли по отношению к расплаву минеральной ваты (индекс 4МВ) химического состава, %: SiO_2 44,3, CaO 35,1,

Таблица 2. Химический состав минеральных фаз хромосодержащих огнеупоров по данным рентгеноспектрального микрозондирования

Компоненты	Твердый раствор (Al,Cr) ₂ O ₃									Бадделеит (твердый раствор)				
	в исследуемых точках*													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<i>Огнеупор М11</i>														
Al ₂ O ₃	56,3*	70,0	74,1	75,2	72,5	72,0	80,1	69,1	65,7	0,3	0,3	0,5	0,2	0,1
	72,5	75,9	79,7	78,7										
Cr ₂ O ₃	43,2	29,4	25,2	24,4	27,2	27,8	19,5	30,3	34,1	0,7	0,6	0,9	0,9	0,6
	27,0	23,4	20,0	21,0										
ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	96,9	96,0	95,0	96,4	97,0
<i>Огнеупор М13</i>														
Al ₂ O ₃	55,3	55,8	47,0	54,9	58,5	57,2	59,4	58,4	60,1	—	—	—	—	—
Cr ₂ O ₃	44,2	43,7	52,3	44,5	41,1	42,4	40,2	41,2	39,7	2,0	2,7	1,7	2,0	2,1
ZrO ₂	0,1	—	0,4	—	0,1	0,1	0,2	0,2	—	93,9	92,6	96,0	96,0	97,0

* В точках 1–4 огнеупора М11 в числителе указано содержание компонента в центре зерна, в знаменателе — содержание компонента на периферии зерна.

Al₂O₃ 11,9, MgO 3,2, FeO 0,35, Na₂O 0,87. Для сравнения коррозионным испытаниям подвергали плавлено-литые огнеупоры: бадделеитокорундовый ER 1711 (Франция) — аналог отечественного огнеупора Бк-41, применяемого в промышленных печах при плавке минеральной ваты, а также хромалюмоцирконный огнеупор ХЦ-45 и высокохромистый ХМГ-3. Также испытывали образцы керамического хромоксидного огнеупора С 1215 (SEPR, Франция), являющегося наиболее коррозионно-устойчивым материалом к действию агрессивных минеральных расплавов при высоких температурах. Коррозионная стойкость исследованных огнеупоров приведена ниже:

Материал.....	M11	M12	M13	M14
Скорость коррозии образца в минераловатном расплаве, мм/сут.....	2,5	0,75	0,70	0,70
Материал.....	С 1215	ХМГ-3	ХЦ-45	ER 1711
Скорость коррозии образца в минераловатном расплаве, мм/сут.....	0,50	0,65	1,65	Разрушился

Проведенные исследования показали, что плавлено-литые хромкорундовые огнеупоры, полученные из шихт на основе бадделеитокорундового лома и 40–60 % оксида хрома, характеризуются повышенной коррозионной стойкостью в минераловатном расплаве по сравнению с плавлено-литыми бадделеитокорундовыми и хромалюмоцирконными огнеупорами промышленных марок ER 1711 и ХЦ-45. Уступая по коррозионной стойкости огнеупорам С 1215 (оксиду хрома) и ХМГ-3, они тем не менее могут быть альтернативой им при использовании в печах минераловатного производства.

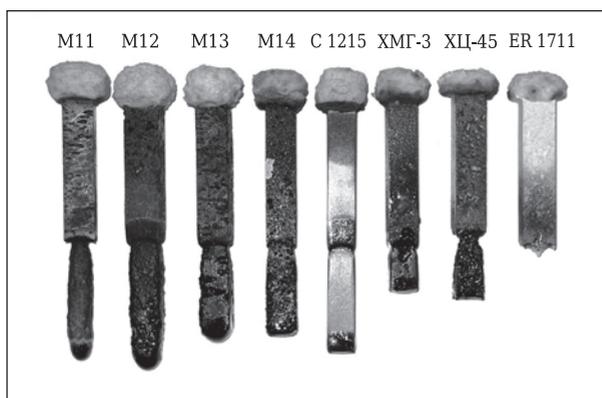


Рис. 4. Образцы огнеупоров после коррозионных испытаний при 1450 °С в течение 24 ч в минераловатном расплаве

Библиографический список

1. **Соколов, В. А.** Плавлено-литые хромосодержащие огнеупоры — наиболее перспективные материалы для варки высокоагрессивных расплавов / В. А. Соколов // Сб. науч. тр. ОАО «УкрНИИО им. А. С. Бережного». — Харьков : Каравелла, 2010. № 110. — С. 238–244.
2. **Соколов, В. А.** Получение плавлено-литых хромшпинелидных огнеупоров при использовании баковорова лома / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, С. С. Киров // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 160.
3. **Соколов, В. А.** Синтез и свойства плавленных высокоглиноземистых материалов в системе Al₂O₃ – Me_xO_y (Me = Na, Ca, Mg, В) / В. А. Соколов // Тр. Междунар. науч.-практ. конференции «Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы». — М. : МИСиС, 2006. — С. 462–472. ■

Получено 04.02.13
© В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян,
С. С. Киров, 2013 г.