

УДК 666.762.2:669.186.3.043.1

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ ХРОМА И ЦИРКОНИЯ НА СВОЙСТВА НАБИВНЫХ МАСС ИЗ КВАРЦИТОВ БОБРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Проведены технологические исследования кварцитов Бобровского месторождения. Исследовано влияние оксидов хрома и циркония, отходов алюмохромового катализатора, боя бадделеитокорундовых изделий на спекание, формирование структуры и свойства набивных масс. Проведены лабораторные испытания на шлакоустойчивость.

Ключевые слова: кварцит, набивная масса, футеровка индукционных печей, огнеупоры, спекание, шлакоустойчивость.

Предыдущими исследованиями было установлено, что по минеральному составу Бобровские кварциты представляют собой практически чистые полнокристаллические цементные кварциты двух видов — светлые и темные [1, 2]. В практическом отношении обе разновидности равноценны и содержат 98,82 и 98,06 мас. % SiO_2 соответственно. На основе кварцитов Бобровского месторождения разработаны зерновые и вещественные составы набивных масс для футеровки индукционных печей черной и цветной металлургии.

Особенностью индукционных печей является небольшая толщина их футеровки. Однако чем меньше толщина стенки «тигла», тем короче срок его службы, снижается также надежность работы печи. Поэтому повышение химической и коррозионной стойкости футеровки индуктора — актуальная задача. Были проведены технологические исследования возможности повышения коррозионной стойкости футеровки из набивных индукционных масс на основе кварцитов Бобровского месторождения.

При изготовлении индукционной массы наиболее распространенной спекающей добавкой служит оксид бора (или борная кислота). Исследование влияния B_2O_3 на свойства масс из Бобровских кварцитов показало, что добавка в количестве 1,5–3,0 мас. % достаточна для формирования плотной и прочной структуры огнеупорного «тигла». Известно [3], что расплав на основе оксида бора не способствует перерождению кварцита из одной полиморфной модификации в другую, но эффективно спекает кварцитовые материалы.

Исходя из теоретических положений считают, что повышать коррозионную стойкость огнеупорного материала по отношению к шлаку (или

любому другому корродирующему фактору) можно [4]:

- повышая химическую (термодинамическую) прочность материала;
- увеличивая термостойкость материала (стойкость к перепадам температуры);
- уменьшая поверхность взаимодействия между материалом и расплавом (уменьшая объем и размер пор);
- изменяя краевой угол смачивания между материалом и расплавом.

В отношении кварцитовых масс и шлаковых расплавов черной металлургии наиболее эффективным промышленным способом повышения коррозионной стойкости является изменение термостойкости и смачиваемости материала шлаками. Это достигается введением в состав шихты в подчиненных количествах веществ, не снижающих огнеупорность и прочность материала, но улучшающих другие его характеристики.

Из известных в настоящее время материалов, не смачиваемых расплавами на основе железа, наиболее массовыми, а следовательно, дешевыми и доступными являются материалы на основе оксидов хрома и циркония.

По величине энергии Гиббса Cr_2O_3 и ZrO_2 термодинамически стабильны [5], теплота образования этих оксидов составляет 1141,32 и 1101,30 кДж/моль соответственно. Это намного больше аналогичной величины у FeO и MnO (265,02 и 385,35 кДж/моль соответственно) — основных компонентов окисления стали при высоких температурах. Трехвалентные оксиды железа и марганца также имеют меньшие значения теплоты образования (822,71 и 958,36 кДж/моль соответственно), чем Cr_2O_3 и ZrO_2 .

Оксид хрома с SiO_2 не образует химических соединений или твердых растворов. В бинарной системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ имеется обширная область двух несмешивающихся расплавов при температуре выше 2200°C [6], которая сохраняется при введении других компонентов. Диоксид циркония образует с SiO_2 химическое соединение ZrSiO_4 , образование эвтектического расплава в псевдобинарной системе $\text{ZrSiO}_4\text{--SiO}_2$ возможно при температуре примерно 1650°C [6], выше которой циркон ZrSiO_4 вновь разлагается на ZrO_2 и SiO_2 . С учетом изложенного Cr_2O_3 более предпочтителен в качестве оксида, сохраняющего стабильные свойства до более высоких температур [4]. С физико-химических позиций оксид хрома также является устойчивым соединением, так как с полуторными оксидами железа, марганца, алюминия образуются твердые растворы, синтез которых протекает быстро, поскольку ионные радиусы хрома (III), алюминия (III) и марганца (III) соответствуют первому правилу Гольдшмита, т. е. они различаются между собой не более чем на 10–15 % [7, 8]. Значительная область ликвации в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ и низкая растворимость оксида хрома в SiO_2 в высококремнеземистом расплаве обуславливают ограниченное проникновение расплава в изделие и повышенную коррозионную устойчивость системы.

МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ

Используемые материалы. В ходе работы были использованы: кварциты Бобровского месторождения фракций 3–1, 1–0 и $<0,063$ мм (ТУ 1528-004-94779610–2009); отходы алюмохромового катализатора очистки газа от серы ИП-21; бой баддеилитокорундовых изделий, 25,0 мас. % ZrO_2 ; оксид циркония технический (ТУ 6-09-27-180–88); оксид хрома (III) технический (ГОСТ 2912); борная кислота техническая марки Б (ГОСТ 18704); лигносульфонат технический (ТУ 2455-028-00279580–2004).

Методы исследования. Кажущуюся плотность и открытую пористость огнеупорных изделий определяли по ГОСТ 2409. Определение предела прочности при сжатии проводили по ГОСТ 4071.1, шлакоустойчивости — по DIN 51069, ч. 2 (тигельный метод).

Подготовка масс и изготовление образцов. Массы готовили в лабораторном планетарном смесителе. Образцы в виде цилиндров диаметром и высотой 50 мм и образцы-«тигли» высотой и диаметром 55 мм с отверстием глубиной и диаметром 25 мм изготавливали методом одностороннего полусухого прессования на лабораторном гидравлическом прессе под давлением 45 МПа, что соответствует условиям набивки пневматической трамбовкой. Образцы для определения предела прочности при сжатии обжигали в лабораторной электрической печи с хромитлантановыми нагревателями при 1600°C . В образцы-«тигли» помещали одинаковое количество металлургического шлака и нагревали при 1600°C .

Исследуемые составы. За базовый состав кварцевой тигельной набивной массы на основе кварцита Бобровского месторождения принят рекомендованный к применению ранее. Зерновой состав шихты представлен ниже:

Фракция, мм	3–1	1,0–0,5	0,5–0,088	$<0,088$
Содержание, мас. % . . .	30	20	25	25

В шихту добавлено 1,5 мас. % борной кислоты и 4 мас. % временной связки (ЛСТ). В ходе работы в базовый состав массы вводили добавки, повышающие коррозионную стойкость. Составы исследованных масс представлены в табл. 1.

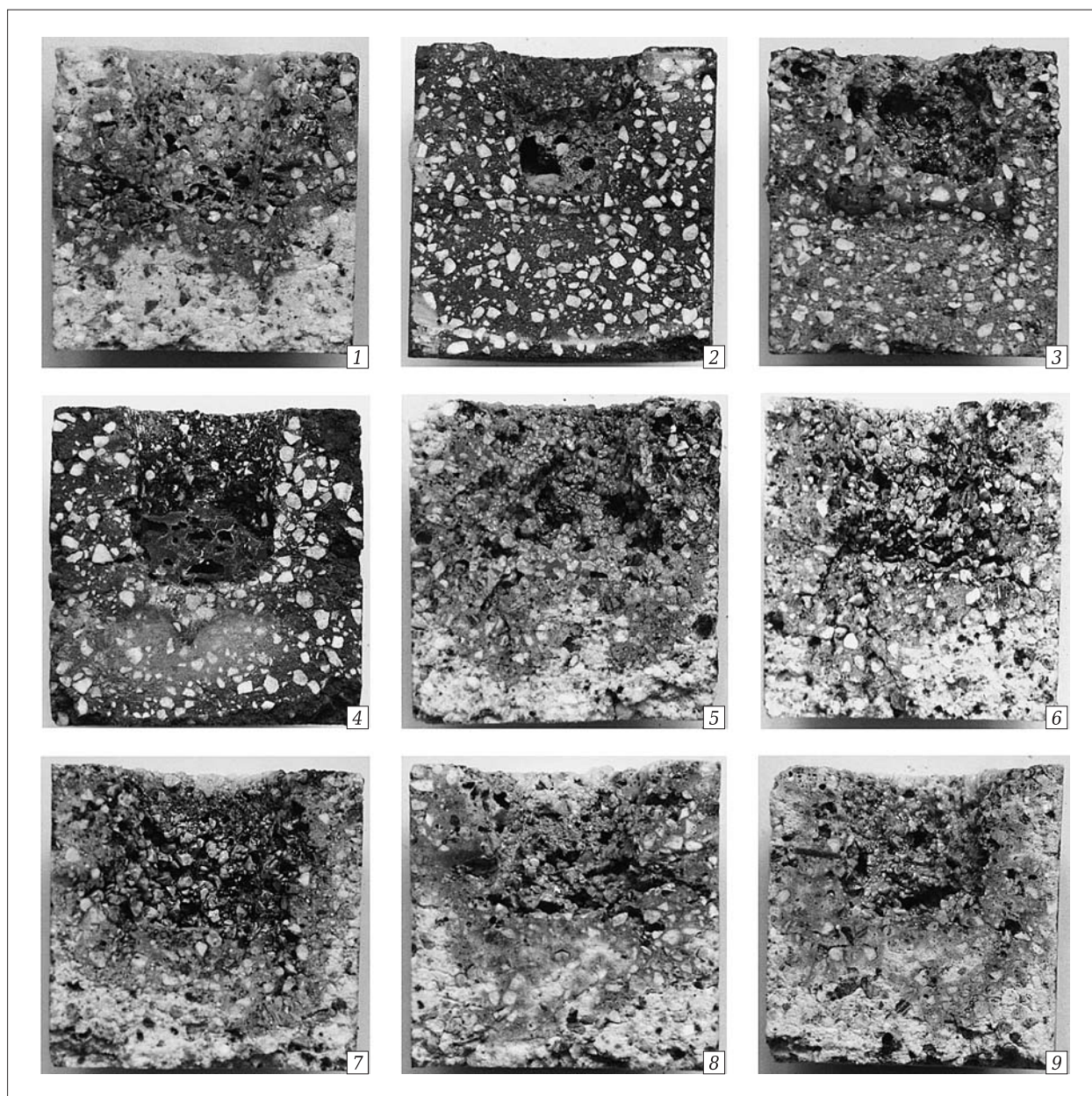
РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

Физико-химические свойства образцов после термообработки представлены в табл. 2. Действие опробованных добавок проявляется по-разному. Так, влияние практически всех добавок на величину открытой пористости практически одинаково.

Таблица 1. Составы исследованных масс (1–9)*

Фракция шихты, мм	Содержание компонента в шихте исследуемой массы								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
3–1	Кв	Кв	Кв	Кв	Кв	Кв	Кв	Кв	Кв
1,0–0,5	Кв	Кв	Кв	Кв	Кв	Кв	Кв+Бк 10 %	Кв	Кв
0,5–0,088	Кв	Кв	Кв	Кв	Кв + Бк 5 %	Кв + Бк 10 %	Кв	Кв	Кв
$<0,088$	Кв	Кв + Х 5 %	Кв + Хк 5 %	Кв + Х 10 %	Кв	Кв	Кв	Кв + Ц 5 %	Кв + Ц 10 %

* Кв — кварцит Бобровского месторождения; Х — оксид хрома технический; Хк — отходы алюмохромового катализатора; Бк — бой баддеилитокорундовых изделий; Ц — оксид циркония технический.



Образцы 1–9 исследуемых масс (указаны на тиглях) после испытания на шлакоустойчивость

во. Масса 1 контрольного состава после обжига при 1600 °С имела открытую пористость 26 %, остальные массы, кроме двух, имели такую же величину открытой пористости. Несколько меньшей открытой пористостью (23 %) характеризовались массы 2 и 4, которые содержали в качестве добавки технический оксид хрома (III).

Введение в состав шихты масс 2 и 4 оксида хрома в количестве 5 и 10 мас. % соответственно способствовало повышению кажущейся плотности образцов до 2,07 и 2,1 г/см³ (см. табл. 2). Следует отметить, что есть составы большей плотности, например состав 6, но эта плотность достигнута не за счет уплотнения шихты, а вследствие большей плотности вводимой добавки — боя бад-

Таблица 2. Показатели физико-химических свойств исследованных образцов массы

Масса (см. табл. 1)	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа
1	13	26	1,96	10
2	11	23	2,07	16
3	14	26	1,96	13
4	11	23	2,1	16
5	13	26	2,01	12
6	13	25	2,11	17
7	13	26	2,03	9
8	13	26	2,0	12
9	12	25	2,08	10

Таблица 3. Результаты определения шлакоустойчивости

Масса	Площадь, см ²		Характер разъедания
	пропитки	разъедания	
1	12,4	4,7	Глубокая пропитка образца (10–15 мм) с частичным растворением матрицы на глубину 5–7 мм. Крупные зерна оплавлены и частично вымыты из структуры образца. Структура образца после испытания разрыхленная с усадочными трещинами
2	0	0	Пропитки образца нет, на внутренней поверхности «тигля» имеется тонкий переходный оплавленный слой. Весь шлак остался в «тигле». Частичное разъедание поверхности «тигля» (до 1 мм) на границе шлак – огнеупор – воздух (в зоне кипения шлака). Нижняя часть «тигля» не изменена. Структура образца равномерная, плотная, практически не измененная
3	10,6	9,2	Глубокая пропитка образца по всей контактной площади (10–15 мм), а также разъедание рабочей поверхности «тигля» на большую глубину (5–8 мм) как по матрице, так и по зернам. Произошло выплавление крупных зерен из структуры образцов, их стекание ко дну «тигля». Пропитанный слой пористый, с признаками кипения расплава. Неизмененная зона равномерная, плотная, с отдельными микротрещинами
4	0,3	0,4	Пропитки образца нет, на внутренней поверхности «тигля» имеется тонкий (до 0,1 мм) переходный оплавленный слой, не полностью покрывающий поверхность «тигля». Практически весь шлак остался в «тигле». Разъедание поверхности «тигля» до 1–3 мм по матрице наблюдается на трехфазной границе шлак – огнеупор – воздух в зоне кипения шлака. Структура образца равномерная, плотная, после плавки шлака практически не изменилась. Заметного перерождения зерен кварцита не наблюдается
5	10,4	3,4	Пропитка образца практически на всю глубину «тигля» (до 25 мм) по всей контактной поверхности со шлаком. Произошло разъедание стенок «тигля» по всей контактной поверхности по матрице образца. Крупные зерна на поверхности «тигля» частично вымыты из структуры. В зоне пропитки структура образца рыхлая, микротрещиноватая
6	9,7	4,2	Пропитка образца практически на всю глубину «тигля» (до 15 мм) по всей контактной поверхности со шлаком. Произошло разъедание стенок «тигля» на уровне плавления шлака по матрице образца на глубину 5–7 мм. Крупные зерна на поверхности «тигля» частично вымыты из структуры. В зоне пропитки структура образца рыхлая, микротрещиноватая
7	10,2	4,3	Пропитка образца на глубину до 10 мм по всей контактной поверхности со шлаком. Произошло разъедание стенок «тигля» на уровне плавления шлака как по матрице образца, так и по зернистой части на глубину до 5 мм. Крупные зерна на поверхности «тигля» частично вымыты из структуры и оплавлены. В зоне пропитки структура образца рыхлая, микротрещиноватая
8	9,1	2,4	Пропитка образца по всей контактной площади на глубину до 15 мм, а также разъедание рабочей поверхности «тигля» на уровне кипения шлака на глубину 4–7 мм как по матрице, так и частично по зернам. В зоне пропитки образец плотный, трещин нет, пропитка произошла по матрице
9	8,5	2,3	Пропитка образца по всей контактной площади «тигля» на глубину 8–12 мм, а также разъедание рабочей поверхности «тигля» на уровне кипения шлака на глубину 3–5 мм как по матрице, так и частично по зернам. Наиболее измененный слой на поверхности «тигля» пористый, со следами кипения расплава. Пропитанная зона плотная, прочная, трещин нет

делитокорундовых изделий, так как его плотность заметно выше плотности оксида хрома из-за присутствия в нем диоксида циркония, плотность которого 6,0 г/см³.

Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ образцов масс 2 и 4 (см. табл. 2) 16 МПа, что заметно выше, чем $\sigma_{сж}$ массы 1 (10 МПа). Только образец из массы 6 имеет предел прочности 17 МПа, т.е. примерно такой же величины, что и составы с использованием оксида хрома. Предел прочности при сжатии характеризует структуру материала по-

сле обжига и отражает характер связи между зернами шихты. Это особенно заметно проявилось в образцах 6 и 7, которые содержат одинаковую добавку боя баддеилитокорундовых изделий 10 мас. %, но разной дисперсности. В массу 6 добавка введена фракцией 0,5–0,088 мм, а в массу 7 — 0,5–1,0 мм, т.е. более крупной. Предел прочности образцов из масс 6 и 7 составляет 17 и 9 МПа соответственно. Это доказывает, что все добавки, как это и рекомендуется в технической нормативной документации, необходимо вводить

в виде зерен не крупнее 60 мкм. Технический оксид хрома (III), использованный в данной работе, является высокодисперсным материалом, размер зерен которого составляет в основном менее 2 мкм. Введение технического диоксида циркония (массы 8 и 9) и хромсодержащих отходов катализаторов (масса 3) не оказало заметного влияния на повышение предела прочности при сжатии, $\sigma_{сж}$ образцов из этих масс находится на уровне показателя контрольной массы. Результаты исследований шлакоустойчивости представлены на рисунке и в табл. 3.

Результаты петрографических исследований показывают, что наиболее устойчивыми к расплавленному шлаку являются образцы из масс 2 и 4, которые после испытания не пропитаны и не разъедены шлаком (см. табл. 3), в то время как контрольный образец 1 имел в аналогичных условиях площадь пропитки $12,4 \text{ см}^2$ и разъедания $4,7 \text{ см}^2$. С этими показателями связана глубина пропитки «тиглей» шлаком; у контрольного образца 1 она 10–15 мм с растворением материала на глубину 5–7 мм, в то время как образцы из масс 2 и 4 имели поверхностный оплавленный слой толщиной не более 1 мм. Отсутствие пропитки шлаком положительно отразилось на структуре материала «тигля»; за зоной оплавления (толщина ~1 мм) она осталась без изменения и сохранила все показатели на уровне исходной.

Остальные массы в контакте со шлаком показали примерно одинаковые результаты. Наблюдается растворение в шлаке сначала дисперсной части шихты, а затем крупной фракции кварцита, причем глубина растворения колеблется от 4–7 (у массы 8) до 8–12 мм (у массы 9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью повышения коррозионной устойчивости кварцитов масс для футеровки индукционных печей против воздействия шлаков проведено легирование шихт оксидами хрома, циркония и вторичными материалами, содержащими эти оксиды.

Наиболее оптимальной добавкой из рассмотренных является диоксид хрома (III). Оптимальной концентрацией в шихте следует считать 3–5 % (масса 2) при следующем содержании компонентов, мас. %: кварцит фракции 3–1 мм 30, 1,0–0,5 20, 0,5–0,088 мм 25, < 0,088 мм 20, оксида хрома 3–5. Дальнейшее увеличение концентрации оксида хрома в шихте заметного улучшения физико-химических свойств и повышения шлакоустойчивости не обеспечивает (см. табл. 2).

Введение оксида хрома в кварцевую шихту способствует повышению прочности. Так, $\sigma_{сж}$ об-

разца контрольной массы 1 равна 10 МПа, массы с добавкой 5 % Cr_2O_3 — 16 МПа, что, несомненно, способствует изменению состава связки (стеклофазы в материале) в образцах, прочностные свойства которых при охлаждении изделий не снижаются, а наоборот — возрастают.

Открытая пористость образцов всех исследованных масс примерно одинаковая (23–26 %), что свидетельствует о близости их структур. Подобное отмечалось ранее другими исследователями и связано с полиморфизмом кварцита, разрыхление зерен которого выравнивает величину открытой пористости всех масс.

Добавку оксида хрома целесообразно вводить с тонкозернистой составляющей (<0,088 мм), так как эта фракция кварцита имеет наибольшую скорость растворения в шлаке; добавку следует тщательно перемешивать (распределять) как по объему дисперсной части, так и по всей шихте в целом.

Укрупнение добавки, как это показано на образцах масс 6 и 7, нецелесообразно, так как при этом снижается предел прочности при сжатии и увеличивается скорость взаимодействия материала со шлаком.

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Индукционные массы из кварцитов Бобровского месторождения / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, И. С. Алямовская [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 4. — С. 20–23.
2. **Кащеев, И. Д.** Кварциты Бобровского месторождения / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, И. С. Алямовская [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 5. — С. 11–14.
3. **Кайнарский, И. С.** Динас / И. С. Кайнарский. — М.: Металлургия, 1961. — 470 с.
4. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев. — М.: Металлургия, 1996. — 608 с.
5. Физико-химические свойства оксидов: справочник / под ред. Г. В. Самсонова. — М.: Металлургия, 1978. — 472 с.
6. **Торопов, Н. А.** Диаграммы состояния силикатных систем. Двойные системы: справочник / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин [и др.] / М.—Л.: Наука, 1965. — 546 с.
7. **Рябухин, А. И.** Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений / А. И. Рябухин, В. Г. Савельев. — М.: ИНФА-М, 2004. — 304 с.
8. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М.: Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с. ■

Получено 28.01.13

© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, 2013 г.