

Д. т. н. **В. А. Соколов**¹ (✉), к. т. н. **М. Д. Гаспарян**², к. т. н. **С. В. Махов**¹

¹ ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет (МИСиС)», Москва, Россия

² ООО «ЦИТ «СПЕЦКЕРОКОМ», г. Подольск Московской обл., Россия

УДК 666.762.4.017:620.193

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ОГНЕУПОРОВ В РАСПЛАВАХ БЕСЩЕЛОЧНОГО БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА Е

Приведены сведения по хромосодержащим огнеупорам, применяемым при варке бесщелочного алюмоборосиликатного стекла Е. Показано, что разработанный плавнелитой хромшпинелидный огнеупор ХПЛ-85, содержащий 80 % Cr₂O₃, по коррозионной стойкости в расплаве стекла Е находится на одном уровне с промышленными хромоксидными огнеупорами.

Ключевые слова: хромосодержащие огнеупоры, плавнелитой хромшпинелидный огнеупор ХПЛ-85, боросиликатное стекло Е, коррозионная стойкость, стекловаренная печь.

Основой производства наиболее распространенных стеклопластиков общего назначения является получение бесщелочных алюмоборосиликатных расплавов (стекло Е). Такие стеклопластики, обладающие высокими прочностью и электрической стойкостью, применяются для изготовления конструкционных, теплоизоляционных и электроизоляционных материалов, используемых в различных областях техники. Расплавы стекла Е при температуре варки до 1570 °С характеризуются исключительно высоким коррозионным воздействием на футеровку плавильных печей с разрушением в короткий срок практически всех типов выпускаемых промышленностью огнеупоров. Единственными материалами, обеспечивающими необходимую кампанию стекловаренных печей на предприятиях стекловолокна, являются хромоксидные и хромосодержащие огнеупоры. Высокие огнеупорность и химическая инертность оксида хрома обусловили создание керамических хромосодержащих (30–85 % Cr₂O₃) и хромоксидных огнеупоров (>90 % Cr₂O₃), характеризующихся чрезвычайно высокой коррозионной стойкостью при повышенных температурах в минеральных расплавах (стекловолокно, минеральная вата, базальтовое волокно и др.). Отсутствие в России специализированного производства таких огнеупоров ведет к зависимости отечественных предприятий от зарубежных поставок хромоксидных огнеупоров, стоимость которых превышает 30 тыс. евро за 1 т.

Основными производителями и поставщиками хромосодержащих огнеупоров на российский рынок являются SEPR Group, Франция [1], RHI, Германия [2], ПАО «УкрНИИО им. А. С. Бережного», Украина [3]. В России отдельные партии хромосодержащих огнеупоров зернистого строения выпускает опытное производство ЗАО «НТЦ «Бакор» [4]. Типичные составы промышленных марок керамических хромосодержащих и хромоксидных огнеупоров представлены в табл. 1. Среди зарубежных огнеупоров, указанных в табл. 1, наиболее коррозионно-стойкими являются хромоксидные для футеровки контактных со стекломассой зон стекловаренной печи. Широкому применению хромоксидных огнеупоров в стекловаренных печах препятствует не только их высо-

Таблица 1. Состав керамических хромосодержащих огнеупоров зарубежных производителей

Огнеупор	Химический состав, %					
	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Другие оксиды
<i>SEPR Group [1]</i>						
C1215	94,2	–	3,8	–	–	2,0
C1215Z	91,2	3,5	3,8	–	–	1,5
C1221	94,2	–	3,8	–	–	2,0
CRXZ	91,2	3,5	3,8	–	–	1,5
CR100	95,7	–	3,8	–	–	0,5
RECHROME	90,0	–	3,5	1,0	3,0	2,5
<i>RHI [2]</i>						
SUPRAL RK70	72,5	6,0	–	13,5	5,0	–
SUPRAL RK50	53,0	6,4	–	34,0	1,8	–
<i>ПАО «УкрНИИО им. А. С. Бережного» [3]</i>						
ХСУ	≥92,0	–	–	–	–	–
ХСС	≥92,0	–	–	–	–	–
ХСФС	≥85,0	6,5–7,5	–	–	–	–

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

кая стоимость, но и достаточно сложная технология со специфическими методами формования (изостатическое прессование или шликерное литье), высокие температуры и строго контролируемая атмосфера при спекании [5].

Альтернативой керамическим хромоксидным огнеупорам являются плавнелитые хромосодержащие материалы, которые в промышленных масштабах производят ведущие зарубежные компании SEPR Group и RHI (табл. 2). Разработанные в СССР плавнелитые хромосодержащие огнеупоры ХАЦ-30 и ХЦ-45 (см. табл. 2) выпускались в 1980–1990 гг. на Щербинском заводе электроплавляемых огнеупоров. Использование 107 т огнеупора ХЦ-45 на трех печах ступинского завода «Стеклопластик» при температуре варки 1570 °С обеспечило продление кампании печей в 2–3 раза и получение значительного экономического эффекта [7].

Хотя огнеупор ХЦ-45 успешно прошел промышленные испытания, тем не менее по коррозионной стойкости он уступал хромоксидным огнеупорам марок ХСУ и С1215. Дальнейшие исследования проводили с целью как повышения коррозионной стойкости огнеупоров в расплаве стекла Е по сравнению с огнеупором ХЦ-45, так и снижения в нем дорогостоящего компонента — диоксида циркония. В результате проведенных исследований плавных материалов системы Cr₂O₃ – MgO – SiO₂ для варки агрессивных расплавов был рекомендован плавнелитой хромшпинелидный материал ХПЛ-85 с повышенным содержанием Cr₂O₃ (до 80,0 %, см. табл. 2).

Структура этого огнеупора представлена кристаллической частью, состоящей из 65 об. % эсколаита и 15 об. % шпинели, а также стеклофазой в количестве до 20 об. %. Высокую коррозионную стойкость огнеупору обеспечивают в первую очередь эсколаит (Cr₂O₃), а также алюмохромомagneзиальная шпинель с повышенным содержанием Cr₂O₃. Наличие достаточно высокого количества стеклофазы способствует повышению жидкотекучести расплава, хорошему заполнению литейных форм и снижению трещиноватости огнеупорных изделий. Одновременно следует отметить, что стеклофаза, обычно являющаяся наименее стойким структурным компонентом, в данном огнеупоре вследствие высокой степени ситаллизации игольчатыми кристаллами Cr₂O₃ обладает повышенной вязкостью и ту-

Таблица 2. Состав плавнелитых хромосодержащих огнеупоров разных производителей

Огнеупор	Химический состав, %					
	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	другие оксиды
<i>SEPR Group [1]</i>						
ER 2161	27,0	27,0	14,5	28,0	1,1	2,6
<i>RHI [2]</i>						
MONOFRAX K3	28,0	–	2,0	58,0	–	MgO 6,0, FeO 6,0
MONOFRAX E	75,0	–	2,0	8,5	<0,2	MgO 8,5, FeO 6,0
<i>Щербинский завод электроплавляемых огнеупоров [3]</i>						
ХАЦ-30	30,0	26,0	13,0	30,0	1,2	–
ХЦ-45	45,0	32,5	16,0	5,0	1,5	–
ХПЛ-85	80,3	0,9	11,2	4,0	1,2	MgO 2,1
ХМГ-5	83,2	1,1	6,6	3,8	0,4	MgO 4,2

гоплавкостью, что улучшает эксплуатационные характеристики огнеупора.

Коррозионные испытания огнеупора ХПЛ-85 проводили в статических условиях в расплаве стекла Е (состав, %: SiO₂ 54,0, B₂O₃ 9,0, Al₂O₃ 15,0, CaO 17,0, MgO 5,0) на образцах размерами 10×10×100 мм при 1450 и 1500 °С в течение 24 ч. Степень коррозии огнеупоров определяли по изменению линейных размеров образцов на уровне стекломассы. Для сравнительной оценки в каждом опыте испытывали также эталонные образцы огнеупоров: промышленных хромоксидных (С1215 и ХСУ), бадделеитокорундовых (Бк-33 и ER 1681), цирконового ZS-1300, а также опытных — плавнелитого высокоциркониевого П-147 и высокохромистого ХМГ (табл. 3). Результаты коррозионных испытаний огнеупоров приведены в табл. 4, внешний вид образцов после испытаний показан на рисунке.

Испытания огнеупора ХПЛ-85 в расплаве стекла Е показали его равную коррозионную стойкость с керамическими хромоксидными огнеупорами ХСУ (ПАО «УкрНИИО им. А. С. Бережного») и С1215 (SEPR Group). При этом отмечена низкая коррозионная стойкость плавнелитых бадделеитокорундовых огнеупоров Бк-33 и ER 1681. Разработанный плавнелитой хромшпинелидный огнеупор ХПЛ-85 вследствие высокой коррозионной стойкости является наиболее перспективным для использования при варке бесщелочного алюмоборосиликатного стекла Е. Также необходимо отметить возможность его применения при производстве

Таблица 3. Химический состав и свойства цирконийсодержащих огнеупоров

Огнеупор	Химический состав, %					Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %
	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	другие оксиды*		
Бк-33	33,5	51,5	13,3	1,2	F+T+C 0,4	3,5	3,1
ER 1681	32,5	50,9	15,0	1,3	F+T+C 0,3	3,5	1,8
П-147	90,5	5,0	4,3	0,2	F+T+C 0,35	4,8	1,5
ZS-1300 (цирконовый)	65,6	–	32,5	–	F+T+C 1,2	4,3	4,5

* Соответственно Fe₂O₃, TiO₂ и CaO.

Таблица 4. Коррозионная стойкость образцов огнеупорных материалов в расплаве стекла Е

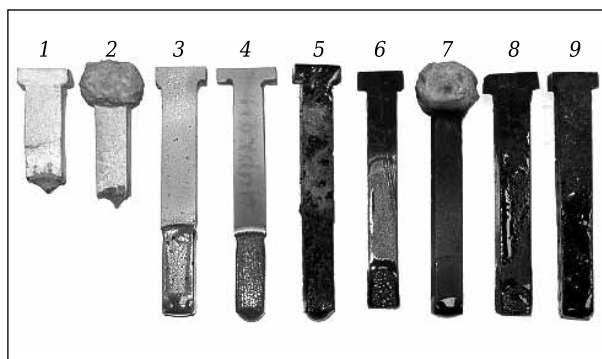
Огнеупор	Скорость коррозии в расплаве стекла Е, мм/сут, при температуре, °С	
	1450	1500
Бк-33	Разрушился	
ER 1681	»	
П-147	0,60	0,75
Цирконовый ZS-1300	0,75	1,60
ХЦ-45	0,25	0,45
ХСУ	0,10	0,10
Хромоксидный С1215	0,10	0,10
ХМГ	0,15	0,15
ХПЛ-85	0,10	0,10

минеральной ваты и базальтового волокна, характеризующихся высокоагрессивными расплавами.

Разработана технологическая и конструкторская документация для опытно-промышленного

Библиографический список

1. Проспект SEPR Group «Bonded Refractories for Glass Furnaces». — 104 p.
2. Проспект компании RHI «Огнеупорные материалы для стекольной промышленности». — 34 с.
3. **Примаченко, В. В.** Коррозионно-стойкие огнеупоры для печей производства стекловолкна и базальтового волокна : тезисы Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (29–30 марта 2012 г., Москва) / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, П. П. Криворучко [и др.] // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 71, 72.
4. Научно-технический центр «Бакор». Огнеупоры специальные. Огнеупорные материалы. — 47 с.



Образцы огнеупоров после коррозионных испытаний в расплаве стекла Е при 1500 °С в течение 24 ч: Бк-33 (1); ER 1681 (2); П-147 (3); цирконовый (4); ХЦ-45 (5); ХСУ (6); С1215 (7); ХМГ (8); ХПЛ-85 (9)

получения хромосодержащего огнеупора ХПЛ-85, которая может послужить основой для создания отечественного производства плавнелитых высококоррозионно-стойких материалов.

5. **Кайнарский, И. С.** Свойства хромокисных огнеупоров // И. С. Кайнарский, Э. В. Десярева // Огнеупоры. — 1977. — № 3. — С. 36–41.
6. Проспект SEPR Group «Refractory Products for glass Furnaces. Fused Cast Refractories». — 64 p.
7. **Попов, О. Н.** Плавнелитые хромалюмоцирконовые огнеупоры для стекловаренных печей / О. Н. Попов, В. А. Соколов, В. П. Фролова // Огнеупоры. — 1989. — № 2. — С. 43–48. ■

Получено 07.12.15
© В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян,
С. В. Махов, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

June 26 – 30, 2016	Toronto Marriott Downtown Eaton Centre Hotel Toronto, Ontario Canada
9 th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites – HTCMC 9	Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development – GFMAT 2016

HTCMC 9 — 9-я международная конференция по высокотемпературной керамике и композитам

26–30 июня 2016 г.
г. Торонто, Канада

Темы:

- Моделирование и конструирование новых материалов и процессов
- Проектирование и разработка современных керамических волокон в композитах: симпозиум в честь профессора R. Naslain
- Инновационный дизайн, передовые обработки и технологии производства
- Материалы для экстремальных условий: сверхвысокотемпературная керамика и наноламинированные тройные карбиды и нитриды (MAX-фазы)
- Полимерные производные керамики и композитов
- Расширенные тепловые и экологические барьерные покрытия: обработка, свойства и применение
- Термомеханическое поведение и производительность композитов
- Керамическая интеграция и добавки в технологии производства
- Компонент тестирования и оценка композитов
- Энергетика в аэрокосмической промышленности: проблемы и возможности

www.ceramics.org