

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

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСИС», Москва, Россия

<sup>2</sup> ООО «ЦИТ «СПЕЦКЕРОКОМ», г. Подольск Московской обл., Россия

УДК 666.76.017:666.11-404

## КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ОГНЕУПОРОВ В РАСПЛАВЕ СВИНЦОВОНИОБИЕВОГО СТЕКЛА

Показано, что хромсодержащие огнеупоры с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  более 80 % являются наиболее коррозионно-устойчивыми в расплаве свинцовониобиевого стекла при 1440 °С. Наряду с высокой коррозионной стойкостью плавнелитые высокохромистые огнеупоры способны обеспечивать заданные электрофизические свойства стекла, полученного при контакте с хромистым огнеупором. Приведенные данные свидетельствуют о возможности замены платинового плавильного оборудования при получении свинцовониобиевого стекла и использовании малогабаритной ванной стекловаренной печи с футеровкой из плавнелитых высокохромистых огнеупоров.

**Ключевые слова:** свинцовониобиевое стекло, ситаллы, платиновый тигель, коррозионная стойкость, хромсодержащие огнеупоры, стекловаренная печь.

Создание новых серий высоковольтных конденсаторов с улучшенными электрическими параметрами связано с разработкой диэлектриков на основе ситаллов, обладающих сочетанием высокой диэлектрической проницаемости и электрической прочности. К таким материалам относятся сиконды — сложные кристаллизующиеся свинцовониобиевые стекла с расчетной формулой  $(60-75) \text{ мол. \% } (\text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr})(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6 + (25-40) \text{ мол. \% }$  стеклообразующих оксидов с использованием в качестве стеклообразователя  $\text{SiO}_2$  [1]. Технология получения сикондовых материалов основана на периодическом процессе с использованием в связи с высокой агрессивностью расплавов большого количества платиновой посуды (тиглей). Отсутствие огнеупорных материалов, способных противостоять свинцовониобиевым расплавам, является основным препятствием для создания ванн печей непрерывного действия. Поэтому разработка огнеупорного материала, устойчивого к агрессивному действию сикондовых расплавов, не только будет способствовать расширению производства конденсаторных ситаллов, но и позволит экономить значительное количество платины.

Принято считать, что наиболее коррозионно-стойкими материалами в агрессивных минеральных расплавах являются огнеупоры с высоким содержанием оксида хрома. Учитывая

высокую агрессивность свинцовониобиевых расплавов при температуре варки стекла 1440 °С, для коррозионных испытаний были синтезированы плавнелитые высокохромистые огнеупоры системы  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$ , ограниченной содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (60–93 %),  $\text{MgO}$  (5–38 %) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2–10 %). Для улучшения технологичности и повышения плотности изделий в состав огнеупоров вводили оксиды кремния, натрия и циркония, формирующие в их структуре 3–8 % стеклофазы [2]. Показано, что наиболее технологичными являются составы с массовым отношением  $M = (\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{MgO} > 18$  (табл. 1).

Сравнительные коррозионные испытания плавнелитых огнеупоров наиболее технологичных составов, содержащих более 80 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , показали, что они по стойкости в расплаве ситаллизированного свинцовониобиевого стекла СНМ-1000 превосходят огнеупоры промышленных марок (цирконового ZS-1300 и бадделеитокорундового ER 1711) более чем в 10 раз, окисиднооловянного в 4–6 раз и не уступает хромоксидному ХСУ (табл. 2, см. рис. 1). Высокая коррозионная стойкость опытных образцов высокохромистых огнеупоров объясняется их структурным составом. Все образцы трехфазные и состоят из шпинели  $\text{Mg}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ , эсколаита  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и стеклофазы. Количественный минеральный состав огнеупора Х-95, об. %: шпинель (с включениями  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 45, эсколаит (самостоятельные образования) 45, стеклофаза (с 1–2 % кристаллов бадделеита) 7 (рис. 2, а). Образец огнеупора Х-100 также представлен тремя основными фазами: шпинелью и эсколаитом примерно в равном соотношении, а также стеклом (до 10 об. %), которое местами раскристаллизовано до образования мельчайших дендритных зерен



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

Таблица 1. Состав плавнелитых высокохромистых огнеупоров

Огнеупор	Химический состав, мас. %						$M = (Cr_2O_3 + Al_2O_3) / MgO$
	$Cr_2O_3$	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Na_2O$	$ZrO_2, Fe_2O_3, TiO_2$	
X-95	80,8	4,7	9,7	2,7	0,4	1,7	19,3
X-98	84,2	4,6	2,0	6,7	0,4	2,1	18,7
X-99	83,5	4,6	3,1	6,5	0,5	1,8	18,8
X-100	81,5	4,3	5,4	6,9	0,6	1,3	20,2
X-101	84,9	4,8	3,2	5,1	0,5	1,5	18,4

Таблица 2. Коррозионная стойкость образцов огнеупорных материалов в расплаве стекла СНМ-1000

Огнеупор	Продолжительность испытаний, ч	Скорость коррозии $W$ в расплаве стекла при 1440 °С, мм/сут
Цирконовый ZS-1300 (SEPR Group)	6	Образец разрушился
Бадделеитокорундовый ER 1711 (SEPR Group)	6	То же
ХЦ-45 (Россия)	6	1,00
Оксиднооловянный (Россия)	6	2,10
Хромоксидный ХСУ (Украина)	24	0,70
Плавнелитой высокохромистый (опытные образцы):		
X-95	24	0,65
X-98	32	0,20
X-99	32	0,20
X-100	32	0,30
X-101	32	0,35

(рис. 2, б). В отличие от образца X-95, в котором в массе шпинели преобладают игольчатые образования оксида хрома, в огнеупоре X-100  $Cr_2O_3$  замещает достаточно большие объемы в кристаллах шпинели.

Коррозионные испытания показали, что опытные образцы высокохромистых огнеупоров, характеризующиеся сравнимыми показателями коррозионной стойкости в пределах 0,20–0,35 мм/сут (см. табл. 2), могут быть рекомендованы для варки свинцовообиевых сталей. В связи с высокой агрессивностью расплавов сикондовых стекол их промышленная

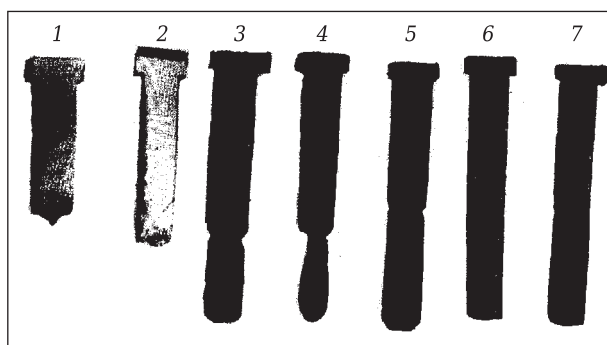


Рис. 1. Образцы огнеупоров после коррозионных испытаний в расплаве стекла СНМ-1000: 1 — ZS-1300; 2 — ER 1711; 3 — ХЦ-45; 4 — оксиднооловянный; 5 — ХСУ; 6 — X-99; 7 — X-100

варка осуществляется в платиновых тиглях. Поэтому отсутствие плавильных установок с футеровкой из огнеупорных материалов для варки сикондовых стекол обуславливает проведение только сравнительного анализа коррозионной стойкости из разработанных огнеупоров и прогнозируемого предполагаемого срока службы бассейна ванной печи непрерывного действия. В соответствии с результатами коррозионных испытаний в течение 24–32 ч при 1440 °С (см. табл. 2) к технологичным материалам с низкой скоростью коррозии  $W$  отнесены огнеупоры X-95 ( $W_{max} = 0,65$  мм/сут) и X-99 ( $W_{min} = 0,20$  мм/сут).

Толщина огнеупорной кладки варочного бассейна большинства стекловаренных печей составляет 250 мм. Рассчитано, что при эксплуатации ванной печи в течение 300 сут при варке сикондовых стекол огнеупорная кладка варочного бассейна, выполненная из материала X-95, будет разъедена на толщину 195 мм (остаточная толщина бруса 55 мм), а толщина разъедания материала X-99 составит 60 мм при остаточной толщине бруса, равной 190 мм. Остаточную толщину бруса, равную 20 мм, принято, по данным

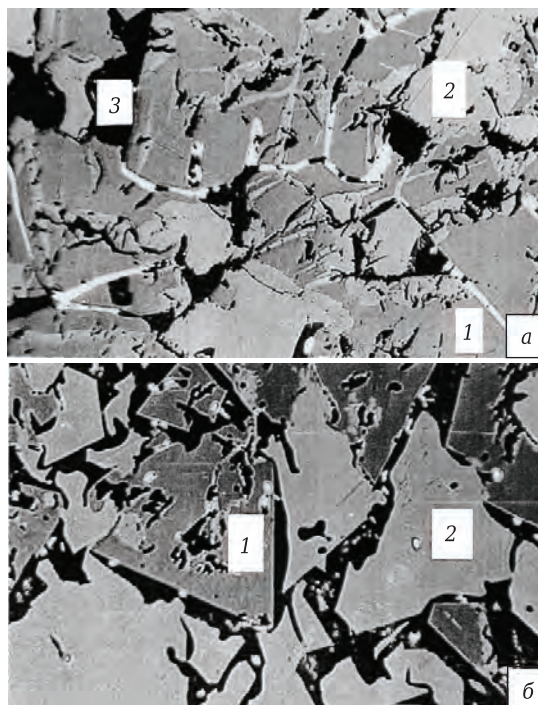


Рис. 2. Микроструктура плавнелитых высокохромистых огнеупоров X-95 (а) и X-100 (б): 1 — шпинель; 2 — эскалоит; 3 — стеклофаза.  $\times 100$ . Свет отраженный

[3, с. 216], считать критической. Очевидно, что при использовании огнеупоров Х-95 и Х-99 остаточная толщина бруса после 300 сут эксплуатации будет превышать критическую толщину.

Следует отметить, что скорость коррозии промышленных плавленоливых бадделеитокорундовых огнеупоров на уровне стекломассы в расплаве натрийкальцийсиликатного стекла (статические испытания при 1500 °С) составляет 0,83 мм/сут (огнеупор Бк-33) и 0,61 мм/сут (огнеупор Бк-42) [3, с. 215; 4]. Тем не менее при таких относительно больших значениях скорости коррозии ванны печи листового стекла с кладкой варочного бассейна из бадделеитокорундовых огнеупоров успешно эксплуатируются в течение 3–4 лет. Это позволяет предположить, что использование высокохромистых огнеупорных материалов Х-95 и Х-99 в кладке варочного бассейна при варке сикондовых стекол обеспечит кампанию ванной печи не менее чем 10 мес. Однако полную и окончательную оценку службе синтезированных материалов могут дать только промышленные испытания.

Другим важным фактором использования синтезированных огнеупоров, кроме коррозионной стойкости, является их способность в результате контактных взаимодействий не изменять заданные электрофизические свойства сикондовых материалов, в первую очередь диэлектрическую проницаемость и электрическую прочность. Для оценки этого фактора проведен анализ электрофизических свойств сикондовых материалов после их контакта в расплавленном состоянии с высокохромистым огнеупором. При этом в модельных исследованиях соблюдалось такое же соотношение контактной поверхности огнеупора к массе расплавленного стекла, каким оно будет в реальной промышленной установке. За аналог промышленной печи для варки сикондовых стекол принята малогабаритная газозлектрическая ванная печь для варки термостойкого стекла с площадью варочной части 2 м<sup>2</sup> и производительностью по стекломассе 1 т/сут

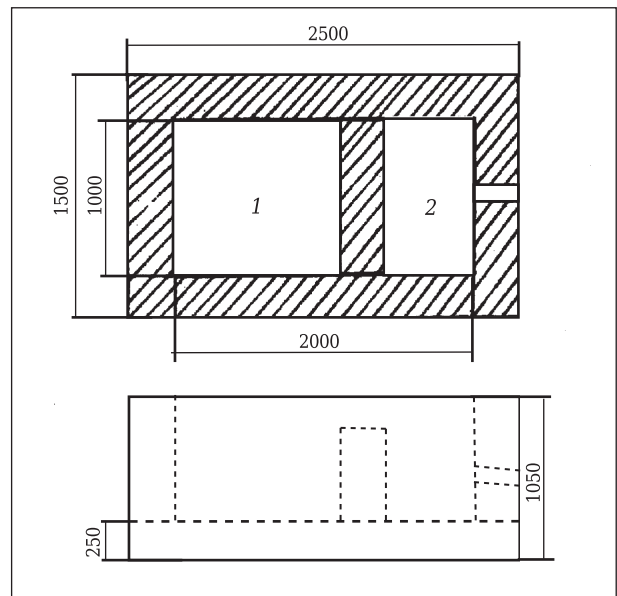


Рис. 3. Схема ванной печи для плавки сикондовых стекол: 1 — варочная часть; 2 — студочная часть

(проект института «Гипростекло»). Схема печи-аналога показана на рис. 3.

В соответствии с конструкцией печи общая контактная поверхность огнеупоров  $S_{\text{конт}}$  со стекломассой (уровень стекломассы 700 мм) будет составлять  $S_{\text{конт}} = 70 \cdot 10^3 \text{ см}^2$ . Масса расплавленной стекломассы в печи равна:  $M_{\text{ст}} = V_{\text{ст}} \cdot G_{\text{ст}} = 5810 \text{ кг}$ , где  $V_{\text{ст}}$  — объем стекломассы в печи, см<sup>3</sup>;  $G_{\text{ст}}$  — плотность сикондовой стекломассы 4,75 г/см<sup>3</sup>. Тогда отношение контактной поверхности огнеупоров к расплавленной стекломассе составит  $S_{\text{конт}} / M_{\text{ст}} = 0,012 \text{ см}^2/\text{г}$ , а обратная величина — отношение массы стекломассы в печи на единицу контактной поверхности огнеупора — будет равна  $M_{\text{ст}} / S_{\text{конт}} = 83 \text{ г/см}^2$ .

При исследовании контактных взаимодействий высокохромистых огнеупоров с сикондовым расплавом по методике НИИ «Гириконд» использовали тигли из плавленоливых высокохромистых огнеупоров (рис. 4) и платиновые

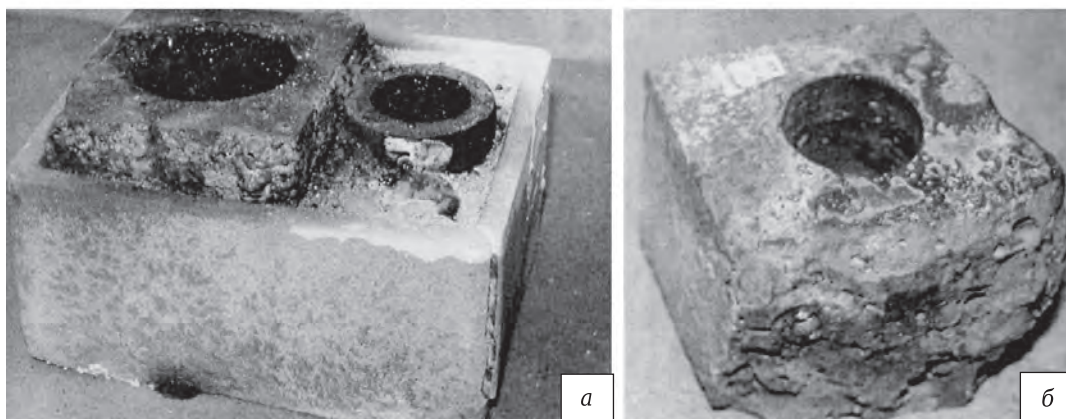


Рис. 4. Тигли из плавленоливых высокохромистых огнеупоров Х-98 (а) и Х-100 (б) для контактных испытаний с расплавом стекла СНМ-1000



тигли диаметром 80 и высотой 100 мм. Масса расплавленного стекла в тигле составляла 1318 г. Поскольку лабораторные испытания контактных взаимодействий необходимо проводить в более жестких условиях по сравнению с реальными, принимали, что  $M_{\text{ст}} / S_{\text{конт}} = 40 \text{ г/см}^2$ . Тогда для достижения этого соотношения в тигле с расплавленным стеклом во время испытаний должны находиться две пластины высокохромистых огнеупоров размерами 5×20×30 мм. По разработанной методике проведены испытания контактных взаимодействий высокохромистых огнеупоров (образцы материалов Х-98, Х-99 и Х-100) с расплавом свинцово-ниобиевого стекла марки СНМ-1000 при 1440 °С. Результаты испытаний показали, что по показателям диэлектрической проницаемости и электрической прочности все образцы свинцово-ниобиевых стекол после контактных взаимодействий с высокохромистым огнеупором соответствовали регламентированным параметрам\*.

По расчетам НИИ «Гириконт», создание печи с футеровкой из плавнелитых высокохромистых огнеупоров позволит изъять из оборота более 100 кг платины и расширить производство конденсаторных материалов. Кроме

\* Испытания выполнены Т. Я. Дукаревич и Г. П. Блохиной (НИИ «Гириконт»).

того, выпуск конденсаторов с использованием сикондового материала позволит значительно уменьшить энергозатраты вследствие более низкой (на 200–300 °С) температуры обжига по сравнению с энергозатратами на выпуск конденсаторов из керамики.

#### Библиографический список

1. **Блохина, Г. П.** Влияние состава стеклофазы на структуру и свойства конденсаторных ситаллов на основе твердых растворов ниобатов и титанатов свинца – бария – стронция / Г. П. Блохина, Н. Я. Дукаревич, Т. А. Наумова [и др.] // Неорганические материалы. — 1987. — Т. 23, № 8. — С. 1377–1381.
2. **Соколов, В. А.** Структурные особенности плавнелитых высокохромистых огнеупоров на основе системы  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$  / В. А. Соколов, Т. Я. Малышева // Новые огнеупоры. — 2004. — № 4. — С. 69–74.  
**Sokolov, V. A.** The structure of fusion-cast high-chrome oxide refractories in the  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$  system / V. A. Sokolov, T. Ya. Malysheva // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 2. — P. 127–131.
3. **Попов, О. Н.** Производство и применение плавнелитых огнеупоров / О. Н. Попов, П. Т. Рыбалкин, В. А. Соколов [и др.]. — М.: Металлургия, 1985. — 256 с.
4. **Попов, О. Н.** Разработка высокостойких огнеупоров, рациональных конструкций и условий службы элементов кладки стекловаренных печей: дис. ... докт. техн. наук / Попов Олег Николаевич. — М., 1985. — 32 с. ■

Получено 17.01.18

© В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**Tecnargilla 2018 — международная выставка технологий и оборудования для производства керамики и кирпича**



## THE FUTURE OF CERAMICS

24–28 сентября 2018 г. г. Римини, Италия

- Оборудование и методы производства
- Сырье и вспомогательные вещества
- Изделия и оборудование для художественной обработки
- Архитектурная и сантехническая плитка
- Лабораторное, измерительное и регулировочное оборудование
- Инновационные продукты

TECNARGILLA



KROMATECH



CLAYTECH

<http://en.tecnargilla.it/>