

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

¹ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

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

УДК 666.762.11.046.512:666.1.031.5

ПЛАВНОЛИТЫЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫЕ ОГНЕУПОРЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

Приведены сведения о разных видах плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров: корундовых, $(\alpha+\beta)$ -глиноземистых и корундошпинелидных. Показано, что $(\alpha+\beta)$ -глиноземистый огнеупор МК-1 в расплавах электровакуумного стекла С52-1 и оптического стекла СО-33М находится на одном уровне по коррозионной стойкости и склонности к выделению пороков (газового пузыря) с огнеупором Jargal M. Корундошпинелидные огнеупоры МК-4 и МК-13 характеризуются высоким качеством и могут быть рекомендованы для варки электровакуумных, оптических и других стекол. Отмечена необходимость создания промышленного производства плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров на основе отечественных разработок с учетом лучших зарубежных достижений.

Ключевые слова: плавнелитые высокоглиноземистые огнеупоры, дуговая печь, $(\alpha+\beta)$ -глиноземистый огнеупор, корундошпинелидный огнеупор, коррозионная стойкость, стекловаренная печь, электровакуумное стекло С52-1, оптическое стекло СО-33М.

Плавнелитые высокоглиноземистые (корундовые) огнеупоры, занимающие второе место по масштабам производства и применения после бадделито-корундовых, широко используются в металлургии и стекловарении. Основное применение плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров разных видов за рубежом приходится на стекольную промышленность, а также для производства специальных стекол (оптических, электровакуумных, светотехнических, медицинских и др.) благодаря минимальной склонности к выделению пороков в стекломассу и высокой коррозионной стойкости.

В России из плавнелитых высокоглиноземистых материалов производятся только корундовые огнеупоры КЭЛ-93 и КЭЛ-95 (АО «Подольские огнеупоры», табл. 1). Аналогичную продукцию (огнеупоры марок КЭЛ-93 и КЭЛ-95) выпускает также завод «Казогнеупор» в Республике Казахстан. Эти огнеупоры применяют главным образом в металлургических печах. Использование их в стекловарении, особенно при производстве специальных стекол, край-

не ограничено из-за повышенных требований к качеству огнеупора. Кроме того, стекольная промышленность испытывает высокую потребность в $(\alpha+\beta)$ -глиноземистых огнеупорах, которые отечественная промышленность не производит.

При отсутствии отечественного производства плавнелитых высокоглиноземистых материалов для стекловаренных печей потребность разных отраслей стекловарения с повышенными требованиями к качеству продукции удовлетворяется поставками импортных огнеупоров. Основными зарубежными производителями и поставщиками высокоглиноземистых огнеупоров разных видов для российских стекольных предприятий являются фирмы SEPR (Франция), MOTIM (Венгрия), RHI (Австрия); в последние годы появились предложения о поставках плавнелитых огнеупоров от китайских производителей. Наиболее распространенными плавнелитыми высокоглиноземистыми огнеупорами зарубежного производства являются α -глиноземистые (корундовые), $(\alpha+\beta)$ -глиноземистые и β -глиноземистые огнеупоры, различающиеся по составу кристаллической фазы (см. табл. 1) [1–4].

Систематические работы по созданию новых плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров для разных отраслей промышленности, проведенные в ГосНИИстекла, МГОУ (ВЗПИ) и МИСиС, позволили разработать ряд новых марок огнеупоров, их технологию производства с выпускном опытно-промышленных партий [5]. Ниже



В. А. Соколов

E-mail: sokolov235@yandex.ru

Таблица 1. Характеристика промышленных плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров

Огнеупор (производство)	Химический состав, мас. %						Минеральный состав, об. %			Кажущаяся плотность, г/см ³
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO + CaO	Na ₂ O	корунд	β-глинозем	стекло- фаза	
КЭЛ-95	95,0	2–4	0,05	0,07	0,5	0,6	96	–	4	3,00
КЭЛ-93	93,0	3–5	0,05	0,07	0,5	0,6	95	–	5	2,80
Jargal M (SEPR)	95,0	0,5	(CaO + TiO ₂ + Fe ₂ O ₃) < 0,5			4,0	45	53	2	3,30
Jargal H (SEPR)	92,0		Другие 1,0			7,0	2	98	–	2,80
Corvisit AB (MOTIM)	94,9	1,00	(TiO ₂ + Fe ₂ O ₃ + MgO + + CaO) < 0,3			–	45	53	2	3,17
Corvisit-320 (MOTIM)	98,5	0,25	–	0,07	0,10	0,9	90	4	6	3,30
Monofrax M (RHI)	94,7	1,00	Другие < 0,5			4,0	40	58	< 2	3,17
Monofrax H (RHI)	93,6	–	Другие < 0,5			6,0	–	100	–	2,89

приведена характеристика (α+β)-глиноземистого огнеупора МК-1:

Химический состав, мас. %:	
Al ₂ O ₃	93,8
Na ₂ O.....	3,3
SiO ₂	0,9
ZrO ₂	1,5
B ₂ O ₃	0,5
Фазовый состав, об. %:	
корунд.....	44
β-глинозем.....	53
бадделит.....	1
стеклофаза.....	2
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,3
Открытая пористость, %.....	1–3
Предел прочности при сжатии, МПа.....	220

Огнеупор состоит примерно из равных количеств кристаллов корунда и β-глиноземистой фазы (Na₂O·Al₂O₃), а также содержит примерно 2 % стеклофазы (рис. 1). Корунд присутствует в виде зерен неправильной формы размерами 0,07–0,70 мм; β-глинозем наряду с правильными удлиненно-таблитчатыми формами образует ксеноморфные выделения, как правило, совместно с бадделитом. Стеклофаза содержит

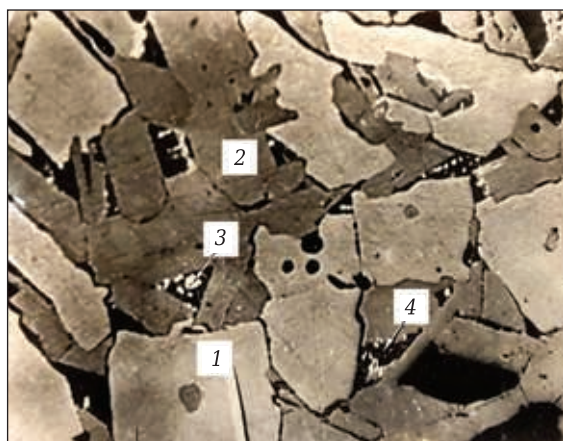


Рис. 1. Микроструктура плавнелитого (α+β)-глиноземистого огнеупора МК-1: 1 — корунд; 2 — β-глинозем; 3 — бадделит; 4 — стеклофаза

включения угловатой формы внутри кристаллов β-глинозема либо между его кристаллами в агрегатах.

Испытания огнеупора МК-1 на коррозионную стойкость проводили в статических условиях в расплавах электровакуумного боросиликатного стекла С52-1 и оптического ситаллизирующего СО-33М. Одновременно для сравнения испытывали образцы зарубежных промышленных огнеупоров Jargal M и Monofrax M. Результаты коррозионных испытаний показали, что (α+β)-глиноземистый огнеупор МК-1 находится на одном уровне по коррозионной стойкости с зарубежными материалами (табл. 2). Склонность огнеупора к выделению пороков при их контакте со стекломассой является второй важной эксплуатационной характеристикой. Эти испытания проводили по отраслевым методикам ГОИ им. С. И. Вавилова (ОСТ 3-4286–78), НИИЭС (СТП ТХ.027.215–83) и ГосНИИстекла (СТП 38-14–79).

По методике НИИЭС индекс пузыреобразования K_p определяет количество газовых пузырей размерами более 0,1 мм на 1 см² поверхности, занимаемой каплей стекла. В соответствии с методикой качество огнеупора, имеющего по шкале эталонов $K_p = 1÷8$, оценивается как высокое. Огнеупоры с $K_p \geq 20$ характеризуются как низкого качества и не рекомендуются для варки электровакуумных стекол [6]. По результатам испытаний огнеупор МК-1 в соответствии со шкалой эталонов относится к огнеупорам высокого качества (рис. 2).

Возможность образования пузырей (пузырность стекла $P_{ст}$) на контакте огнеупор – стекло определяли по среднему числу пузырей, приходящихся на 1 г массы стекла, после выдерживания его расплава на контакте с огнеупором при заданной температуре (методика ГОИ им. С. И. Вавилова). Температура испытаний 1020 и 1100 °С для оптических стекол ТК14 и ТК16 соответствует температуре их выработки. Для сравнения испытывали на пузырность об-

Таблица 2. Эксплуатационные характеристики плавленолитых ($\alpha+\beta$)-глиноземистых огнеупоров*

Огнеупор	Скорость коррозии в расплаве стекла, мм/сут		Индекс пузыреобразования (K_n) при контакте со стеклом C52-1 (t 1250 °С, τ 24 ч)	Пузырность ($P_{ст}$) при контакте со стеклом	
	СО-33М (t 1500 °С, τ 24 ч)	C52-1 (t 1450 °С, τ 24 ч)		TK14 (t 1020 °С)	TK16 (t 1100 °С)
МК-1	0,30	0,65	7,0–2,9	20	20
Jargal M	0,30	0,55	7,0–1,0	–	–
Monofrax M	0,25	0,60	–	33	16

* t — температура испытаний; τ — продолжительность испытаний. Температура начала выделения (выплавления) стеклофазы $T_{нвс}$ всех огнеупоров выше 1500 °С.



Рис. 2. Капли электровакуумного стекла C52-1 после испытаний на пузыреобразование при контакте с огнеупором Jargal M (а), МК-1 (б) и БКЧ-33 (в)

разцы промышленного огнеупора Monofrax M — аналога огнеупора Jargal M, который используют для футеровки печей в производстве стекол ТК14 и ТК16. $T_{нвс}$ определяли по методике ГосНИИстекала. По результатам испытаний эксплуатационных свойств огнеупор МК-1 рекомендован для футеровки варочных и выработочных бассейнов стекловаренных печей в производстве стекла C52-1, ТК14 и СО-33М.

Производственные испытания 45 промышленных брусков из огнеупора МК-1 размерами 600×300×250 и 500×300×250 мм проведены в газозлектрической ванной печи филиала № 1 ГОИ им. С. И. Вавилова, предназначенной для варки стекла СО-33М при 1580 °С. Результаты испытаний показали преимущества огнеупора МК-1 по сравнению с огнеупором БКЧ-33 по коррозионной стойкости и влиянию на качество получаемой продукции.

Для опытно-промышленного производства огнеупора МК-1 разработаны ТУ 1594-006-549103-2004 «Изделия плавленолитые высокоглиноземистые для стекловаренных печей», в соответствии с которыми на Щербинском заводе электроплавяных огнеупоров (ЩЗЭПО) была выпущена партии огнеупоров МК-1 в виде брусков (40 брусков общей массой 5 т). Механически обработанный брусок из огнеупора МК-1, раскладка брусков в электрической ванной печи прямого нагрева Лыткаринского завода оптического стекла и огнеупорная кладка печи для варки стекла ТК14 показаны на рис. 3.

Плавленолитой корундошпинелидный огнеупор МК-4 разработан в соответствии с рекомендациями авторов статьи [7] и предназначен в первую очередь для футеровки стекловаренных печей для варки оптических, электровакуумных и других технических стекол с высокими требо-

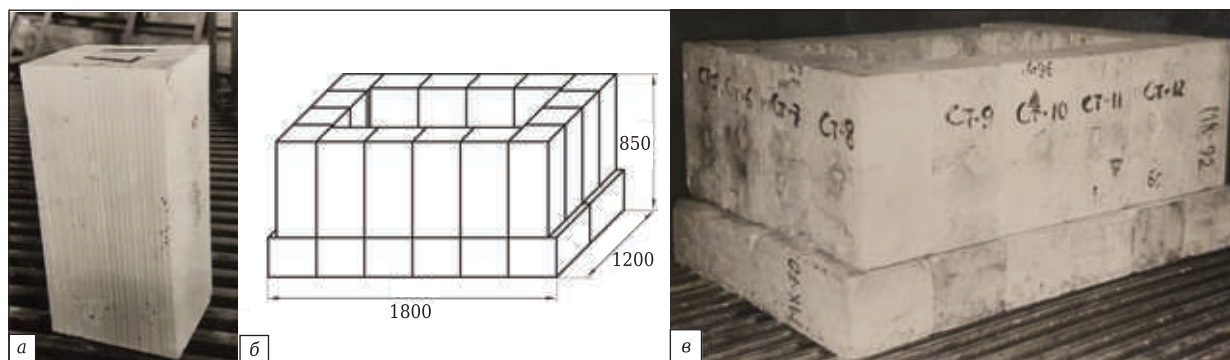


Рис. 3. Промышленный брусок Б-2 (600×300×250 мм) из огнеупора МК-1 (а), раскладка брусков (б) и огнеупорная кладка стекловаренной печи (в) для варки оптического стекла ТК14

ваниями к качеству продукции. Характеристика огнеупора МК-4 приведена ниже:

Химический состав, мас. %:	
Al ₂ O ₃	93,7
MgO.....	5,5
SiO ₂	0,4
Na ₂ O.....	0,4
Фазовый состав, об. %:	
корунд.....	90
шпинель (MgAl ₂ O ₄).....	8
стеклофаза.....	2
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,5
Открытая пористость, %.....	1–4
Предел прочности при сжатии, МПа.....	230
T _{нвс} , °C.....	> 1500

Структура огнеупора представлена кристаллами корунда (90 %), шпинелидом MgAl₂O₄ и небольшим количеством стеклофазы (2 %), распределенной между отдельными кристаллами корунда (рис. 4). Порядок кристаллизации фаз при формировании структуры определяется по степени совершенства и соотношению фаз: первым кристаллизуется корунд, затем между сформировавшимися кристаллами при последующей кристаллизации образуется фаза с близкой отражательной способностью — шпинель.

Коррозионные испытания огнеупора МК-4 в динамических условиях ПО «Рубин» в расплавах оптических стекол показали его высокую стойкость при варке промышленного свинцовосиликатного стекла ВС-92 для волоконной оптики (табл. 3). Огнеупор также следует считать перспективным для варки лазерного фосфатного стекла ГЛС-25. Качественная оценка пузыреобразования позволила отнести огнеупор МК-4 к материалам высокого качества при контакте

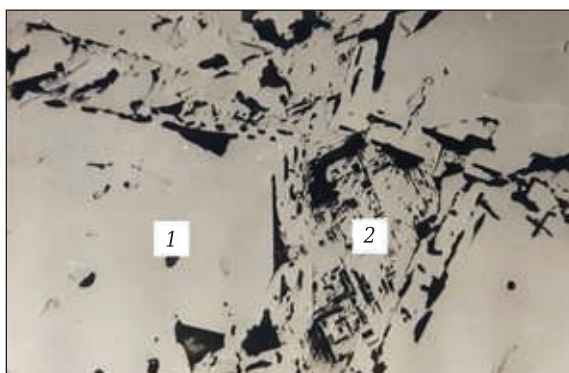


Рис. 4. Микроструктура плавнелитого корундошпинелидного огнеупора МК-4: 1 — корунд; 2 — шпинель

со стеклом ВС-92 ($K_n = 4,8$) и ГЛС-25 ($K_n = 5,9$). Кроме того, показана перспективность этого огнеупора для футеровки печей электровакуумного боросиликатного стекла С52-1 и листового натрийкальцийсиликатного [8].

Результаты экспериментальных работ на модернизированной дуговой печи ДС-0,5 показали возможность производства технологичных изделий из плавнелитого корундошпинелидного огнеупора МК-4 при плавлении в окислительном режиме, заливке расплава в графитовые формы и отжига отливок в термоящиках. Изложенные положения явились основой технологического регламента опытно-промышленного производства огнеупорных стеновых изделий марки МК-4. Разработанные ТУ 21-0287132-07–90 «Корундовые огнеупорные изделия для оптического стекловарения» определили требования к качеству огнеупора МК-4. В соответствии с разработанной технической документацией в дуговой печи ДС-0,5 ЦЗЭПО по заказу ПО «Рубин» было произведено 5 т корундошпинелидного огнеупора МК-4 для футеровки печей варки оптических стекол.

Характеристика корундошпинелидного огнеупора МК-13 с повышенным содержанием стеклофазы, обеспечивающей высокую технологичность изготовления крупногабаритных блоков, приведена ниже:

Химический состав, мас. %:	
Al ₂ O ₃	87,3
ZrO ₂	6,0
MgO.....	3,0
SiO ₂	3,0
Na ₂ O.....	0,7
Фазовый состав, об. %:	
корунд.....	85
шпинель (MgAl ₂ O ₄).....	5
бадделейт.....	5
стеклофаза.....	5
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,6
Открытая пористость, %.....	1–4
Предел прочности при сжатии, МПа.....	250
T _{нвс} , °C.....	> 1500

Структура огнеупора МК-13, по данным петрографического анализа, сформирована главным образом корундом; в подчиненном количестве присутствуют шпинель и бадделейт. Содержание стеклофазы, заполняющей промежутки между кристаллами корунда, порядка 5 %.

Сравнительные испытания на коррозионную стойкость образцов огнеупора МК-13 и других плавнелитых глиноземистых и бадделейтокорундовых материалов проводили в расплавах

Таблица 3. Коррозионная стойкость корундошпинелидного огнеупора МК-4 в расплавах оптических стекол

Огнеупор	Разъедание образца огнеупора*, об. %, в стекле марки					
	Ф6 (1460 °C)	ВС-92 (1450 °C)	ТК16 (1450 °C)	ТК21 (1450 °C)	К8 (1450 °C)	ГЛС-25 (1200 °C)
МК-4	5,2	1,0	11,3	31,7	2,1	5,3
БКЧ-33	2,4	1,9	1,9	25,6	3,3	–

* В скобках указана температура испытания.

натрийкальцийсиликатного и электровакуумного боросиликатного стекла С52-1 в статических условиях ($\tau = 24$ ч). Результаты этих испытаний (табл. 4) свидетельствуют, что по коррозионной стойкости огнеупор МК-13 в расплавах исследуемых стекол находится на одном уровне с огнеупором Jargal M.

Для промышленного производства огнеупора МК-13 в дуговых печах ОКБ-2130 и РКЗ-6ИК с массой сливаемого расплава 3 и 6 т соответственно разработаны технологическая инструкция ТИ 0287132-029-92 «Изготовление корундовых огнеупорных изделий» и ТУ 21-0287132-12-91 «Плавнелитые корундовые огнеупорные изделия для электровакуумного стекла». Первая партия 10 т огнеупора для варки стекла С52-1 была поставлена в ЛОЭП «Светлана» (Санкт-Петербург). Общий выпуск огнеупоров МК-13 в промышленных печах ОКБ-2130 и РКЗ-6ИК ЦЗЭПО превысил 80 т. Изделия прошли производственные испытания в варочных и выработочных бассейнах стекловаренных печей клинского завода «Термоприбор», Гостомельского стеклозавода, завода «Победа Труда» (Республика Татарстан).

Приведенные материалы свидетельствуют об острой необходимости обеспечения плавнелитыми высокоглиноземистыми огнеупорами предприятий по производству специальных

Таблица 4. Коррозионная стойкость плавнелитых огнеупоров в расплавах стекол

Огнеупор	Скорость коррозии огнеупора, мм/сут, в расплаве стекла		
	натрийкальцийсиликатного		боросиликатного С52-1
	при 1300 °С	при 1400 °С	при 1450 °С
МК-13	0,15	0,55	0,60
МК-1	0,20	0,65	0,70
МК-4	0,15	0,60	0,70
Jargal M	0,20	0,60	0,65
Бк-33	0,10	0,20	0,40

стекол (оптических, электровакуумных, светотехнических, медицинских и др.), полностью зависящих от зарубежных поставок, что противоречит экономической безопасности РФ. В то же время Россия располагает достаточным объемом научно-технологической документации, а главное, опытом производства плавнелитых корундовых, $(\alpha+\beta)$ -глиноземистых и корундошпинелидных огнеупоров. Все это является основой для создания отечественного производства плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров новых типов, не уступающих по своим качественным показателям зарубежным аналогам и необходимых для предприятий — производителей специальных стекол.

Библиографический список

1. Проспект SEPR Group. Refractory products for glass furnaces. — 2000. — 64 с.
2. Проспект MOTIM «Fused cast refractories Ltd». — 2017. — 31 с.
3. Проспект MOTIM «Fused cast refractory blocks for glass industry». — 1998. — 15 с.
4. Проспект RNI «Огнеупорные материалы для стекольной промышленности». — 2011. — 35 с.
5. **Соколов, В. А.** Новые типы плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (20–21 апреля 2006 г., Москва) / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 55.

6. **Орлов, Д. Л.** Сравнительная оценка качества плавнелитых огнеупоров / Д. Л. Орлов, В. В. Кирюхин, О. Н. Попов [и др.] // Стекло и керамика. — 1986. — № 4. — С. 12, 13.

7. **Соколов, В. А.** О взаимодействии плавнелитых огнеупоров с расплавами оптических стекол / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, С. С. Киров // Новые огнеупоры. — 2021. — № 11. — С. 31–35. ■

Получено 07.11.21

© В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян,
С. С. Киров, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ИССМС 2022 — МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО КЕРАМИЧЕСКИМ МАТЕРИАЛАМ И КОМПОНЕНТАМ

7–8 февраля 2022 г. Амстердам, Нидерланды



www.waset.org