

Ван Хан¹, Лан Хекин², Ген Кернин¹, ЛВ Шипин¹, Фан Ксу¹

¹ Государственная лаборатория передовых огнеупоров, Синостил Луоянг
Институт исследований в области огнеупоров, Луоянг, Китай

² Компания «Baoshan Iron & Steel Co.», Ltd, Шанхай, Китай

УДК 666.762.4:66.018

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПЛАВЛЕННОГО ЗЕРНИСТОГО Cr₂O₃-Al₂O₃-МАТЕРИАЛА РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА*

Исследовано шесть видов плавленного зернистого материала Cr₂O₃-Al₂O₃ (содержание Cr₂O₃ — 15, 40, 50, 60, 85 и 99 % соответственно). В качестве исходных материалов использовали хромовую руду и порошок Al₂O₃, которые после электроплавания получили обозначения CR15, CR40, CR50, CR60, CR85 и CR99 соответственно. Коррозионная стойкость шести марок плавленного зернистого Cr₂O₃-Al₂O₃-материала (4–1 мм) была изучена с помощью метода исследования коррозионной стойкости к воздействию шлака во вращающейся печи. Результаты показали, что коррозионная стойкость плавленного зерна возрастает по мере увеличения содержания Cr₂O₃ и размера зерна; зернистый материал марок CR99 и CR85 с более высоким содержанием Cr₂O₃ подвергается коррозии под воздействием слоя шлака, потому что в ней присутствуют FeO и Al₂O₃; FeO вступает в реакцию с Cr₂O₃ в заполнителе с образованием шпинели (Fe,Cr)₃O₄, которая, в свою очередь, вступает в реакцию с другими фазами с образованием композитной шпинели; после полного израсходования FeO Al₂O₃ проникает в зерна, вступает в реакцию с Cr₂O₃, образуя твердый раствор Al₂O₃-Cr₂O₃ на поверхности зерен; у CR60 коррозия наблюдается и в поверхностном слое шлака, и в слое, который подвергся проникновению; в слое, где произошло проникновение, CaO и SiO₂ вступают в реакцию с Al₂O₃ в твердом растворе Al₂O₃-Cr₂O₃ с образованием анортита, гелентита и стекловидной фазы; CR50, CR40 и CR15 обладают тем же механизмом коррозии, что и CR60 в слое, который подвергся проникновению шлака.

Ключевые слова: высокохромистые огнеупоры, плавленное зерно из оксидов хрома и алюминия, метод исследования коррозии шлаком во вращающейся печи, механизм коррозии.

Высокохромистые огнеупоры с отличной стойкостью к коррозии угольным шлаком являются наиболее подходящими футеровочными материалами для газогенератора водно-угольного шлама [1]. Исследования механизма разрушения высокохромистых огнеупоров показали, что коррозия под воздействием расплавленного шлака — одна из самых распространенных причин их разрушения [2–5]. Зарубежные исследователи изучили взаимосвязь между содержанием Cr₂O₃ и коррозией расплавленным шлаком. Они обнаружили, что чем выше содержание Cr₂O₃, тем выше показатель стойкости к коррозии шлаком (особенно расплавленным шлаком с содержанием CaO ≥ 30 %). Следовательно, коррозионную стойкость можно улучшить путем увеличения содержания Cr₂O₃ в изделиях с высоким содержанием хрома. Проведенные исследования касаются

только взаимозависимости между содержанием Cr₂O₃ и стойкостью к коррозионному воздействию расплавленного шлака. Исследованиями стойкости плавленного зерна Cr₂O₃-Al₂O₃ к коррозии под воздействием угольного шлака мало.

В настоящей работе плавленный зернистый материал из Cr₂O₃ и Al₂O₃ был приготовлен методом электроплавания. Исходными материалами служили хромовая руда и порошок Al₂O₃. Из полученного материала были изготовлены стандартные изделия. Коррозионную стойкость изделий к воздействию угольного шлака исследовали методом коррозии шлаком во вращающейся печи, был проанализирован также механизм коррозии.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исходные материалы

Материал CR99 был получен путем плавания хромовой руды в большой трехфазной дуговой печи, плавленный зернистый материал CR85, CR60, CR50, CR40 и CR15 из Cr₂O₃ и Al₂O₃, содер-

* **Han, Wang.** Corrosion resistance of fused Cr₂O₃-Al₂O₃ grains with different compositions / Wang Han, Lan Heqing, Geng Kerning, LV Shiping, Fang Xu // China's Refractories. — 2012. — Vol. 21, № 2. — С. 11–16.

жащихся в определенной пропорции, получили в дуговой печи. Содержание Cr_2O_3 и плотность плавленного зерна представлены в таблице.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Шесть стандартных изделий были изготовлены из одного и того же количества зернистого материала марок CR99, CR85, CR60, CR50, CR40 и CR15 в качестве крупнозернистого заполнителя (4–1 мм) и того же количества материала марки CR99 в качестве мелкозернистого заполнителя (≤ 1 мм). Те же порошки использовали в качестве матрицы. Смешивание происходило с одной и той же связкой. Затем проводили формование, сушку и обжиг. Коррозионную стойкость определяли по стандарту GB/T 8931–1988 в высокотемпературной вращающейся печи при $(1600 \pm 10)^\circ\text{C}$, время выдержки 72 ч. Угольный шлак был взят с завода удобрений в Китае. Химический состав шлака, мас. %: SiO_2 37,68, Al_2O_3 14,25, FeO 15,48, TiO_2 0,58, CaO 26,52, MgO 2,73, K_2O 0,64, Na_2O 2,12.

Изделия после проведения теста на коррозию были разрезаны, отшлифованы для изготовления образцов. Морфология плавленного зерна в

Содержание Cr_2O_3 и плотность плавленного зернистого материала $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$

Показатели	CR99	CR85	CR60	CR50	CR40	CR15
Содержание Cr_2O_3 , %	99,3	85,5	60,2	48,5	37,8	15,9
Плотность, г/см ³	5,02	4,77	4,38	4,16	4,00	3,63

образцах была проанализирована на сканирующем электронном микроскопе (XL30 PHILIPS, Нидерланды). Было также проведено исследование в энергодисперсионном спектрометре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Коррозия плавленного зернистого материала $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$

Зернистый материал CR15

На рис. 1 показана микроструктура образца из CR15. На рис. 1, а дана микрофотография образца, сделанная на сканирующем электронном микроскопе небольшой мощности. Темное пятно сверху — это слой шлака, а именно стекловидная фаза с основными фазами CaO , SiO_2 и Al_2O_3 . Белое пятно посередине в зоне В — это слой, образовавшийся в результате реакции с основной фазой $(\text{Mg, Fe}) (\text{Al, Cr})_2\text{O}_4$ композитной шпинели; исследование на энергодисперсионном спектрометре EDS показало, что состав содержит, мас. %: Cr_2O_3 44,82, FeO 35,45, Al_2O_3 14,95, MgO 4,77. Слой, подвергшийся проникновению шлака, расположен ниже зоны В. Темное пятно С — это зерна CR15, на которых видны явные следы коррозии. На рис. 1, б представлена сделанная на сканирующем электронном микроскопе SEM подробная микрофотография подвергнутых коррозии зерен CR15 на глубине проникновения шлака 1–2 мм. Нижняя темная часть — это исходный материал CR15 с содержанием Cr_2O_3 15,2 % и Al_2O_3 84,8 %. Верхняя часть зерна носит следы коррозии

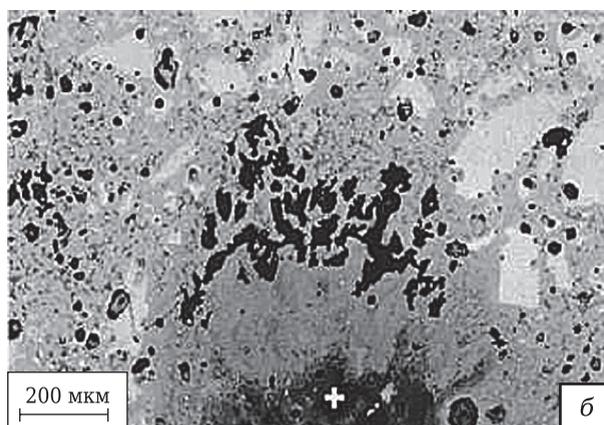
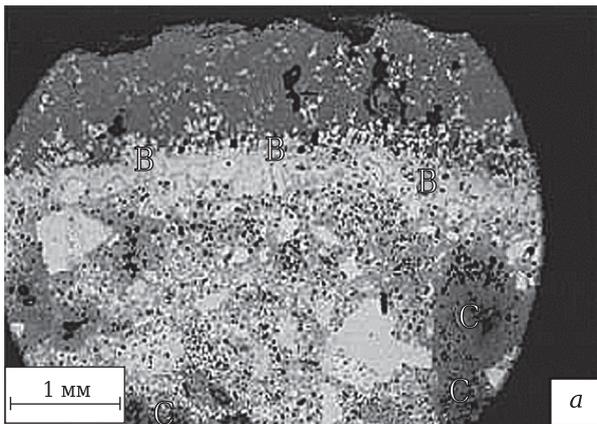


Рис. 1. Микроструктура (SEM) образца, содержащего зерно марки CR15, подвергнутого коррозии шлаком; а — фотография меньшей четкости; б — подробная фотография

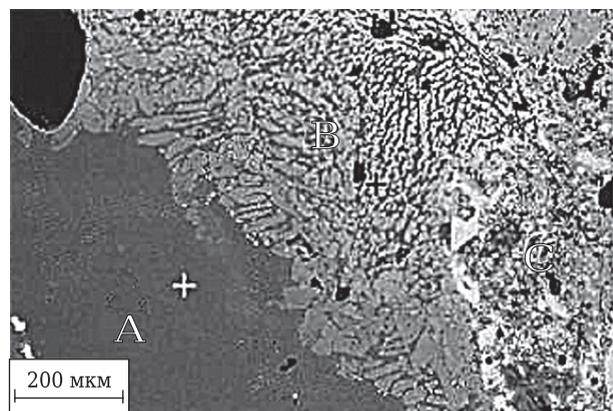


Рис. 2. Микроструктура (SEM) образца, содержащего CR40, подвергнутого коррозии шлаком

зии с образованием длинных пор. Вещества светлого цвета на «островке» рядом с порами — это твердый раствор $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$, темное вещество — стекловидная фаза. Бледный участок между исходными зернами и порами — переходный участок коррозии.

Зернистый материал CR40

Микроструктура (SEM) образца, содержащего CR40, показана на рис. 2. Это зерно находится в слое, где произошло проникновение шлака на 2–3 мм от его поверхности. Плотная темно-серая область А в левой нижней части — исходная часть зерна марки CR40 (62,2 мас. % Al_2O_3 и 37,8 мас. % Cr_2O_3). В центральной зоне В зерно подверглось коррозии расплавленным шлаком и его структура разрушена. Разбросанные пятна светлого цвета — твердый раствор $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ с 34,5 мас. % Al_2O_3 и 65,5 мас. % Cr_2O_3 . Темная часть этого раствора — стекло с основными фазами CaO , SiO_2 и Al_2O_3 . Зона С — часть матрицы.

Зернистый материал CR50

Микроструктура (SEM) образца, содержащего CR50, представлена на рис. 3. Зерна материала CR50 видны в слое, который оказался под воздействием шлака, проникшего на глубину 2–3 мм от его поверхности. Видно, что зона С — это матрица, зона А — плотные исходные зерна с 52,2 мас. % Al_2O_3 и 47,8 мас. % Cr_2O_3 . В зоне В расплавленный шлак проникает внутрь зерен по границам кристаллов, образуя длинные промежутки, которые разорваны не полностью. Из-за проникновения в изделие шлака Al_2O_3 в зерне расплавляется и выпадает твердый раствор $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ с более высоким содержанием Cr_2O_3 , чем в исходном зерне.

Зернистый материал CR60

Микроструктура (SEM) образца, содержащего CR60, показана на рис. 4. На рис. 4, а показана

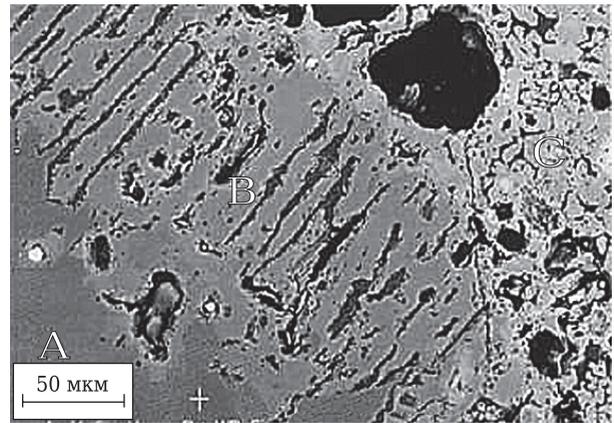


Рис. 3. Микроструктура (SEM) образца, содержащего CR50, подвергнутого коррозии шлаком

степень коррозии зерна CR60 на поверхности изделий, а на рис 4, б показана степень коррозии зерна CR60 в слое, в который проник шлак, на глубине 1 мм от поверхности шлака.

Зерно CR60 обладает различными механизмами коррозии в двух зонах. На поверхности изделия FeO , MgO и Al_2O_3 вступают в реакцию с Cr_2O_3 с образованием плотного слоя композитной шпинели (зона С на рис. 4, а). На рис. 4, а зона А — это исходные зерна с 61,5 мас. % Cr_2O_3 . Зона В — это часть, которая подверглась воздействию коррозии на глубину 200 мкм. Твердый раствор $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ в зоне В прерывистый, содержание Al_2O_3 30,4 мас. %, Cr_2O_3 69,6 мас. %. Содержание Cr_2O_3 больше, чем в исходных зернах. На рис. 4, б зона D — зерно CR60 на глубине 1 мм от поверхности изделия. Видна явная коррозия по краям (зона E), глубина коррозии примерно 60 мкм. В слое проникновения шлака он проник внутрь зерен вдоль границ кристаллов. Коррозия в основном заключается в том, что большое количество Al_2O_3 и малое Cr_2O_3 в твердом растворе расплавляется в шлаке. Содержание Al_2O_3 и Cr_2O_3 в конечном расплавленном шлаке 31,6 и 68,4 мас. % соответственно.

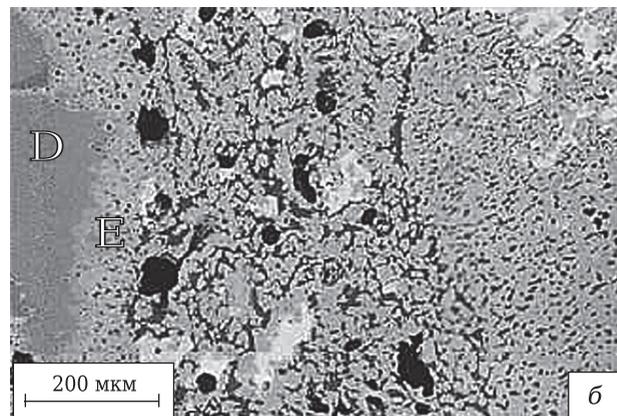
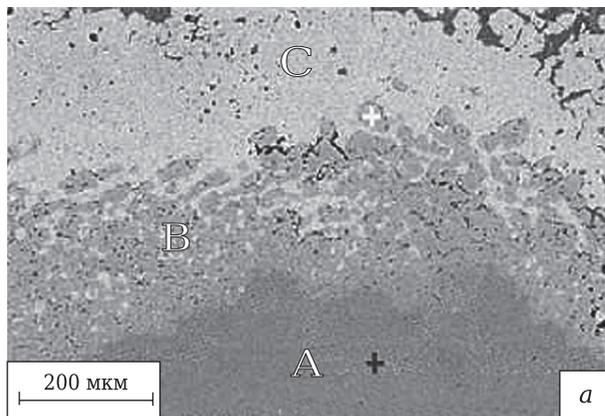


Рис. 4. Микроструктура (SEM) образца, содержащего CR60, подвергнутого коррозии шлаком: а — степень коррозии на поверхности изделия; б — в слое, куда проник шлак

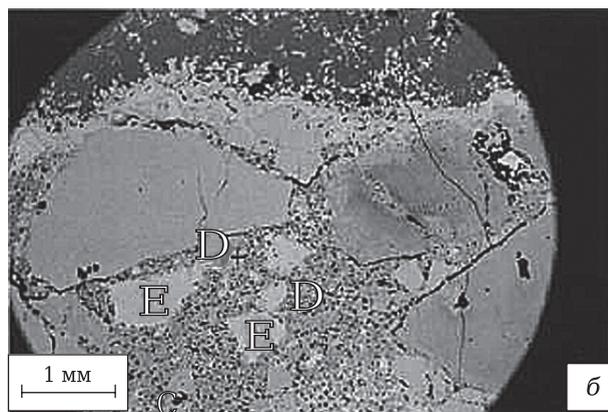
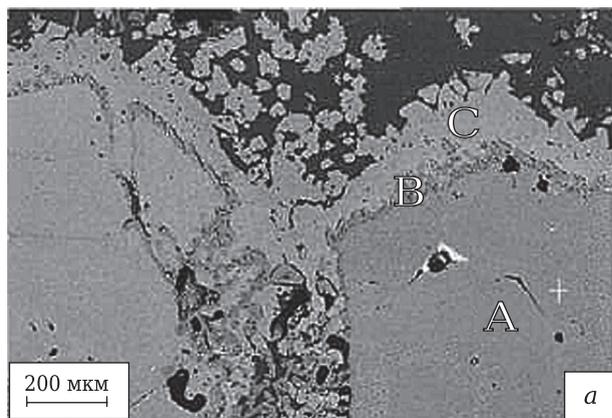


Рис. 5. Микроструктура (SEM) образца, содержащего CR85, подвергнутого коррозии шлаком: а — поверхность шлака; б — слой, в который проник шлак

Зернистый материал CR85

Микроструктура (SEM) образца, содержащего CR85, показана на рис. 5. На рис. 5, а показана морфология подвергнутого коррозии зерна CR85 на поверхности изделия. Видно, что область А состоит из зерна CR85, и что на поверхности шлака имеется слой композитной шпинели в расплавленном зерне (зона С). Слой той же толщины, что у зерна CR60. Но толщина переходного слоя (зона В) между исходным зерном CR85 и слоем композитной шпинели составляет примерно 50 мкм, т. е. этот слой тоньше, чем у зерна CR60. В переходном слое содержание Cr_2O_3 в твердом растворе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ 4 мас. %. На рис. 5, б показана степень коррозии зерна CR85 на глубине примерно 1,5–2,0 мм от поверхности шлака. Зона D — это зерно CR85 диаметром примерно 0,5 мм с содержанием 13,6 мас. % Al_2O_3 и 86,4 мас. % Cr_2O_3 .

Зернистый материал CR99

На рис. 6 представлена микроструктура образца, содержащего CR99. В точках 1–4 — зерна CR99. Зерна CR99 на слое шлака характеризуются теми же степенью коррозии и ее механизмом, что и зерна CR85, а композитный слой шпинели, образовавшийся на поверхности зерен CR99, имеет ту же толщину, что у зерна CR85. В твердом растворе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ между слоем композитной шпинели и исходным зерном CR99 содержание Cr_2O_3 составляет 71,3 мас. %, Al_2O_3 поступает из шлака. По различной степени коррозии в точках 1–4 можно заметить, что слой шпинели образуется по краям крупных зерен CR99. Слой твердого раствора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ в переходном слое тонок. Небольшие зерна CR99 явно подверглись коррозии. Это означает, что они более легко поддаются коррозии расплавленным шлаком. Можно убедиться по рис. 5, б: зона Е — это мелкое зерно CR99 размерами 1–0,5 мм, потому что все составы высокохромистых изделий содержат небольшие зерна CR99 со 100 мас. % Cr_2O_3 , зерно в области Е

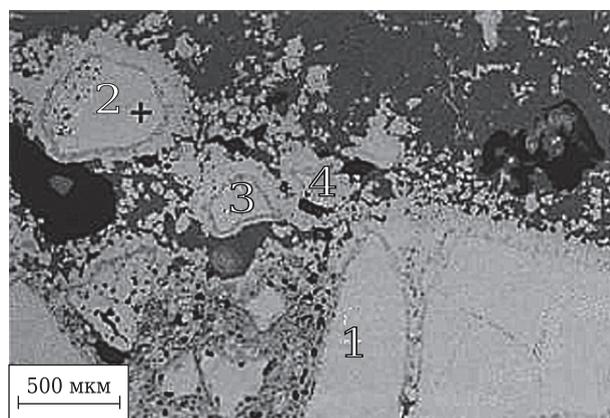


Рис. 6. Микроструктура (SEM) образца, содержащего CR99, подвергнутого коррозии шлаком

имеет хороший внешний вид без признаков коррозии.

АНАЛИЗ СТЕПЕНИ КОРРОЗИИ

Степень проникновения угольного шлака в изделия

Механизм проникновения угольного шлака в образцы всех шести видов одинаков, так как у них одинаковый состав матрицы и одинаковая структура они также подвергаются эрозии и коррозии расплавленным шлаком в печи равномерно. Например, рассмотрим образец, содержащий CR85. Химический состав этого образца был проанализирован на разной глубине от поверхности шлака с помощью энергодисперсионного спектрометра EDS, чтобы оценить глубину проникновения расплавленного шлака в высокохромитовые изделия, как показано на рис. 7. Al_2O_3 в шлаке и Al_2O_3 в изделии невозможно различить, содержание TiO_2 и R_2O слишком мало, чтобы его точно определить, поэтому на рис. 7 видна только глубина проникновения SiO_2 , CaO , MgO и FeO .

На рис. 7 видно, что SiO_2 и CaO , содержание которых в шлаке более высокое, обладают

той же тенденцией: степень их проникновения постепенно уменьшается по мере увеличения глубины проникновения и равна почти нулю на расстоянии 30 мм от поверхности шлака, поэтому можно считать, что глубина проникновения SiO_2 и CaO не превышает 30 мм; MgO и FeO обладают одинаковой тенденцией: их количества возрастают в поверхностном слое изделия, а затем резко уменьшаются, поэтому они характеризуются небольшим проникновением.

Анализ методом рентгеновской дифракции XRD

Образцы шести видов, содержащие плавленное зерно $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, были помещены в футеровку одной вращающейся печи для проведения тестов на коррозию шлаком. Образцы одновременно подвергались коррозии расплавленным шлаком. При проведении анализа методом рентгеновской дифракции (XRD) слоя шлака, прилипшего к поверхности изделий, обнаружили, что у шести видов образцов одинаковые минеральные фазы, количество которых различается незначительно. Дифрактограмма образца, содержащего зерно CR85, показана на рис. 8. Имеются четыре фазы: Cr_2O_3 , $(\text{Mg, Fe})(\text{Al, Cr})_2\text{O}_4$, CAS_2 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) и C_2AS ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$).

Анализ степени коррозии плавленного зерна $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ после воздействия расплавленного шлака

Имеются два механизма коррозии угольным шлаком по отношению к зерну, содержащему Cr_2O_3 .

По одному из них коррозия происходит на поверхности шлака, содержащего FeO . FeO вступает в реакцию с Cr_2O_3 из расплавленного заполнителя и образующей матрицу $(\text{Fe, Cr})_3\text{O}_4$ шпинели [7, 8]. Шпинель вступает в реакцию с MgO и Al_2O_3 , имеющимися в шлаке, с образова-

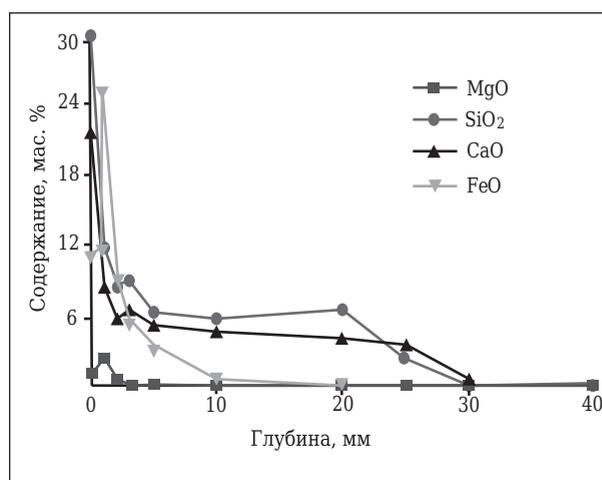


Рис. 7. Изменение состава в образцах, содержащих CR85 на разной глубине от поверхности шлака

нием плотного слоя композитной шпинели $(\text{Mg, Fe})(\text{Al, Cr})_2\text{O}_4$, которая мешает дальнейшему проникновению шлака и служит защитным слоем. Слой композитной шпинели содержит FeO и MgO , т. е. содержание FeO и MgO достигает максимальных величин, что видно по результатам анализа, проведенного на энергодисперсионном спектрометре. Слой на поверхности изделия содержат много зерен хрома CR99, CR85 и CR60 вблизи поверхности шлака. Кроме того, рядом с образовавшимся слоем композитной шпинели имеется рыхлый слой из твердого раствора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Причина в следующем: шлак проникает в зерна, содержащие Cr_2O_3 , вдоль границ кристаллов, и FeO вступает в реакцию с частью Cr_2O_3 с образованием шпинели $(\text{Fe, Cr})_3\text{O}_4$, в результате чего структура плавленного зерна разрушается. Когда FeO полностью израсходован, Al_2O_3 вступает в реакцию с остатками Cr_2O_3 с разрушенной структурой с образованием твердого раствора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Толщина рыхлого

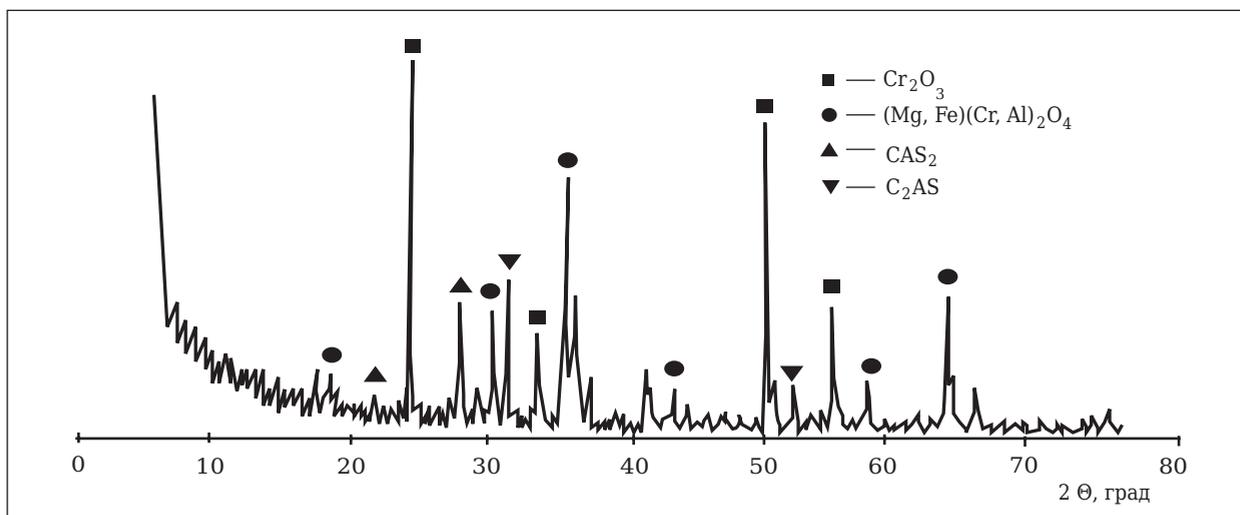


Рис. 8. Дифрактограмма образца, содержащего зерно CR85

слоя зависит от количества Cr_2O_3 в зернах: чем больше содержится Cr_2O_3 , тем тоньше рыхлый слой. Зерна материалов CR50, CR40 и CR15 не наблюдаются, поэтому можно сделать вывод, что зерна с низким содержанием Cr_2O_3 подверглись коррозии.

Коррозия по другому механизму происходит в слое, в который проникло немного FeO. Коррозия заключается главным образом в том, что CaO и SiO_2 корродируют зерно. Механизм коррозии: расплавленный шлак проникает вдоль границ кристаллов, в это время большое количество Al_2O_3 в твердом растворе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ расплавляется и превращается в шлакообразующие анортит, геленит и легкоплавкую стекловидную фазу. В слое, где наблюдается проникновение, CR99 и CR85 не подверглись воздействию коррозии, в отличие от CR60, CR50, CR40 и CR15, которые подверглись различной степени коррозии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Коррозионная стойкость плавленного зерна по отношению к угольному шлаку возрастает по мере увеличения содержания Cr_2O_3 и в зависимости от размера зерна.

Зернистые материалы CR99 и CR85 подвергаются коррозии в основном на поверхности шлака, потому что FeO и Al_2O_3 в шлаке подвергают коррозии зерно; FeO вступает в реакцию с Cr_2O_3 в заполнителе с образованием шпинели $(\text{Fe, Cr})_3\text{O}_4$. Шпинель затем вступает в реакцию с другими фазами, образуя композитную шпинель; когда FeO полностью израсходован, Al_2O_3 , который проник к зернам, вступает в реакцию с Cr_2O_3 с образованием твердого раствора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ на поверхности зерен.

Коррозия зернистого материала CR60 происходит на поверхности шлака и в слое, куда он проник. Коррозия CR60 в поверхностном слое шлака характеризуется тем же механизмом, что и образцы CR99 и CR85. В слое, куда проник шлак, коррозия в основном заключается в том,

что CaO и SiO_2 вступает в реакцию с Al_2O_3 в твердом растворе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ с образованием анортита, геленита и стекловидной фазы.

Зернистые материалы CR50, CR40, CR15 с более низким содержанием Cr_2O_3 подвергаются полной коррозии в поверхностном слое шлака. Механизм их коррозии такой же, как у CR60 в слое, где произошло проникновение.

Библиографический список

1. **Tang, Jianping.** High chrome refractories for water coal slurry gasifiers / *Jianping Tang, Xiaoqing Qi, Yufan Wang* // *Naihuo Cailiao* (Refractories, Chinese version). — 2002. — Vol. 36, № 3. — P. 156–158.
2. **Luo, Qmghong.** Wear analysis of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ bricks for Texaco cod slurry gasifier / *Qmghong Luo* // *Naihuo Cailiao* (Refractories, Chinese version). — 2004. — Vol. 38, № 4. — P. 265–267, 270.
3. **Zhu, Dongmei.** Application of native refractory brick in pressurized Texaco coal-water slurry gasifier / *Dongmei Zhu, Chengyuan Nie* // *Large scale nitrogenous fertilizer industry*. — 2002. — Vol. 25, № 2. — P. 88–90.
4. **Wang, Jun.** Application of hot face refractory brick in water coal slurry gasifier / *Jun Wang* // *M-sized Nitrogenous Fertilizer Progress*. — 1996. — № 6. — P. 47–50.
5. **Williford, R. E.** Modelling of high chromio refractory spelling in slagging coal gasifiers / *R. E. Williford* // *International Ceramics*. — 2007. — № 11. — P. 2758–2762.
6. **Hu, Baoyu.** Practical technical manual of special refractories / *Hu Baoyu, Xu Yanqing, Zhang Hotigda*. — Beijing : Metallurgy Industry Press, 2004. — 170 p.
7. **Rawers, J.** Oxides reactions with a high-chrome sesquioxide refractory / *J. Rawers, K. Collins, M. Peck* // *Journal of Materials Science*. — 2001. — № 36. — P. 4837–4843.
8. **Rawers, J.** Characterizing coal-gasifier slag-refractory interactions / *J. Rawers, J. Kwong, L. Bennett* // *Materials at High Temperature*. — 1999. — Vol. 16, № 4. — P. 219–222. ■

Получено 27.09.12

© Пер. — С. Н. Клявлиня

(ОАО «Комбинат «Магнезит»), 2013 г.

ISIEM2013 — 2-й Международный симпозиум по неорганическим материалам




ISIEM2013
2nd International Symposium on
Inorganic and Environmental Materials
27-31 October, Rennes - FRANCE

27–31 октября 2013 г.
Университет Ренна, Франция



