

Д. Т. Н. В. А. Соколов¹, К. Т. Н. М. Д. Гаспарян², К. Т. Н. С. С. Киров¹¹ НИТУ МИСИС, Москва, Россия² ООО «ЦИТ «СПЕЦКЕРОКОМ», г. Подольск, Россия

УДК 666.76.2.462.046.512:666.762.11+666.762.5].002.68

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАВЛЕНО-ЛИТЫХ ХРОМШПИНЕЛИДНЫХ ОГНЕУПОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БАКОРОВОГО ЛОМА

Приведены результаты получения плавлено-литых хромшпинелидных огнеупоров с использованием в шихте кусковых отходов бадделеитокорундовых огнеупоров после службы в стекловаренных печах. Показано, что плавлено-литые хромшпинелидные огнеупоры, содержащие 31,2 и 50,4 % Cr_2O_3 и полученные из шихты с использованием лома бакоровых огнеупоров, характеризуются повышенной коррозионной стойкостью в минераловатном расплаве по сравнению с плавлено-литыми бадделеитокорундовыми и хромалюмоцирконовыми огнеупорами промышленных марок ER 1711, ХАЦ-30 и ХЦ-45.

Ключевые слова: плавлено-литые огнеупоры, хромшпинелид, хромкорунд, бадделеит, бакоровый лом, коррозионная стойкость, стекловаренная печь.

Плавлено-литые хромсодержащие огнеупоры являются наиболее коррозионно-стойкими к воздействию минеральных расплавов при высоких температурах. При производстве таких высокохромистых огнеупоров, как ХПЛ-85 и ХМГ [1], используют сырьевые материалы технической чистоты: оксид хрома, цирконовый концентрат и глинозем, что значительно удорожает продукцию. Тем не менее эти требования к чистоте сырья должны выдерживаться при применении огнеупоров в процессах специальных производств: получение боросиликатного стекла типа Е и ситаллизующегося свинцоволимонитового стекла, утилизация радиоактивных отходов. В то же время имеется ряд производств, в которых к применяемым огнеупорам нет специальных требований по чистоте используемых сырьевых материалов и главным требованием к этим огнеупорам является их высокая коррозионная стойкость.

Минераловатное производство является заметным потребителем плавлено-литых бакоровых материалов, но при существующем дефиците цирконийсодержащего сырья его потребности не удовлетворяются. При этом применяемые в минераловатном производстве бакоровые огнеупоры не обеспечивают продолжительной кампании стекловаренных печей, которая на большинстве предприятий длится около одного года. Альтернативой плавлено-литым бакоровым и высокохромистым огнеупорам могут стать материалы, полученные из сырья на основе отходов бадделеитокорундовых огнеупоров.

Цель данной работы — получение плавлено-литых хромшпинелидных огнеупоров с использо-

ванием в шихте кусковых отходов бадделеитокорундовых огнеупоров после службы в стекловаренных печах.

Для синтеза огнеупоров использовали измельченный лом бадделеитокорундовых огнеупоров усредненного состава (ZrO_2 31,4 %, SiO_2 15,9 %, Al_2O_3 48,5 %, Na_2O 2,3 %, другие оксиды 1,9 %), а также оксид хрома марки ОХМ-1 (ГОСТ 2912) с содержанием Cr_2O_3 98 %, оксид магния квалификации ч. с содержанием MgO 99 %. Оксиды хрома и магния вводили в шихту огнеупоров в количестве соответственно 79,2 и 20,8 %, обеспечивающем расчетный состав шпинелида MgCr_2O_4 . При этом необходимо учитывать реальное перераспределение и взаимодействие этих оксидов с оксидами алюминия, кремния, натрия и другими при плавлении и кристаллизации материала. Составы шихт для плавления и состава плавленных материалов приведены в табл. 1.

Плавку шихт хромшпинелидных огнеупоров проводили на электродуговой опытно-промышленной установке ЭДП-400 [2]. Слив расплава осуществляли в литейные формы, собранные из песчаных пластин толщиной 50 мм (отливки М1, М2 и М3) и графитовых пластин толщиной 50 мм (отливки М4, М5 и М6) и установленные в термоящике с диатомитовой теплоизолирующей засыпкой. Внутренние размеры песчаных форм 200×200×500 мм, графитовых — 200×300×500 мм.

После измерения, взвешивания и визуального осмотра отливки разрезали по продольному сечению для выявления внутренних дефектов и анализа особенностей кристаллического строения. Из рабочей зоны вырезали образцы для проведения

физико-химических и эксплуатационных исследований. Масса отливок *M1*, *M2* и *M3* составляла от 58 до 65 кг. На этих отливках отсутствовали трещины, посечки и сколы углов. Поверхность отливки была покрыта пригаром от взаимодействия расплава с песчаной литейной плитой. С увеличением содержания Cr_2O_3 в огнеупоре толщина пригара увеличивалась, у отливки *M3* она составляла 3–5 мм. Отливка *M4*, полученная заливкой расплава состава *M3* в графитовую форму, а также отливки *M5* и *M6* имели чистую и ровную поверхность без пригара. Текстура отливок *M1*, *M2* и *M3* мелкокристаллическая, цвет материала — темно-вишневый (рис. 1). Отливки *M5* и *M6* характеризовались объемным характером кристаллизации и высокой пористостью. Это объясняется низким содержанием стеклофазы в огнеупорах, низким проплавлением шихты в печи и относительно малой массой расплава в форме по отношению к массе графитовых пластин формы (формы отливок были недолиты из-за быстрой кристаллизации расплава, масса отливок 44–46 кг). Фазовый состав и структуру огнеупоров исследовали методами рентгенофазового и петрографического анализов.

Рентгенофазовый анализ материалов проводили при Co K_α -излучении на установках ДРОН-3 и ДРОН-3М. Фазы идентифицировали по картотеке ASTM. На рентгенограммах образцов *M1* и *M2* отмечены основные дифракционные максимумы, принадлежащие бадделеиту — моноклинной модификации диоксида циркония (0,3576, 0,3152, 0,2834, 0,1847, 0,1811 нм и др.), а также твердому раствору $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ (0,3517, 0,2582, 0,2403, 0,2109, 0,1622 нм и др.). На рентгенограмме огнеупора *M2* отмечен также слабый пик 0,2470 нм, отнесенный к шпинели типа MgAlCrO_4 (ASTM, карт. 23-1222). С увеличением содержания Cr_2O_3 в составе огнеупора количество шпинельной фазы возрастает. Об этом свидетельствует увеличение интенсивности и количества пиков шпинели (0,4720, 0,2884, 0,2475, 0,2049, 0,1576 нм) в образцах *M3* и *M4*. Характерная рентгенограмма материала *M4* показана на рис. 2. Значительные изменения претерпевают рентгенограммы образцов

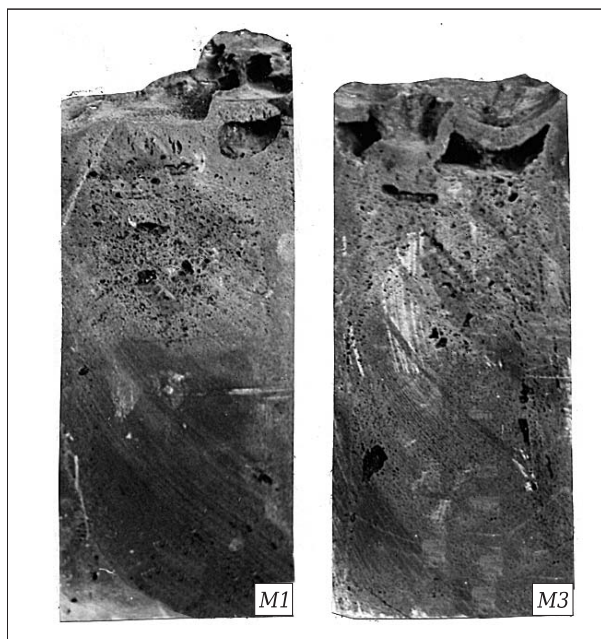


Рис. 1. Отливки синтезированных огнеупорных материалов

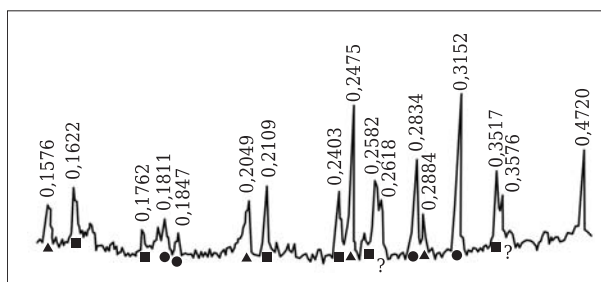


Рис. 2. Рентгенограмма плавного материала *M4*: ▲ — шпинель; ■ — твердый раствор $(\text{Al}_2\text{Cr})_2\text{O}_3$; ● — ZrO_2 (мон.)

огнеупоров *M5* и *M6*. Кроме основных кристаллических фаз бадделеита и шпинели в образцах огнеупоров присутствует новая фаза (предположительно металлическая, имеющая дифракционные максимумы 0,3576, 0,2425, 0,2138 нм).

По результатам петрографического исследования структура всех образцов синтезированных огнеупоров состоит из кристаллической и стекло-

Таблица 1. Составы шихт и плавных материалов

Материал	Состав шихты, %			Состав плавного материала, %					
	бакаровый лом	оксид хрома	оксид магния	ZrO_2	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	MgO	Na_2O
<i>M1</i>	91,0	7,0	2,0	30,1	12,8	46,4	7,2	1,9	1,5
<i>M2</i>	76,0	19,0	5,0	24,9	10,7	38,7	19,0	5,2	1,3
<i>M3</i>	60,6	31,2	8,2	20,0	8,6	30,8	31,2	8,2	1,0
<i>M5</i>	50,5	39,6	10,4	16,5	7,1	25,3	39,6	10,4	0,9
<i>M6</i>	36,4	50,4	13,2	12,0	5,2	18,4	50,4	13,1	0,7

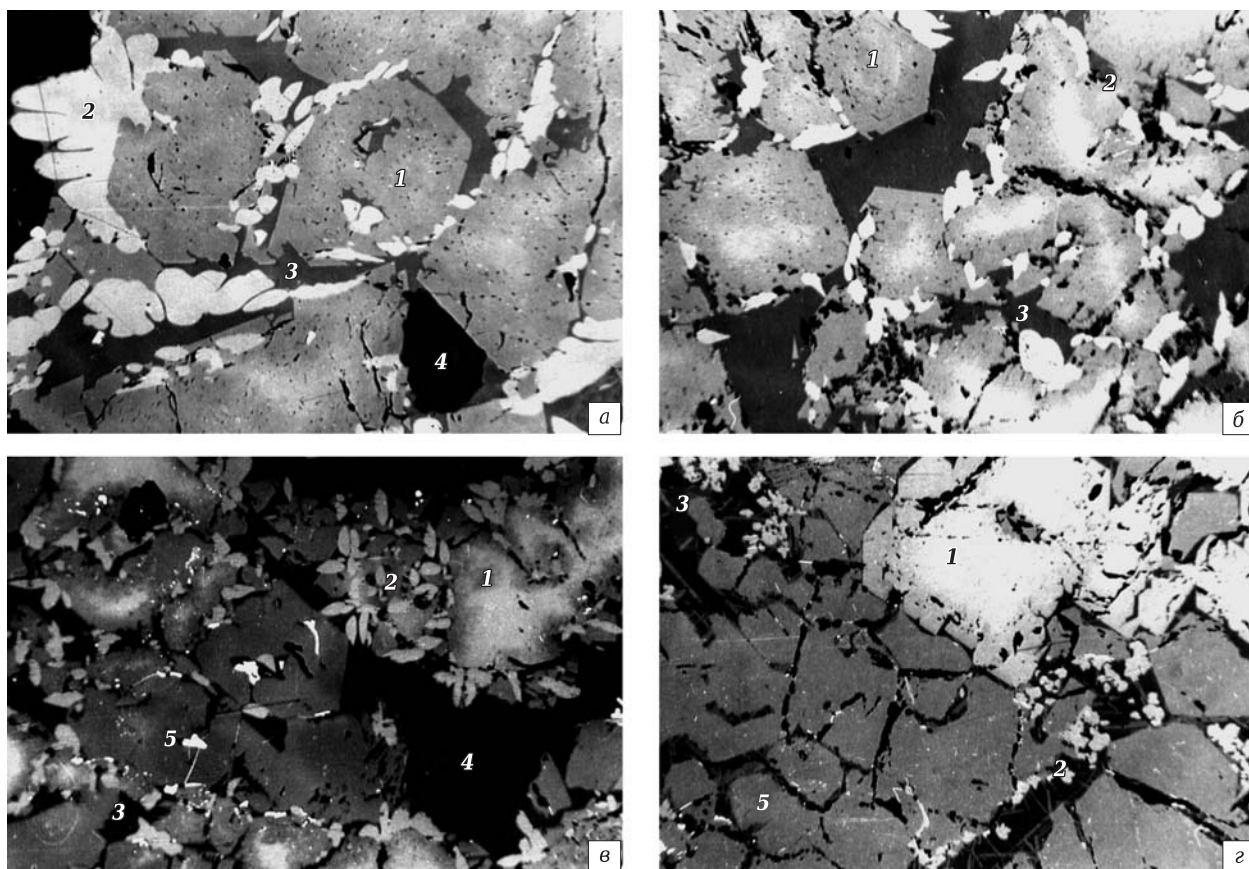


Рис. 3. Микроструктура плавлено-литых огнеупоров M1 (а), M2 (б), M4 (в), M6 (г): 1 — твердый раствор (Al, Cr) $_2$ O $_3$; 2 — бадделейт; 3 — стеклофаза; 4 — поры; 5 — шпинель. $\times 100$. Свет отраженный

видной фаз (рис. 3). Кристаллическая часть структуры образцов огнеупоров M1 и M2 с повышенным содержанием ZrO $_2$ и SiO $_2$ состоит из твердого раствора хромкорунда (Al, Cr) $_2$ O $_3$, бадделейта и небольшого количества шпинели (см. рис. 3, а, б). Твердый раствор хромкорунда является преобладающей фазой и представлен в образцах огнеупоров в виде шестигранников, которые являются поперечными разрезами кристаллов гексагональной сингонии либо образуют дендритные формы роста. В образце M1 в меньшей, в образцах M2 и M3 в большей степени в кристаллах хромкорунда наблюдается зональная микроструктура. Центральные зоны содержат повышенное количество Cr $_2$ O $_3$ и имеют высокую отражательную способность по сравнению с периферией кристаллов, в которых наблюдаются рост кристаллов Al $_2$ O $_3$ и снижение отражательной способности. Зональность кристаллов хромкорунда объясняется способностью Al $_2$ O $_3$ и Cr $_2$ O $_3$ образовывать между собой непрерывный ряд твердых растворов [3, с. 251]. Температура плавления чистых оксидов соответствует для Al $_2$ O $_3$ 2050 °C, для Cr $_2$ O $_3$ (по данным разных авторов) 2275 и 2435 °C. При охлаждении огнеупора первыми из расплава выделяются кристаллы твердого раствора на ос-

нове Cr $_2$ O $_3$, поскольку этот оксид является более высокотемпературным компонентом, чем Al $_2$ O $_3$. Этот твердый раствор образует центральные зоны кристаллов. Затем по мере охлаждения огнеупора и обеднения раствора оксидом хрома образуются периферийные зоны кристаллов твердого раствора, обогащенные более низкотемпературным компонентом — оксидом алюминия.

В тесной ассоциации с кристаллами твердого раствора хромкорунда встречается бадделейт. Его зерна, как правило, образуют дендритные формы роста, которые секут кристаллы твердого раствора и стеклофазы. В составе образцов M1 и M2 обнаружены единичные зерна шпинельной фазы. Все пространство между твердым раствором хромкорунда и бадделейтом занято стеклофазой без следов раскристаллизации. В структуре огнеупора M3 преобладающей фазой также является твердый раствор хромкорунда наряду со значительным количеством шпинели и меньшим количеством стеклофазы. В образцах огнеупоров M5 и M6 с повышенным содержанием MgO меняется соотношение минеральных фаз. Преобладающей фазой вместо твердого раствора хромкорунда становится шпинель MgCr $_2$ O $_4$, которая определяет микроструктуру огнеупора. Количество стеклофазы по сравнению с предыдущими образ-

цами заметно снижается, что является результатом уменьшения количества стеклообразующих компонентов шихты. Бадделеит встречается в небольшом количестве и не во всех образцах исследуемых огнеупоров М5 и М6.

Коррозионные свойства синтезированных хромшпинелидных огнеупоров определяли по отношению к расплаву минеральной ваты Арзамасского завода минераловатных плит. Химический состав минеральной ваты (индекс ЗМВ), %: SiO_2 47,1, CaO 38,4, Al_2O_3 4,65, MgO 6,97, FeO 0,95, Na_2O 0,65. Для сравнения коррозионным испытаниям подвергали плавлено-литые огнеупоры: бадделеитокорундовый ER 1711 (Франция) — аналог отечественного огнеупора Бк-41, применяемого в промышленных печах при плавке минеральной ваты, а также хромалюмоциркононовые огнеупоры ХАЦ-30, ХЦ-45 и высокохромистые ХМ-86, ХМ-95 и ХМ-100 (табл. 2). Также испытывали образцы огнеупоров, получаемые по керамической технологии: хромоксидный С1215 (SEPR, Франция), цирконовый ZS-1300 (SEPR, Франция), оксиднооолвянный (Россия).

Коррозионные испытания образцов огнеупоров размерами $10 \times 10 \times 100$ (70) мм проводили в статических условиях по известной методике [4]. Результаты испытаний огнеупоров в минераловатном расплаве продолжительностью 12 ч при 1500 и 1450 °С представлены в табл. 3 и показаны на рис. 4, 5.

При температуре испытаний 1500 °С все синтезированные огнеупоры, за исключением М6, а также огнеупоры ХАЦ-30 и ХЦ-45 разрушились на уровне стекла (см. рис. 4). Материал М6, изготовленный из шихты, содержащей более 36 % бакорового лома, показал коррозионную стойкость в 2 раза меньшую, чем у плавлено-литых высокохромистых огнеупоров ХМ-95, ХМ-86 и ХМ-100. Однако следует учесть, что материал М6 содержит 50,4 % Cr_2O_3 , а высокохромистые огнеупоры — 78–83 % Cr_2O_3 . При снижении температуры испытаний до 1450 °С относительно низкую скорость коррозии показали материалы М3 и М6 (см.

Таблица 2. Химический состав плавлено-литых хромсодержащих огнеупоров

Материал	Содержание оксида, %					
	Cr_2O_3	MgO	SiO_2	Na_2O	ZrO_2	Al_2O_3
ХАЦ-30	30,0	—	13,0	1,2	26,0	30,0
ХЦ-45	45,0	—	16,0	1,5	32,5	5,0
ХМ-86	78,6	4,8	10,7	1,1	1,8	3,0
ХМ-95	80,8	4,7	2,7	0,4	—	9,7
ХМ-100	81,5	4,3	6,9	0,6	—	5,4
ХМГ-3	83,2	4,2	6,6	0,4	1,1	3,8

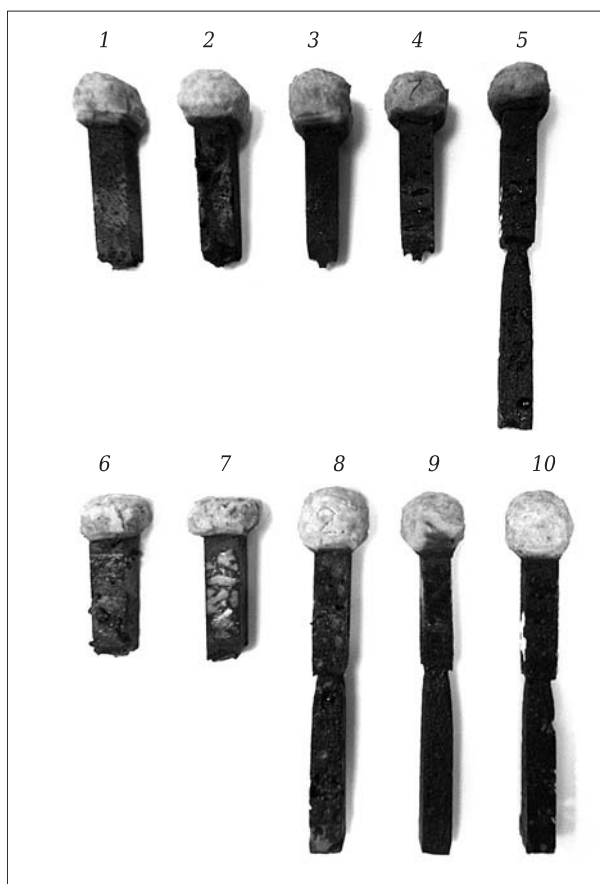


Рис. 4. Образцы огнеупоров после коррозионных испытаний при 1500 °С в течение 12 ч в минераловатном расплаве: М1 (1), М2 (2), М3 (3), М5 (4), М6 (5), ХАЦ-30 (6), ХЦ-45 (7), ХМ-95 (8), ХМ-86 (9), ХМ-100 (10)

Таблица 3. Коррозионная стойкость образцов огнеупоров в минераловатном расплаве

Материал	Скорость коррозии образца в минераловатном расплаве, мм/сут	
	1500 °С, 12 ч	1450 °С, 12 ч
М1	Разрушение	Разрушение
М2	»	»
М3	»	2,1
М5	»	—
М6	5,0	1,2
ХАЦ-30	Разрушение	—
ХЦ-45	»	—
ER 1711	—	Разрушение
ХМГ-3	—	0,8
ХМ-86	2,0	—
ХМ-95	2,2	—
ХМ-100	2,2	0,8
Оксид хрома С1215	—	0,7
Цирконовый ZS-1300	—	Разрушение
Оксиднооолвянный	—	»

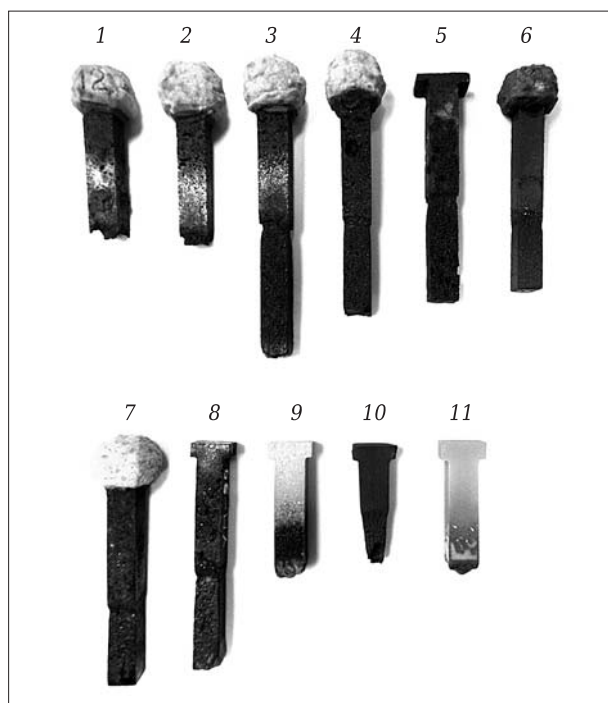


Рис. 5. Образцы огнеупоров после коррозионных испытаний при 1450 °С в течение 12 ч в минераловатном расплаве: М1 (1), М2 (2), М3 (3), М6 (4), ХЦ-45 (5), оксид хрома С1215 (6), ХМГ-3 (7), ХМ-100 (8), ER 1711 (9), оксиднооловянный (10), цирконовый ZS-1300 (11)

табл. 3), хотя при этой температуре полностью разрушились на уровне стекла материалы ER 1711, цирконовый ZS-1300 и оксиднооловянный (см. рис. 5). Высокую коррозионную стойкость в минераловатном расплаве показали керамический оксид хрома С1215 и плавнено-литые высокохромистые огнеупоры ХМ-86, ХМ-95, ХМ-100 и ХМГ-3.

Таким образом, проведенные исследования показали, что плавнено-литые хромшпинелидные огнеупоры, содержащие 31,2 и 50,4 % Cr_2O_3 и полученные из шихты с использованием лома бако-

ровых огнеупоров, характеризуются повышенной коррозионной стойкостью в минераловатном расплаве по сравнению с плавнено-литыми бадделейтокорундовыми и хромалюмоцирконовыми огнеупорами промышленных марок ER 1711, ХАЦ-30 и ХЦ-45.

Экспериментальные плавки показали, что количество шпинелидной добавки в значительной степени определяет режим плавления шихты и текстуру получаемых отливок. Содержание до 25 % шпинелидной добавки обеспечивает технологичность получения отливок и достаточно плотную их структуру. При содержании 40–60 % шпинелидной добавки значительно усложняется процесс плавки и литья быстрокристаллизующегося расплава.

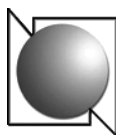
Библиографический список

1. **Соколов, В. А.** Структура и коррозионные свойства плавнелитых высокохромистых огнеупоров / В. А. Соколов, Т. Я. Малышева // Новые огнеупоры. — 2006. — № 6. — С. 37–41.
2. **Соколов, В. А.** Дуговые плавильные установки для синтеза и производства плавнено-литых огнеупоров / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, П. П. Мамочкин // Новые огнеупоры. — 2009. — № 6. — С. 15–18.
3. **Соколов, В. А.** Arc melting plant for synthesizing and producing fusion-cast refractories / V. A. Sokolov, M. D. Gasparjan, P. P. Mamochkin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 3. — P. 185–188.
4. **Торопов Н. А.** Диаграммы состояния силикатных систем. Т. 1 / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин. — Л.: Наука, 1969.
5. **Соколов, В. А.** Синтез и свойства плавненных высокоглиноземистых материалов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Me}_x\text{O}_y$ (Me = Na, Ca, Mg, B) // Труды Международной научно-практической конференции «Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы» / В. А. Соколов. — М.: МИСиС, 2006. — С. 462–472. ■

Получено 20.11.12

© В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, С. С. Киров, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



IX Научно-практическая конференция «Нанотехнологии – производству»

3–5 апреля 2013 г. • Научноград Фрязино Московской обл.

Тематика конференции:

- Инженерные технологии наноразмерного диапазона
- Моделирование нанопроцессов и наноструктур
- Применения наноструктур, наноматериалы и нанопокртия
- Нанотехнологическое оборудование
- Нанотехнологии для медицины и биотехнологий
- Нанотехнологии для экологии
- Нанотехнологии для ТЭК
- Нанотехнологии в строительных материалах и конструкциях
- Нанотехнологии в ЖКХ
- Нанотехнологии для агропромышленного комплекса
- Нанотехнологии в машиностроении
- НАНОТЕХНОЛОГИИ В МЕТАЛЛУРГИИ
- Риски, связанные с нанотехнологиями, нанотоксикология

E-mail: nanotech.nanotech.ru
Тел./факс (495) 332-88-11