

*Д-р техн. наук В. В. Примаченко,  
канд. техн. наук В. В. Мартыненко,  
канд. геолог. наук Н. Г. Привалова, канд. техн. наук И. Г. Шулик,  
канд. техн. наук Т. Г. Гальченко  
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,  
г. Харьков, Украина)*

## **Влияние количества $\text{Cr}_2\text{O}_3$ на кинетику изменения фазового состава и структуры корундохромоксидных огнеупоров при высокой температуре**

### **Введение**

В ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» для футеровки высокотемпературных зон (камер горения и реакции) реакторов производства технического углерода разработано и освоено производство следующих вибролитых фасонных обожженных огнеупоров: корундовых [1—5]; корундовых с добавкой 5, 10 и 15 % оксида хрома (корундохромоксидных) [5—10] и диоксидциркониевых, стабилизированных  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [5]. Температуры службы указанных огнеупоров рекомендуются соответственно 1800, 1850 и 2400 °С. Однако фазовый состав и структура разработанных корундохромоксидных огнеупоров изучены еще недостаточно. В настоящей статье изложены результаты исследований влияния количества  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на кинетику изменения фазового состава и структуры корундохромоксидных огнеупоров при высокой температуре.

### **Экспериментальная часть**

Исследования проводили петрографическим методом под микроскопом Nu-2E на полированных аншлифах в отраженном свете. Аншлифы готовили из обожженных в газопламенной периодической печи опытного производства ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» при температуре 1750 °С с выдержкой 6 ч вибролитых фасонных корундовых огнеупоров с добавкой 5, 10 и 15 % оксида хрома. Кроме того, аншлифы готовили из этих же огнеупоров, но дополнительно термообработанных еще в течение 18 ч (при температуре 1580 °С) в той же га-

зопламенной печи в корундовом капсуле, закрытом корундовой крышкой, на дно которого был насыпан дисперсный технический углерод активной марки П234 производства ПАО «СЗТУ» по ГОСТ 7885—86.

Основные показатели свойств огнеупоров, обожженных при температуре 1750 °С, приведены в работе [9] и табл. 1.

Таблица 1

Основные показатели свойств вибролитых корундовых огнеупоров с добавкой  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , обожженных с выдержкой 6 ч (при температуре 1750 °С)

Количество добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3$ в огнеупоре, %	Значения показателей свойств огнеупоров после обжига в течение 6 ч (при 1750 °С)				
	Массовая доля, %			Открытая пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$		
5	94,20	4,90	0,20	15,2	345
10	89,40	9,70	0,21	16,2	250
15	84,40	14,80	0,23	17,5	185

## Результаты и их обсуждение

В табл. 2 и на рисунке приведен фазовый состав и характеристика структуры огнеупоров.

Из данных, приведенных в табл. 2 и на рисунке, видно, что огнеупоры всех составов практически состоят из двух фаз (суммарно  $\sim 97$ — $98$  %) — корунда ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и твердого раствора  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Из этой таблицы также видно, что при обжиге огнеупоров даже в течение 6 ч (при 1750 °С) количество в них твердого раствора  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  является высоким ( $\sim 43$ — $47$  % в огнеупорах с 5 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), в огнеупорах же с 10 и 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — преобладающим (соответственно  $\sim 48$ — $72$  и  $\sim 63$ — $77$  %). После дополнительной термообработки огнеупоров еще в течение 18 ч (при 1580 °С) преобладающее количество твердого раствора  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  становится уже в огнеупорах всех составов (с 5, 10, 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) и составляет соответственно  $\sim 50$ — $54$ ,  $\sim 60$ — $79$ ,  $\sim 75$ — $84$  %. Содержание в огнеупорах других фаз (щелочной натриевый  $\beta$ -глинозем, стекловидная фаза, углеродистое вещество и металловидная фаза) является незначительным (составляет всего  $\sim 2$ — $3$  %) и практически не зависит от времени и среды термообработки огнеупоров.

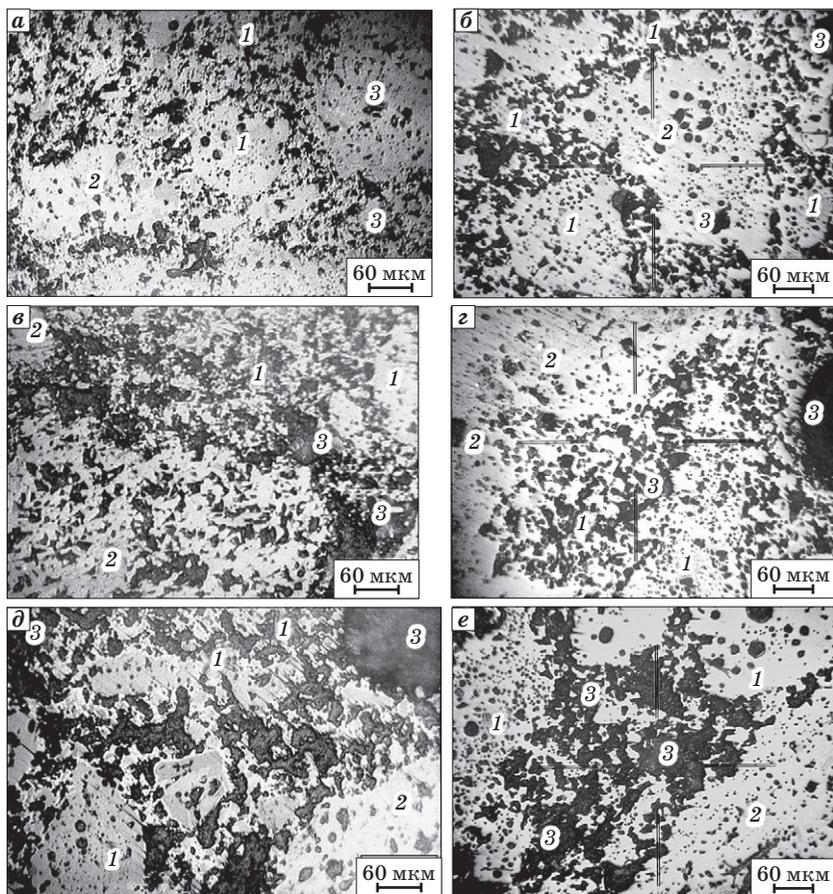
В соответствии с изменением фазового состава огнеупоров происходят изменения их микроструктуры. В огнеупорах с 5,

Таблица 2

Фазовый состав и характеристика структуры корундовых огнеупоров с добавкой  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  после обжига в течение 6 ч (при 1750 °С) и после их дополнительной термообработки еще в течение 18 ч (при 1580 °С)

Кол-во до-бавки $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , %	Фазовый состав, % (об.) <sup>*</sup>						Максималь-ный размер зерен корун-да, которые полностью стали твердым р-ром с $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , мкм	Толщина «каемок» твердого р-ра $\text{Cr}_2\text{O}_3$ в $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ вокруг зерен корунда, которые еще не полностью стали твердым раство-ром, мкм	Размер кри-сталлов твердого р-ра $\text{Cr}_2\text{O}_3$ в $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , мкм	Размер пор, мкм
	Корунд ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	Твердый р-р $\text{Cr}_2\text{O}_3$ в $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	Щелочной (Na) $\beta$ -глинозем	Стекло-видная фаза	Углеро-дистое в-во	Металло-видная фаза				
5	$\sim 50-55$ $\sim 45-50$	$\sim 43-47$ $\sim 50-54$	$\sim 1$ следы	$\sim 1-2$ $<1$	нет $<1$	нет следы	$\sim 100$ $\sim 150$	$\sim 40-60$ max $\sim 150$ $\sim 50-100$ max $\sim 200$	$\sim 4-18$ max $\sim 40$ $\sim 8-20$ max $\sim 40$	$\sim 4-15$ max $\sim 40$ $\sim 5-15$ max $\sim 40$
10	$\sim 25-50$ $\sim 20-40$	$\sim 48-72$ $\sim 60-79$	$\sim 1$ следы	$\sim 1-2$ $<1$	нет $<1$	нет следы	$\sim 150$ $\sim 300$	$\sim 60-70$ max $\sim 200$ $\sim 100-150$ max $\sim 300$	$\sim 6-25$ max $\sim 60$ $\sim 8-30$ max $\sim 60$	$\sim 6-20$ max $\sim 40$ $\sim 7-20$ max $\sim 40$
15	$\sim 20-35$ $\sim 15-25$	$\sim 63-77$ $\sim 75-84$	$\sim 1$ следы	$\sim 1-2$ $<1$	нет $<1$	нет следы	$\sim 200$ $\sim 500$	$\sim 70-80$ max $\sim 400$ $\sim 150-250$ max $\sim 500$	$\sim 8-30$ max $\sim 70$ $\sim 10-40$ max $\sim 70$	$\sim 8-40$ max $\sim 80$ $\sim 10-40$ max $\sim 80$

<sup>\*</sup> В числителе — для огнеупоров, обожженных в течение 6 ч (при 1750 °С); в знаменателе — дополнительно термообработанных еще в течение 18 ч (при 1580 °С).



*Рис.* Микроструктура огнеупоров:

*a, б* — с добавкой 5 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; *в, г* — с 10 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; *д, е* — с 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; *a, в, д* — после обжига в течение 6 ч (при 1750 °С); *б, г, е* — после их дополнительной термообработки еще в течение 18 ч (при 1580 °С);

*1* — зерна корунда, которые полностью стали твердым раствором  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; *2* — зерна корунда с «каемкой» твердого раствора  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; *3* — поры

10, 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  после обжига в течение 6 ч (при 1750 °С) зерна корунда мельче соответственно  $\sim 100$ ,  $\sim 150$  и  $\sim 200$  мкм полностью стали твердым раствором  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В этих же огнеупорах, но дополнительно термообработанных еще в течение 18 ч (при 1580 °С), размер таких зерен значительно увеличился и соответственно составляет  $\sim 150$ ,  $\sim 300$  и  $\sim 500$  мкм. Такой же закономерности подчиняется и толщина «каемок» твердого

раствора  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  вокруг зерен корунда, которые еще не полностью стали твердым раствором, в огнеупорах с 5, 10, 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , обожженных в течение 6 ч (при 1750 °С), она соответственно составляет ~ 40—150, ~ 60—200 и ~ 70—400 мкм; в огнеупорах же, которые дополнительно термообработаны еще в течение 18 ч (при 1580 °С), она составляет ~ 50—200, ~ 100—300 и ~ 150—500 мкм.

Размер кристаллов твердого раствора  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и размер пор для каждого конкретного содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в огнеупоре (5, 10 или 15 %) практически не зависят от времени и среды термообработки, однако они прямо пропорционально зависят от количества оксида хрома и соответственно составляют: размер кристаллов ~ 4—40, ~ 6—60 и ~ 8—70 мкм; размер пор ~ 4—40, ~ 6—40 и ~ 8—80 мкм. Эти закономерности полностью согласуются с данными по пористости и прочности исследуемых огнеупоров, приведенными в табл. 1, — чем меньше размер кристаллов и размер пор, тем более низкая пористость и более высокая прочность изделий, что, как общеизвестно, является характерным для всех материалов. Поэтому выбор огнеупоров (с 5, 10 или 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) необходимо осуществлять с учетом конкретных условий их службы.

Таким образом, в результате выполненных петрографических исследований корундохромоксидных огнеупоров с содержанием 5, 10 и 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , обожженных в течение 6 ч (при 1750 °С) и дополнительно термообработанных еще в течение 18 ч (при 1580 °С), выявлены закономерности влияния количества оксида хрома на кинетику изменения в этих огнеупорах соотношения между корундом и твердым раствором  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а также на размер в них кристаллов твердого раствора и пор.

## Заключение

Выполнены петрографические исследования корундохромоксидных огнеупоров с содержанием 5, 10 и 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , обожженных в течение 6 ч (при 1750 °С) и дополнительно термообработанных еще в течение 18 ч (при 1580 °С), и выявлены закономерности влияния количества оксида хрома на кинетику изменения в этих огнеупорах соотношения между корундом и твердым раствором  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а также на размер в них кристаллов твердого раствора и пор. Выбор огнеупоров (с 5, 10 или 15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) следует осуществлять с учетом конкретных условий их службы.

## Библиографический список

1. Вибролитые особосложные корундовые огнеупоры для реактора производства технического углерода / [Устиченко В. А., Золотухина Л. Н., Ковалев А. Б., Гринева Н. И.] // 36. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВ імені А. С. Бережного». — Х. : Каравела, 2006. — № 106. — С. 16—22.
2. Устиченко В. А. О службе вибролитых особосложных корундовых блоков в реакторах производства технического углерода / Устиченко В. А., Ковалев А. Б., Гринева Н. И. // Технология и применение огнеупоров и техн. керамики в пром-сти : междунар. науч.-техн. конф., 25—26 апр. 2007 г. : тез. докл. — Х. : Каравела, 2007. — С. 9—10.
3. Устиченко В. А. Результаты испытаний корундовых огнеупоров в реакторе производства технического углерода / [Устиченко В. А., Гринева Н. И., Карякина Э. Л., Комарова А. И.] // Технология и применение огнеупоров и техн. керамики в пром-сти : междунар. науч.-техн. конф., 3—4 апр. 2008 г. : тез. докл. — Х. : Каравела, 2008. — С. 22—23.
4. Электронно-микроскопические исследования вибролитых корундовых огнеупоров после службы в камере горения реактора производства технического углерода / Карякина Э. Л., Примаченко В. В., Устиченко В. А. [и др.] // 36. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВ ім. А. С. Бережного». — Х. : Каравела, 2008. — № 108. — С. 60—64.
5. Unshaped and Shaped Refractories for Carbon Black Production Reactors Lining / V. V. Primachenko, V. V. Martynenko, I. G. Shulik [etc.] // Proc. 6<sup>th</sup> International Symposium of Refractories. ZHENGZHOY, CHINA, 18—21 Oct. 2012. — P. 272—275.
6. Примаченко В. В. Корундовые огнеупоры с добавкой оксида хрома для службы в реакторах производства техуглерода / [Примаченко В. В., Шулик И. Г., Гальченко Т. Г., Гринева Н. И.] // Технология и применение огнеупоров и техн. керамики в пром-сти : междунар. науч.-техн. конф., 28—29 апр. 2009 г. : тез. докл. — Х. : Каравела, 2009. — С. 5—6.
7. Корундохромоксидные огнеупоры и низкоцементный хромсодержащий корундовый бетон для службы в реакторах производства техуглерода / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 4. — С. 44.
8. Примаченко В. В. Зависимость свойств корундовых огнеупоров для реакторов производства технического углерода от количества добавки оксида хрома / Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Шулик И. Г. [и др.] // Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов : междунар. науч.-техн. конф., 20—23 сент. 2010 г. : тез. докл. — Х. : Каравела, 2010. — С. 53—54.
9. Исследование влияния количества добавки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на свойства корундовых огнеупоров для футеровки реакторов производства техуглерода / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик [и др.] // 36. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВ ім. А. С. Бережного». — Х. : Каравела, 2010. — № 110. — С. 149—160.
10. Пат. 98854 Украина, МПК С 04 В 35/101, С 04 В 35/66, С 04 В 35/105. Шихта для виготовлення корундових вогнетривких виробів / Примаченко В. В., Шулик І. Г., Гальченко Т. Г., Грищук Л. В., Гриньова Н. І. ; заявник та патентовласник ПАТ «УКРНДІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — № а 2010 12200 ; заявл. 15.10.2010 ; опубл. 25.04.2012, Бюл. № 8.

*Рецензент к. т. н. Криворучко П. П.*