*Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института, том XXXII, вып. 3, 1956 г.*

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $Cr_2O_3$—$SiO_2$ (К ПРОБЛЕМЕ НАХОЖДЕНИЯ НОВЫХ ВЫСОКООГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ)

Канд. хим. наук *В. Ф. Смачная*, проф. *П. Я. Сальдау*

Развитие современной электрометаллургии выдвигает вопрос об изыскании новых высокоогнеупорных материалов, обусловливающих повышение срока службы и производительности электропечей. Исследование зависимости температуры плавления от состава смесей высокоогнеупорных материалов, особенно определение областей образования твердых растворов, обладающих высокой огнеупорностью, представляет один из путей нахождения высокоогнеупорных материалов. Среди существующих огнеупоров большого внимания заслуживают хромистый железняк, магнезит, двуокись циркония и др.

В настоящее время уже имеется ряд изученных систем окиси хрома с окисями MgO, CaO, $Al_2O_3$, $ZrO_2$. Система же $Cr_2O_3$ — $SiO_2$ еще не изучалась. Исследование ее проводилось нами в связи с последующим изучением тройной системы $Cr_2O_3$ — $SiO_2$ — $ZrO_2$, которая представляет не только теоретический, но и практический интерес в изыскании новых высокоогнеупорных материалов.

Для изучения диаграммы состояния системы $Cr_2O_3$ — $SiO_2$ применялись термический, химический и микроскопический методы исследования.

Выражаем искреннюю признательность доктору технических наук Н. Е. Филоненко за ценные советы по микроскопическому анализу.

1 *Исходные материалы и приготовление образцов.* Исходными материалами были: окись хрома, приготовленная из химически чистого хромовокислого аммония путем прокаливания, и окись кремния, полученная из горного хрусталя, тщательно очищенная многократной обработкой соляной кислотой.

Химический анализ показал следующий состав исходных материалов (в %):

$Cr_2O_3$ — 99,91; $\Sigma R_2O_3$ — 0,03; CaO — 0,01; $K_2O + Na_2O$ — 0,02;

$SiO_2$ — 99,88; $\Sigma R_2O_3$ — 0,07; CaO — 0,05; $K_2O + Na_2O$ — 0,01.

Исходные вещества тщательно истирались в агатовой ступке и просеивались через сито в 200 меш. Навески исходных веществ перемешивались сначала в бюксе непрерывным встряхиванием в течение 30—40 мин., а затем растирались в большой агатовой ступке в течение примерно часа. Смеси составлялись через 5 и 10 мол. %. Из каждой смеси на бакелитовом или декстриновом растворах готовились образцы в виде небольших конусов, весом до 1 *г*. Конусы высушивались сначала на воздухе, затем в сушильном шкафу, после чего прокаливались в муфельной печи

при 850—950°. После прокаливания они приобретали достаточную механическую прочность, необходимую при последующем плавлении.

2. *Аппаратура и метод исследования.* Плавление исследуемых образцов производилось при помощи кислородно-ацетиленового пламени в печи, усовершенствованной Н. А. Жирновой и П. Я. Сальдау [1, 2].

Температура плавления измерялась оптическим пирометром, градуировка которого производилась по температурам плавления чистых веществ: платины, окиси алюминия, окиси кальция и двуокиси циркония.

Метод определения температур плавления исследуемых смесей и условия плавки конусов были теми же, что и в ранее исследованных системах $Cr_2O_3 — MgO$ и $Cr_2O_3 — ZrO_2$ [3, 4]).

3. *Химический анализ.* Для установления состава исследуемых смесей после сплавления полученные сплавы подвергались химическому анализу. Сплавленные верхушки конусов тщательно отделялись и истирались в агатовой ступке до тончайшего порошка, из которого брались навески для анализа весом около 0,2 *г*.

Разложение навески производилось путем сплавления ее с перекисью натрия в никелевых тиглях. В результате сплавления окись хрома переходила в расплав в виде растворимого хромата натрия. Определение окиси хрома производилось титрованием хромата сульфатом закиси железа с перманганатом.

Окись кремния определялась выпариванием навески со смесью серной и плавиковой кислот до прекращения выделения паров серной кислоты. Затем остаток прокаливался и взвешивался. Потеря в весе показывала содержание $SiO_2$.

В образцах с высоким содержанием окиси хрома, как свидетельствуют результаты анализов (табл. 1), потери хрома достигают 2 вес. %. В образцах же, богатых окисью кремния, содержание хрома уменьшается после плавления до 2,5 вес. %.

4. *Микроскопическое исследование.* Для установления природы кристаллических фаз все сплавы подвергались микроскопическому исследованию, которое производилось иммерсионным методом и показало следующее:

а. Сплавы, содержащие $Cr_2O_3$ от 95 до 25 мол. %, представлены двумя фазами: 1) окись хрома в тонких прозрачных зернах зеленого цвета с показателем преломления $N = 2{,}50$; 2) прозрачный минерал высоким светопреломлением, но ниже, чем у окиси хрома. Минерал обнаруживает резкий плеохроизм от розового до синего. Двупреломление небольшое. Показатель преломления $Np = 1{,}810 \pm 0{,}01$ — зеленый; $Ng = 1{,}902 \pm 0{,}01$ — розовый. Система, повидимому, ромбическая. По мере возрастания содержания окиси кремния в образцах количество второй фазы заметно увеличивается.

б. Сплав, соответствующий содержанию 75 мол. % $SiO_2$ и 25 мол. % $Cr_2O_3$, состоит из прозрачного минерала со светопреломлением $Np = 1{,}810$; $Ng = 1{,}902$, с резким плеохроизмом и небольшим двупреломлением.

в. Сплавы, содержащие от 78 мол. % $SiO_2$ и выше представлены двумя фазами: 1) прозрачным минералом с высоким светопреломлением и резким плеохроизмом; 2) бесцветным кварцевым стеклом с $N = 1{,}46$.

5. *Диаграмма равновесия системы* $Cr_2O_3 — SiO_2$. На основании найденных температур плавления смесей из $Cr_2O_3$ и $SiO_2$ и результатов исследования сплавленных образцов методами химического и микроскопи-

Таблица 1

**Результаты химического анализа и температур плавления смесей**

| № точки | Исходный состав | | | | Состав после плавления | | | | Температура плавления °С |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | мол. % | | вес. % | | мол. % | | вес. % | | |
| | $Cr_2O_3$ | $SiO_2$ | $Cr_2O_3$ | $SiO_2$ | $Cr_2O_3$ | $SiO_2$ | $Cr_2O_3$ | $SiO_2$ | |
| 1 | 95,0 | 5,0 | 97,92 | 2,08 | 90,11 | 9,89 | 95,68 | 4,15 | 2065 |
| 2 | 90,0 | 10,0 | 95,80 | 4,20 | 86,22 | 13,78 | 94,20 | 5,95 | 2035 |
| 3 | 80,0 | 20,0 | 91,02 | 8,98 | 76,66 | 23,34 | 89,90 | 10,03 | 1940 |
| 4 | 70,0 | 30,0 | 85,52 | 14,48 | 68,44 | 31,56 | 84,60 | 15,42 | 1850 |
| 5 | 65,0 | 35,0 | 82,46 | 17,54 | 63,63 | 36,37 | 81,67 | 18,45 | 1750 |
| 6 | 60,0 | 40,0 | 79,16 | 20,84 | 59,10 | 40,90 | 78,49 | 21,47 | 1770 |
| 7 | 55,0 | 45,0 | 75,58 | 24,42 | 56,67 | 45,33 | 75,34 | 24,71 | 1850 |
| 8 | 50,0 | 50,0 | 71,68 | 28,32 | 49,94 | 50,06 | 71,50 | 28,33 | 1885 |
| 9 | 45,0 | 55,0 | 67,44 | 32,56 | 45,27 | 54,73 | 67,59 | 32,30 | 1920 |
| 10 | 40,0 | 60,0 | 62,79 | 37,21 | 40,62 | 59,38 | 63,41 | 36,63 | 1950 |
| 11 | 35,0 | 65'0 | 57,68 | 42,32 | 35,90 | 64,10 | 58,53 | 41,30 | 1965 |
| 12 | 30,0 | 70,0 | 52,03 | 47,97 | 31,23 | 68,77 | 53,40 | 46,47 | 1975 |
| 13 | 25,0 | 75,0 | 45,77 | 54,23 | 26,05 | 73,95 | 47,13 | 52,90 | 1995 |
| 14 | 20,0 | 80,0 | 38,76 | 61,24 | 21,31 | 78,69 | 40,64 | 59,32 | 1950 |
| 15 | 15,0 | 85,0 | 30,88 | 69,12 | 15,69 | 84,31 | 31,90 | 67,80 | 1900 |
| 16 | 10,0 | 90,0 | 21,96 | 78,04 | 13,41 | 86,59 | 23,83 | 76,10 | 1900 |
| 17 | 5,0 | 95,0 | 11,75 | 88,25 | 6,04 | 93,96 | 13,95 | 86,07 | 1680 |

ческого анализов построена диаграмма равновесия системы $Cr_2O_3$ — $SiO_2$ (см. рисунок).

Линия ликвидуса состоит из трех ветвей: $AE_1$, $E_1CE_2$, $E_2D$, отвечающих первичному выделению трех различных фаз.

Температура плавления чистой окиси хрома принята по данным исследования 2120° [3, 4]. Введение окиси кремния постепенно понижает температуру плавления до эвтектической точки $E_1$, отвечающей составу 65 мол. % $Cr_2O_3$ и 35 мол. % $SiO_2$, плавящемуся при 1750°

Микроскопическое исследование сплавленных образцов показало наличие в этой области двух кристаллических фаз. Первая с показателем преломления $N = 2{,}5$, что соответствует чистой окиси хрома, вторая с $Np = 1{,}810$, $Ng = 1{,}902$, что не соответствует светопреломлению чистых веществ $Cr_2O_3$ и $SiO_2$.

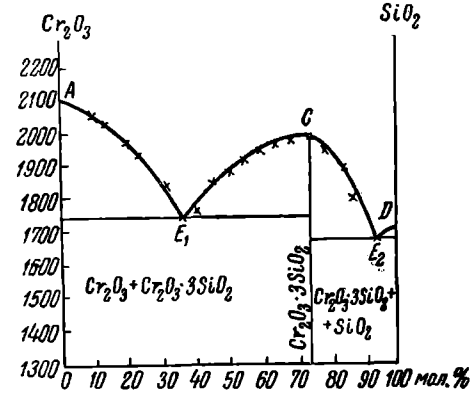



Диаграмма состояния системы $Cr_2O_3$ — $SiO_2$

При дальнейшем увеличении содержания окиси кремния температура плавления смесей плавно повышается и достигает максимума 1995° в точке $C$, отвечающей составу 25 мол. % $Cr_2O_3$ и 75 мол. % $SiO_2$, что соответствует молекулярному отношению компонентов $Cr_2O_3$ $SiO_2 = 1$ 3. Так как температурный максимум на линии ликвидуса соответствует кратному молекулярному соотношению компонентов и результаты микроскопического анализа устанавливают наличие в сплаве этого состава только одной фазы, показатель

преломления которой $Np = 1{,}810$, $Ng = 1{,}902$, можно сделать заключение об образовании химического соединения $Cr_2O_3\ 3SiO_2$, плавящегося без разложения.

С увеличением содержания $SiO_2$ температура плавления смесей снова понижается до второй эвтектической точки $E_2$, отвечающей составу 5 мол. % $Cr_2O_3$ и 95 мол. % $SiO_2$, плавящемуся при 1680° Микроскопическое исследование сплавленных образцов показало в этой области наличие двух фаз: первой — с показателем преломления $Np = 1{,}810$, $Ng = 1{,}902$; второй, — представленной бесцветным стеклом с $N = 1{,}46$. Дальнейшее увеличение содержания окиси кремния вызывает повышение температуры плавления до 1715° — температуры плавления чистой окиси кремния.

## Выводы

1. По результатам исследования, произведенного методами термического, химического и микроскопического анализов, построена диаграмма равновесия системы $Cr_2O_3$ — $SiO_2$.

2. По кривой плавкости и микроскопическим анализам установлено, что в системе $Cr_2O_3$ — $SiO_2$ существует химическое соединение, отвечающее составу $Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2$ и плавящееся без разложения при 1995°

3. Установлены две эвтектики: а) 65 мол. % $Cr_2O_3$ и 35 мол. % $SiO_2$ с температурой плавления 1750°; б) около 5 мол. % $Cr_2O_3$ и приблизительно 95 мол. % $SiO_2$ с температурой плавления примерно 1680°

## ЛИТЕРАТУРА


1. Жирнова Н. А. Диаграмма плавкости системы $ZrO_2$ — $SiO_4$. Труды Всесоюзного научно-исследовательского института керамики, 1934, вып. 45.
2. Сальдау П. Я., Жирнова Н. А. Диаграмма плавкости тройной системы $ZrO_2$—$MgO$ — $Al_2O_3$. Записки Ленинградского горного института, 1948, т. XX.
3. Смачная В. Ф., Сальдау П. Я. Физико-химическое исследование двойной системы $Cr_2O_3$ — $MgO$. Записки Ленинградского горного института, 1950, т. XXIV.
4. Смачная В. Ф., Сальдау П. Я. Физико-химическое исследование двойной системы $Cr_2O_3$ — $ZrO_2$. Записки Ленинградского горного института, 1950, т. XXIV.