

# ZONÁRNOST RUBÍNU V TAVENÝCH ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLECH S OBSAHEM CHRÓMU

MILOSLAV BARTUŠKA, VÁCLAV HULÍNSKÝ

Vysoká škola chemicko-technologická, Katedra technologie silikátů, Suchbátarova 5, 166 28 Praha 6

Došlo 8. 5. 1981

*Chrómu v krystalech rubínu (chrómokorundu) je přednostně koncentrován do zeleného jádra krystalu (82% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), kdežto v růžových lemech klesá obsah Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> až na 33%. Zonárnost chrómokorundu je důsledkem krystalizace tuhého roztoku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kdy primární krystaly jsou bohatší výše uvedenou složkou než výchozí tavenina. Nerovnovážné složení směsného krystalu zůstává zachováno v důsledku rychlého poklesu teploty. 96% rel. z celkového obsahu 28% abs. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je koncentrováno do chrómokorundu, zbytek do skelné fáze, která obsahuje necelých 5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 22% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 12% Na<sub>2</sub>O.*

## ÚVOD

Intenzifikace tavení sodnovápenatých skel a rozšíření výroby některých silně korozivních skel, např. pro vlákna, přineslo i požadavek zvýšení korozní odolnosti žárovzdorných materiálů. Pro kontakt se sklovinou na exponovaných místech již nestačil hutný korundo-baddeleyitový materiál se 40—42% ZrO<sub>2</sub>. Zvýšení korozní odolnosti bylo dosaženo u nových materiálů přísadou Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jehož příznivý vliv je dvojího druhu [1]. Velmi nízká rozpustnost Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — v běžných sklovinách nejvýše 2—3% [2] — má za následek malý rozdíl mezi nasycenou a počáteční koncentrací Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u fázového rozhraní, a tím i nízkou hnačí sílu pro difúzní mechanismus rozpouštění v podhladinové oblasti. Snížení povrchového napětí vlivem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vede ke snížení rozdílu v povrchovém napětí nasyceného korozního produktu a tavené skloviny na styku tří fází. Důsledkem je vynikající korozní odolnost u hladině a vůči vrtání bublinami plynu, jež je asi dvaapůlkrát vyšší než u materiálů korundo-baddeleyitových [1]. Nové materiály přinesly sice zvýšení korozní odolnosti, která roste úměrně s obsahem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mohou však s ohledem na nízkou rozpustnost, vysokou tenzi a barvicí schopnost Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zhoršit v některých případech [3] jakost skla tvorbou kaménků, šlír a zbarvením. Uplatňuje se zejména forma, v jaké je Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vázán (eskolait, chromspinel, rubín, skelná fáze), texturní i strukturní faktory materiálu a atmosféra v peci [4]. Studium vazby chrómu ve fázovém složení a změně na korozním rozhraní má proto i praktický význam.

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V českých sklárnách byly získány zkušenosti s tavením chromkorundo-baddeleyitovým materiálem ER 216, použitým s úspěchem na průtocích celoelektrických pecí [1]. Chemické a fázové složení uváděné výrobcem [3], [5] a fázové složení zjištěné experimentálně je v tabulce I.

Fázové složení bylo stanoveno z nábrusu lineární analýzou na integračním stolku, a to ve vzorku z oblasti asi 10 mm pod povrchem odlitého bloku. Struktura materiálu je patrna z obr. 1, z něhož plyne, že převládající fází je chromkorund, v izometrických ostrohranných průřezech. Menší krystaly ( $\varnothing$  pod 20  $\mu$ m) jsou v celém objemu průhledné, s typicky růžovou barvou chromitého rubínu. Větší krystaly mají

## Tabulka I

Chemické a fázové složení materiálu ER 216

Chemické složení údaj [3] (% hmot.)		Fázové složení		
			Údaj [3] (% hmot.)	Experim. stanovení (% objem.)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,0	chrómkorund celkem	52,5	46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,3	chrómkorund — jádra (zelená)	—	9
ZrO <sub>2</sub>	28,0	chrómkorund — okraje + malé krystaly (růžové)	—	37
SiO <sub>2</sub>	14,5			
TiO <sub>2</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	baddeleyit	27,5	24
Na <sub>2</sub> O	1,1	skelná fáze	20,0	30

růžové pouze lemy o tloušťce pod 10  $\mu\text{m}$ , zatímco jádra krystalů prosvítají sytě zeleně. Rozdíly v barvě směsných krystalů Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> odpovídají i rozdíly v intenzitě reflexe dopadajícího světla. V jádrech velkých krystalů je reflexe zřetelně vyšší než v okrajových lemech a malých krystalech (obr. 1). Rozhraní mezi jádrem a lemem je poměrně ostré. Rozdíly v optických vlastnostech zón chrómkorundu se potvrdily i při rentgenografickém stanovení fázového složení, a to zdvojenými liniemi korundu. Linie s vyššími parametry  $d_{hkl}$ , blíže se eskolaitu (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dokládají paralelní přítomnost dvou tuhých roztoků Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, s odlišným poměrem obou složek. Jde tedy o typickou zonární stavbu, vyskytující se u minerálů s izomorně proměnným chemickým složením, u nichž při růstu krystalu z taveniny narůstají kolem jádra soustředné vrstvy, tzv. zóny, s odlišným poměrem některých složek. Jako příklad možno uvést plagioklasy (záměna Na a Ca), v technických materiálech pak melilit ve vysokopece strusce (záměna Fe a Mg, Fe a Al, Na a Ca, Si a Al) nebo C<sub>3</sub>S v portlandském slínku (Al a Si).

Na obvodu chrómkorundu je převážně koncentrován baddeleyit v zaoblených protáhlých zrnech, zčásti seskupený do dendritů s laločnatými průřezy. Veškerý baddeleyit je vyloučen izolovaně, na rozdíl od vrostlic baddeleyitu v korundu, vytvářející eutektoidní tzv. síťovitou strukturu následkem společné krystalizace v materiálech korundo-baddeleyitových. Skelná fáze vytváří spojitou mezikrystalickou hmotu. Ojedinele obsahuje lišty sekundárního korundu, vyloučeného až při tuhnutí skelné fáze a dokládající vysoký obsah Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v této fázi. Zcela ojedinelé částice vyredukovaného kovu ( $\varnothing$  pod 2  $\mu\text{m}$ ) svědčí o částečně redukčních poměrech při tavení.

Zonárnost rubínu a rozdělení chrómu mezi jednotlivé fáze materiálu ER 216 byly podrobněji studovány rentgenovou mikroanalýzou. Opakovanými bodovými analýzami bylo stanoveno jednak složení jádra a některých partií lemu chrómkorundu, jednak celkové složení skelné fáze. Lineární analýzou byl pak sledován průběh koncentrace Cr, Al, Si a Ca v profilu zonárního chrómkorundu a na jeho rozhraní se skelnou fází. Analyzovaná oblast je znázorněna na obr. 2. Experimentálně bylo ověřeno, že obsah Zr, Ti, Fe a Mg je jak v chrómkorundu, tak ve skelné fázi pod mezí citlivosti metody. Výsledky bodových analýz jsou uvedeny v tabulce II. Nutno připomenout, že body 4 a 6 nepředstavují ostré rozhraní mezi jádrem krystalu a okrajovou zónou, popř. mezi okrajem krystalu a skelnou fází. Následkem experimentálních

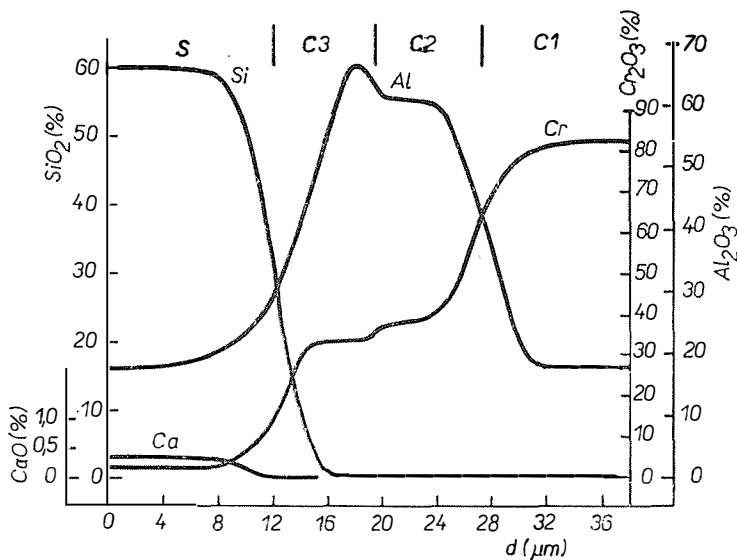
Tabulka II

Chemické složení zón rubínu a skelné fáze (% hmot.)

Jádro krystalu	Okrajová zóna			Skelná fáze	
	Bod č. 4	Bod č. 5	Bod č. 6		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82,1	77,3	56,8	54,1	4,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,2	23,2	41,1	45,2	21,7
SiO <sub>2</sub>	0	0	0	0	61,3
Na <sub>2</sub> O	0	0	0	0	11,5
CaO	0	0	0	0	0,3

Poznámka: Body č. 4, 5 a 6 jsou vzájemně vzdáleny 5 μm.

podmínek, charakteristických pro rentgenovou mikroanalýzu, je pod označením „bod“ zachyceno složení objemu přibližně kulovitého tvaru o průměru několik μm. Měření oblasti interferují tedy svým rozsahem se šířkou výše uvedených oblastí. Ze stejného důvodu se jeví fázové rozhraní mezi krystalem a skelnou fází, vyjádřené průběhem koncentrací na obr. 3, jako difúzní, o šířce asi 8–10 μm, přestože obrázkem 1 a 2 je jednoznačně doložen poměrně ostrý, nespojitý průběh tohoto rozhraní.



Obr. 3. Průběh koncentrace Cr, Al, Si a Ca podél dráhy, znázorněné na obr. 2; S — oblast skelné fáze, C<sub>2</sub> a C<sub>3</sub> — okrajové zóny chrómkorundu, C<sub>1</sub> — jádro chrómkorundu.

Z výsledku lineární analýzy lze oprávněně předpokládat, že koncentrace Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> roste od minima při cca 18 % v jádru krystalu až na maximální hodnotu cca 67 % na okraji periferní zóny. V reciprokém poměru se mění koncentrace Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Z obr. 3 je dále zřejmé, že okrajový lem se skládá ze dvou zón, s mírně odlišným poměrem obou složek (cca o 6 %). Ze složení skelné fáze lze pak dále vypočítat fázové složení materiálu

ER 216 za předpokladu, že veškerý  $\text{SiO}_2$  je koncentrován ve skelné fázi a veškerý  $\text{ZrO}_2$  v baddeleyitu, což se analyticky potvrdilo, a že celkový obsah  $\text{SiO}_2$  v materiálu (14,5 % hmot.) platí i pro analyzovaný vzorek. S ohledem na určitou segregaci při krystalizaci tavených materiálů lze poslední předpoklad uvažovat jen v určitém přiblížení. Obsah skelné fáze by pak činil 23 % hmot., baddeleyitu 28 % hmot. a chrómkorundu 49 % hmot., což je v přijatelné shodě s údaji výrobce v tabulce I.

#### DISKUSE VÝSLEDKŮ

Vysoká koncentrace  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  v jádru chrómkorundu odpovídá jak vysoké reflexi odraženého světla, tak sytě zelené barvě, charakteristické pro vysocechromité tuhé roztoky  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Primární vylučování chrómem bohatého směsného krystalu je dáno mechanismem krystalizace tuhých roztoků s neomezenou mísitelností složek. Pevná fáze na počátku krystalizace je vždy bohatší na vyšetařící složku, tj.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , zde v poměru k  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5,5 : 1, než odpovídá její koncentraci ve výchozí tavenině, kde obě složky jsou v poměru 1 : 1. S ohledem na vysokou krystalizační schopnost  $\text{Cr}^{3+}$  probíhá vylučování primárního vysocechromitého tuhého roztoku zřejmě natolik rychle, že poměr obou složek je v jádru chrómkorundu téměř konstantní. Přednostním ochuzováním taveniny o chromitou složku se vytvářejí podmínky pro následné narůstání soustředných zón s významným vzrůstem koncentrace  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a vzniká typická zonární stavba. Rychlý pokles teploty při krystalizaci odlévaných bloků zabraňuje vyrovnání koncentračních rozdílů a vede k zafixování nerovnovážného složení krystalu.

Téměř veškerý  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — přibližně 27 % absol. z celkových 28 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — je vzhledem ke své krystalizační schopnosti a nízké rozpustnosti koncentrován do krystalické fáze a zvyšuje podstatně její odolnost vůči korozi. Jinak je tomu u podstatně rozpustnějšího  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , jehož přechází do skelné fáze téměř pětinašobek než  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  přes stejný poměr ve výchozí tavenině. Skelnou fázi chrómkorundo-baddeleyitového materiálu možno charakterizovat jako vysocechlinité sodné sklo. Na rozdíl od skelné fáze v korundo-baddeleyitových materiálech neobsahuje  $\text{ZrO}_2$ , ale malé množství  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Poměr převládajících složek je však ve skelné fázi obou materiálů podobný ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RO} + \text{R}_2\text{O}$ ) [6].

Nerovnoměrné rozdělení koncentrace  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  v profilu krystalu se projevuje jak v mechanismu rozpouštění chrómkorundu (I), tak ve strukturně produktní korozi. Přednostně se rozpouští chrómem chudší lem, za vylučování tabulek eskolaitu ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) v důsledku přesycení korozní taveniny (obr. 4). Po úplném rozpouštění krystalu chrómkorundu vzniká na jeho místě pseudomorfóza, tvořená skelnou fází a agregáty eskolaitu s těsnějším seskupením v oblasti původního vysocechromitého jádra chrómkorundu než v oblasti lemu.

Vhodná kombinace metod optické mineralogie a rentgenové mikroanalýzy přispěla k poznání struktury a chemismu nových tavených materiálů s obsahem chrómu a procesů při jejich krystalizaci i korozi.

#### Literatura

- [1] Bartuška M., Smrček A.: *Sklář a keramik* 31, 3 (1981).
- [2] Volf M. B.: *Chemie skla*. SNTL, Praha 1978.
- [3] Recasens J., Gardiol M.: *XI. Intern. Congres on Glass, Prague 1977*. Proceedings sv. V., str. 97.
- [4] Davis A. D.: Seminář o zárovnzlořných materiálech Corhart. Media, Praha 6. 5. 1981.
- [5] Jeanvoine P., Gardiol M.: *Glastechn. Ber.* 50, 171 (1977).
- [6] Bartuška M., Růžek J., Šilná G.: *Silikáty* 11, 231 (1970).

ЗОНАРНОСТЬ РУБИНА В ПЛАВЛЕННЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ ХРОМ

Милослав Бартушка, Вацлав Гулински

*Кафедра технологии силикатов Химико-технологического института, Прага*

В материале ER 216, химический и фазовый состав которого приводится в табл. I, не удалось установить, в отличие от корундо-бадделитовых материалов, сетчатую структуру, образованную вростками бадделита в корунд, и наоборот, установили взаимно изолированную кристаллизацию бадделита и хромкорунда. Большие кристаллы хромкорунда имеют зональное строение, вокруг зеленого ядра находится розовая кайма. Малые кристаллы хромкорунда имеют розовую окраску в целом объеме. Параллельное существование двух твердых растворов с разным отношением  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  было доказано рентгенографически удвоением диний. С помощью рентгеновского микроанализа была доказана преобладающая концентрация  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в ядро хромкорунда (82 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), в то время как в каймах и в небольших, позднее выделяемых кристаллах, понижается содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  до 33 %. Концентрация  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет обратный ход. Зонарность хромкорунда является результатом механизма кристаллизации твердых растворов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , первичные кристаллы которых являются более богатым высокоплавящимся компонентом по сравнению с исходным расплавом. Вследствие резкого понижения температуры при кристаллизации отливаемых блоков происходит фиксирование неравновесного состояния смесительного кристалла. Неравномерное распределение концентрации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  проявляется в структуре продуктов коррозии хромкорунда, после растворения которого возникает псевдоморфоза. Она образуется стекловидной фазой и агрегатами эсколанта ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), с более тесной группировкой в области исходного ядра хромкорунда по сравнению с областью внешней каймы с низким содержанием хрома. 96 % относительных из общего содержания 28 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  сосредоточено в хромкорунде и повышает его коррозионность. Оставшееся количество  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  находится в стекловидной фазе, состав которой приводится в табл. II и которая по отношению своих преобладающих компонентов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RO} + \text{R}_2\text{O}$ ) похожа на стекловидную фазу в корундо-бадделитовых материалах.

*Рис. 1. Структура хромкорундо-бадделитового материала ER 216 в области приблизительно 10 мкм под поверхностью отливки; В — бадделит, С<sub>1</sub> — светлые ядра кристаллов хромкорунда, С<sub>2</sub> — более темные каймы кристаллов хромкорунда, S — стекловидная фаза, P — закрытая пора. Отраженный свет.*

*Рис. 2. Область, в которой проводили линейный рентгеновский микроанализ (путь обозначенный через белую линию). Отраженные электроны.*

*Рис. 3. Ход концентрации Cr, Al, Si и Ca вдоль пути, изображенному на рис. 2; S — область стекловидной фазы, С<sub>2</sub> и С<sub>3</sub> — крайние зоны хромкорунда, С<sub>1</sub> — ядро хромкорунда.*

*Рис. 4. Структура хромкорундо-бадделитового материала, корродируемого натриево-кальциевой стекломассой в области приблизительно 1 мм под разделом фаз; E — эсколант, остальные фазы обозначаются согласно рис. 1. Направо сверху находится только частично разложившийся хромкорунд с сохранившимися ядрами и с каймой вторичного эсколанта. Отраженный свет.*

ZONALITY OF RUBY IN FUSION-CAST CHROME-CONTAINING REFRACTORIES

Miloslav Bartuška, Václav Hulínský

*Institute of Chemical Technology, Department of the Technology of Silicates, Prague*

The ER 216 refractory material, the chemical and phase composition of which is listed in Table I, was found to have a structure created by isolated crystallization of baddeleyite and chrome-corundum, as compared to the structure of corundum-baddeleyitic refractories which is composed of baddeleyite embedded in corundum. The large chrome-corundum crystals have the zonal structure — there is a pink fringe around the green core. The small chrome-corundum crystals are pink throughout their volume. The parallel existence of two solid solutions with various

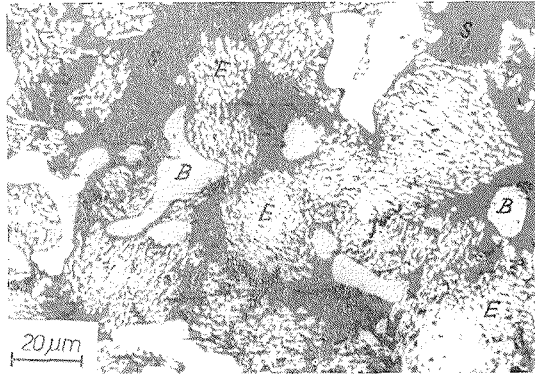
$\text{Cr}_2\text{O}_3$  to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ratios has likewise been confirmed by X-ray refraction which yields twinned lines. X-ray microanalysis has revealed preferential concentration of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  towards the chrome-corundum core (82%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) while in the fringes and in the small, more recently precipitated crystals, the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  content falls down to 33%. The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  concentration shows an opposite course. Zonality of chrome corundum results from the mechanism of crystallization of solid  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , the primary crystals of which are richer in the higher-melting component than the initial melt. As a consequence of the rapid temperature decrease taking place during the casting of blocks, the inequilibrium composition of the mixed crystals will freeze in. The non-uniform distribution of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  concentration is projected into the structure of the products obtained by the corrosion of chrome corundum, the dissolution of which yields pseudomorphoses. These are composed of a glassy phase and aggregates of escolaita ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), with a denser packing in the region of the original chrome-corundum core than in the region of the outer fringe poorer in its chrome content. About 96 relative percent of the total  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  content of 28% is concentrated in the chrome corundum, improving its resistance to corrosion. The remaining  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  is contained in the glassy phase, the composition of which is specified in Table II, and which resembles the glassy phase in corundum-baddeleyitic refractories by the ratio of its majority components ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RO} + \text{R}_2\text{O}$ ).

*Fig. 1. The structure of the BR 216 chrome corundum-baddeleyitic refractory about 10 mm below the surface of the cast block; B — baddeleyite,  $C_1$  — light-coloured cores of chrome corundum crystals,  $C_2$  — darker fringes of chrome corundum crystals, S — glassy phase, P — a closed pore. Reflected light.*

*Fig. 2. The region where linear X-ray microanalysis was performed (the path indicated by the white line). Reflected electrons, compo.*

*Fig. 3. The course of concentration of Cr, Al, Si and Ca along the path indicated in Fig. 2; S — glassy phase region,  $C_2$  and  $C_3$  — chrome corundum fringe zones,  $C_1$  — chrome corundum core.*

*Fig. 4. The structure of a chrome corundum-baddeleyitic material corroded by soda-lime glass in a region about 1 mm below the phase boundary; E — escolaita, the other phases are designated in the same way as in Fig. 1. Bottom right, partly decomposed chrome corundum with a well-preserved core and a fringe of secondary escolaita. Reflected light.*



Obr. 4. Struktura chrómkorundo-baddeleyitového materiálu korodovaného sodnovápenatou sklovinou v oblasti asi 1 mm pod fázovým rozhraním E — eskolaít, ostatní fáze označeny jako na obr. 1. Vpravo pole pouze částečně rozložený chrómkorund se zachovaným jádrem a s lemem sekundárního eskolaítu. Odražené světlo.