

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ и С. Г. ТРЕСВЯТСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА СПЕКАЕМОСТЬ ОКИСИ ХРОМА

Оксид хрома имеет температуру плавления 2110° ⁽¹⁾ и принадлежит к высокоогнеупорным окислам. Отличительной особенностью изделий из окиси хрома является их высокая электропроводность, значительно превышающая электропроводность изделий из окислов алюминия, бериллия, магния, циркония и др. Удельное электросопротивление изделий из окиси хрома при 800° составляет только 5—10 ом·см ⁽²⁾ и при 1500° 0,5—1,0 ом·см ⁽³⁾. Однако вследствие плохого спекания окиси хрома изготовление из нее прочных и плотных изделий затруднительно ^(3, 4).

Наши исследования показали, что плохое спекание окиси хрома наблюдается при ее обжиге в окислительной среде. Если же обжигать изделия из окиси хрома без кислорода, например в среде нейтрального защитного газа, азота или аргона или же в вакууме, то оксид хрома хорошо спекается, образуя плотный кристаллический материал. В табл. 1 приводятся полученные нами данные по спеканию чистой окиси хрома при различных условиях обжига.

Химический анализ и рентгенографическое исследование образцов показали, что содержание хрома и кристаллическая решетка образцов, обожженных в различных условиях, одинаковы. Эти данные указывают, что при обжиге окиси хрома в нейтральной газовой среде не происходит восстановления до низших окислов, и оксид хрома сохраняется как таковая в виде Cr_2O_3 .

Однако при обработке водной измельченных образцов из окиси хрома, обожженных на воздухе, было отмечено окрашивание водной вытяжки в желтый цвет, что указывает на присутствие ионов шестивалентного хрома. Подобного явления не наблюдалось при обработке измельченных образцов, обожженных в вакууме или в среде нейтрального газа.

На основании этих наблюдений можно предположить, что причиной плохого спекания изделий из окиси

хрома в окислительной среде является частичное поверхностное окисление окиси хрома с образованием ионов шестивалентного хрома. При обжиге в нейтральной газовой среде окисление окиси хрома не происходит и ее спекание протекает нормально.

Таблица 1

Влияние газовой среды при обжиге на спекание чистой окиси хрома

Условия обжига	Т-ра обжига в $^{\circ}$		
	1400	1500	1600
Истинная пористость в %			
1. Обжиг в окислительной среде и пламенных печах	49,36	48,96	39,83
2. Обжиг в вакуумной печи при остаточном давлении 1—3 мм рт. ст.	46,38	13,61	11,46
3. Обжиг в среде нейтрального газа (азот)	45,89	16,61	10,50

То обстоятельство, что химический анализ не показывает значительных отклонений от стехиометрического состава, рентгенографическое определение не дает новых фаз, не противоречит предположению, так как окисление происходит только с поверхности, содержание высшей окиси невелико и лежит за пределами чувствительности указанных методов.

При обжиге в нейтральной газовой среде образцов, изготовленных из порошка окиси хрома, прокаленного предварительно при температуре 800—1000° на воздухе, наблюдается значительная усадка (15—20%), растрескивание и искривление изделий. Поэтому целесообразно некоторую часть окиси хрома (50—70 вес.%) предварительно обжигать, измельчать, смешивать с необожженной или низкообоженной окисью хрома и из такой смеси готовить изделия. Усадка при обжиге в этом случае составляет 5—7% и деформации изделий не наблюдается. Предварительный обжиг части окиси хрома нами производился при температуре 1500—1600° и окончательный обжиг изделий при 1600—1700°. Как предварительный, так и окончательный обжиг изделий производился в нейтральной газовой среде.

Изготовленные нами по описанной технологии плотные и прочные изделия из шихты состава: 50% окиси хрома, обожженной при температуре 1550° в газовой среде (азот), и 50% окиси хрома, обожженной в порошке при 800° на воздухе, имели следующие свойства. Усадка при обжиге изделий (обжиг в нейтральной газовой среде) 5—6%, объемный вес 4,27 г/см³, пористость 15,5% (при обычной технологии и обжиге изделий на воздухе пористость 35—40% и выше). Предел прочности при сжатии около 100 кГ/см² (при обычной технологии изготовления изделий предел прочности при сжатии около 90 кГ/см²). Средний коэффициент линейного расширения (при температурах 20—800°) $6,2—6,4 \cdot 10^{-6}$.

Плотные и прочные высокоогнеупорные изделия из чистой окиси хрома можно применять: 1) в качестве футеровочных материалов для печей и в виде тиглей для плавления различных сплавов металлов, содержащих хром; очевидно, что при этом не будет происходить загрязнения сплавов примесями; 2) в качестве неокисляющихся нагревательных элементов в «оксидных» печах сопротивления⁽⁵⁾; 3) в качестве термосопротивлений, пригодных для работы при высоких температурах.

Поступило
8 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Смачная, П. Я. Сальдау, Зап. Ленинград. горн. инст., 24, 153 (1950). ² С. Г. Тресвятский, Огнеупоры, № 2, 68 (1951). ³ J. R. Hensler, E. C. Neppu, J. Am. Ceram. Soc., 36, № 3 (1953). ⁴ П. С. Мамыкин, С. Г. Златкин, Огнеупоры, № 2, 990 (1928). ⁵ W. H. Davenport, S. S. Kistler, W. M. Wheldon, O. J. Whittemore, J. Am. Ceram. Soc., 33, No. 11, 333 (1950).