

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ
НАУК
КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

**Исследование влияния концентрации спеченного периклаза в
исходной шихте $MgO-\gamma-Al_2O_3$ на прочностные характеристики
получаемых керамических изделий**

Выпускная квалификационная работа
обучающегося по направлению подготовки 03.04.02 Физика
очной формы обучения, группы 07001542
Мамунина Кирилла Николаевича

Научный руководитель
канд. физ.-мат. наук
Сирота В.В.

Рецензент
заведующий секцией стекла,
кафедры технологии стекла и
керамики БГТУ им. Шухова,
д.т.н., профессор, академик РАН
Бессмертный В.С.

БЕЛГОРОД 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 Литературный обзор	5
1.1 Керамика из окиси магния	5
1.2 Спекание и особенности технологии получения керамики из окиси магния.....	6
1.3 Керамика из алюмомагнезиальной шпинели.....	11
1.4 Спекание керамики из алюмомагнезиальной шпинели.....	15
1.5 Шпинель: Свойства и применение в промышленности	17
1.6 Процессы шпинелеобразования в магнезиальношпинельных огнеупорах системы MgO — Al ₂ O ₃	23
1.7 Природный магнезит	28
1.8 Аморфные (криптокристаллические) магнезиты	29
2 Постановка цели и задачи исследования.....	31
3 Описание материала	32
4 Методики исследования	35
4.1 Методика получения керамических образцов	35
4.2 Методика проведения энергодисперсионного микроанализа.....	38
4.3 Методика измерения микротвердости.....	40
4.4 Методика измерения плотности гелиевым пикнометром	42
4.5 Методика исследования структуры спеченных образцов периклазо-шпинельной керамики методом растровой микроскопии.	43
4.6 Методика испытаний на сжатие керамических материалов	45
5 Результаты исследования и их обсуждение	48
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	55
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	57

ВВЕДЕНИЕ

Магнезиальные огнеупоры определяют технический прогресс и развитие высокотемпературных технологий в большинстве отраслей промышленности.

Современная концепция развития огнеупорной промышленности заключается в переходе на производство ресурсосберегающих огнеупоров нового поколения, отличающихся повышенной экологической безопасностью и износоустойчивостью.

Алюмомагнезиальная шпинель благодаря комплексу физико-химических свойств и, прежде всего, химической стойкости и высокотемпературной прочности является перспективным соединением для получения керамических материалов. Шпинельная керамика находит широкое применение при изготовлении защитных чехлов термопар, тиглей для плавки металлов.

В результате использования магнезиальных огнеупоров нового поколения повышается экологическая безопасность и безотходность производства, улучшаются условия труда, сокращаются энерго-, материало- и трудовые затраты. При этом увеличивается коэффициент оптимальности футеровок тепловых агрегатов с дополнительным выпуском продукции.

Поэтому реконструкция огнеупорного производства в направлении организации производства ресурсосберегающих магнезиальных огнеупоров нового поколения имеет актуальное значение.

1 Литературный обзор

1.1 Керамика из окиси магния

Окись магния представляет собой бесцветные кристаллы кубической сингонии. Плотность высокообожженной MgO составляет 3,58 г/см³, температура плавления равна 2800°C. Твердость по Моосу кристаллов MgO составляет 5,5—6, показатель преломления 1,736. Средняя удельная теплоемкость MgO при 100, 500 и при 1500°C равна 0,975; 1,09 и 1,22 кДж/(г*°C) соответственно. Теплота образования MgO составляет - 613 кДж/моль.

Окись магния стабильна на воздухе и не обнаруживает полиморфных превращений до температуры плавления; единственную модификацию MgO называют периклазом. В присутствии углерода MgO восстанавливается до металлического магния при температурах выше 1800°C; особенно интенсивно этот процесс происходит в вакууме. По своим химическим свойствам MgO является основным окислом и характеризуется высокой устойчивостью в контакте с веществами основного характера. С неорганическими кислотами MgO взаимодействует уже при комнатной температуре с образованием соответствующих солей; в органических кислотах высокообожженная MgO растворяется плохо. Низкообожженная MgO в тонкодисперсном состоянии легко взаимодействует с водой и водяным паром с образованием гидроокиси магния. При гидратации MgO на воздухе одновременно происходит и процесс карбонизации. Обжиг при высоких температурах и плавление снижают способность MgO к взаимодействию с водой. Однако паром при повышенной температуре и давлении даже плавленная MgO гидратируется легко[1].

Основными видами сырья, из которых путем химической переработки получают MgO различной чистоты, являются магнезиты, доломиты и морская вода. Химическая переработка магнезиального сырья для получения из него чистой MgO состоит в его растворении в кислотах, очистке растворов

с последующим осаждением гидрата или основного карбоната, которые прокаливают для получения MgO при температурах не ниже 600—800°C. При получении MgO из морской воды первоначально из нее удаляют соли кальция, затем переводят серноокислый магний в хлористый и осаждают с помощью Ca(OH)₂, гидроокись магния, которую прокаливают для получения MgO. Окись магния может быть получена также путем сжигания металлического магния в токе кислорода при температурах до 1200°C [4].

1.2 Спекание и особенности технологии получения керамики из окиси магния

Способ получения, степень чистоты и температуры прокаливания оказывают существенное влияние на дисперсность получаемого порошка MgO и его спекаемость в обжиге. Наибольшую способность к спеканию обнаруживают порошки, полученные из гидроокиси и гидрокарбоната магния при прокаливании при 900—1000°C; плохо спекаются порошки, получаемые из водного хлористого или азотнокислого магния. Активность к спеканию низкообожженной MgO обусловлена высокой дисперсностью порошков и дефектностью кристаллической решетки.

Однако при использовании таких порошков имеются определенные технологические трудности: они довольно легко гидратируются на воздухе и дают большую усадку в обжиге вследствие низкой плотности прессовок. Поэтому окись магния обычно обжигают при более высоких температурах и затем подвергают измельчению. Так как окись магния растворяется в кислотах, для ее измельчения наиболее целесообразно применять вибрационную мельницу, дающую малый намол железа (0,1—0,2% в пересчете на Fe₂O₃) и большую степень измельчения[7].

Техническую MgO (1% CaO и 0,8% остальных примесей) подвергают прокаливанию в интервале температур 800—1700°C и затем измельчают в течение 10—120 мин в вибромельнице. Процесс измельчения зависит от

температуры прокаливания. Для порошков, прокаленных ниже 1300°C в процессе измельчения, удельная поверхность и содержание фракций менее 10 мкм изменяются мало; в то же время насыпная масса резко увеличивается; это свидетельствует об уплотнении порошков. У порошков, обожженных при температуре выше 1300°C, удельная поверхность больше; увеличивается и содержание мелких фракций при времени помола до 30 мин. С увеличением времени помола более 30 мин количество мелких частиц уменьшается при одновременном увеличении удельной поверхности. Это говорит о процессе комкования мелких частиц без изменения их общей удельной поверхности. При времени помола 120 мин вместе с уменьшением количества мелких частиц наблюдается уменьшение и удельной поверхности порошков вследствие образования плотных агрегатов. Порошки, обожженные при пониженных температурах (ниже 1300°C), характеризуются повышенной гидратацией, степень которой существенно снижается для порошка, прокаленного при 1300°C[11].

Плотность прессовок ($p = 50 \text{ МН/м}^2$) из неизмельченных порошков повышается с увеличением температуры прокаливания. При температуре прокаливания 1100—1300°C плотность прессовок составляет около 46% от теоретической, а после прокаливания при 1600°C она возрастает до 54%.

Измельчение порошков MgO способствует существенному повышению плотности прессовок. Наилучшей спекаемостью из немолотых порошков характеризуется MgO, прокаленная при 900—1100°C. После обжига при 1700—1750°C образцы из таких порошков имели плотность 95,5—96,5% от теоретической при линейной усадке 20—23%.

Измельчение MgO способствует спеканию высокообожженной MgO и мало влияет на спекание образцов из низкообожженной (900°C) MgO. Образцы из MgO, прокаленной при 1100 и 1300°C и измельченной в течение 30—60 мин, спекаются до относительной плотности 95—97% при температуре обжига 1600—1700°C. Линейная усадка таких образцов составляла около 15—16% [8].

Полученные результаты по эффективности измельчения, отношению к гидратации, спекаемости и величине линейной усадки образцов, позволили выявить определенные технологические преимущества MgO, предварительно обожженной при 1300°C и вибромолотой в течение 60 мин.

Проводились исследования спекания MgO, полученной прокаливанием гидрокарбоната $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 800—1500°C. Наибольшей дисперсностью характеризовались порошки, прокаленные при 900—1000°C, размер кристаллитов этих порошков составлял до 8—10 мкм, а удельная поверхность 5—7 м²/г. Образцы из этих порошков достигают плотности 95% от теоретической после обжига при 1700°C; линейная усадка составляет 18%. Также установлено, что порошки MgO из карбоната и MgOх.ч. характеризуются наилучшей спекаемостью после предварительного прокаливания при 1000—1100°C. Для гидратов в зависимости от дисперсности порошков и природы исходного материала, оптимальная температура прокаливания составляла 700—1000°C. Прокаливание порошков при низких температурах с большой скоростью нагрева приводит к существенному увеличению скорости спекания образцов на начальной стадии процесса, и к увеличению конечной плотности.

При спекании выявлено существенное различие для образцов из различных видов порошков MgO, которое определяется размером и строением частиц, составляющих порошки. Установлено, что спекание резко ухудшается с увеличением плотности и размера частиц MgO от 0,03 до 0,3 мкм[6].

Добавка тонкодисперсной MgO с дефектной кристаллической решеткой в количестве 20—30% к крупнодисперсной MgO с упорядоченной кристаллической решеткой например, для люминаров, приводит к значительному улучшению спекания последней при обжиге. Для образцов с открытой пористостью не более 3—4% уплотнение происходит за счет снижения закрытой пористости.

По степени деформации до 1200°C исследуемые материалы существенно различаются. Причина неодинаковой деформации разных видов окиси магния обусловлена разным размером частиц и их качественным различием. Увеличение содержания тонкодисперсных с большим числом дефектов частиц приводит к повышению величины общей деформации, причем в тем большей степени, чем выше содержание таких частиц[4].

Уменьшить деформацию при спекании образцов из MgO, полученной при низких температурах прокаливания, можно путем дополнительного обжига порошка при высоких температурах с последующим тонким измельчением либо путем термообработки образцов при температурах 800—1100°C. Это обстоятельство оказывается полезным при изготовлении изделий из активных порошков. Механизм деформации прессовок из MgO при спекании под действием собственного веса при высоких температурах аналогичен механизму деформации спекшихся материалов при приложении напряжений и контролируется объемной диффузией вакансий.

На спекание MgO существенное влияние оказывают добавки, при этом действие добавок зависит от характера их взаимодействия с окисью магния. Наибольшее влияние на спекание MgO оказывают добавки, образующие с периклазом эвтектики или нестехиометрические твердые растворы внедрения или замещения. Исследовано влияние добавок ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃ на спекание технически чистой MgO, содержащей до 0,2% примесей. Установлено, что Al₂O₃ и ZrO₂, вводимые в количестве до 8%, улучшают спекание MgO, особенно электроплавленной при температуре обжига образцов 1600—1750°C. Существенное улучшение спекания обнаружено при введении добавок Fe₂O₃ и TiO₂ в количестве 1—4% при обжиге образцов в интервале 1500—1700°C. Добавкой указанных окислов в количестве 4% достигается плотность 3,54—3,58 г/м³ (при 1500—1600°C) [2].

Интенсивное влияние на спекание высокочистой окиси магния оказывают добавки галлоидов лития, вводимые в количестве до 1%. Эти добавки позволяют получать высокоплотную керамику из MgO при обжиге,

при 1300—1400°C. Действие добавки обусловлено образованием жидкой фазы, но при обжиге добавка лития улетучивается и не оказывает вредного влияния на свойства керамики.

Образцы из MgO спектральной чистоты начинают спекаться при более высоких температурах, чем MgO технической чистоты, но при 1600°C достигается плотность до 97,5% от теоретической. Введение катионов Zr^{4+} , Hf^{4+} , Fe^{3+} в количествах до 1,0% (ат.) существенно улучшает спекание MgO и уже при 1300°C образцы спекаются до плотности 98% от теоретической.

Наиболее эффективное действие оказывают добавки катионов Zr^{4+} и Hf^{4+} , вводимые в количестве 0,2—0,5% (ат.). При температуре 1300°C эти добавки способствуют уплотнению MgO практически до теоретической плотности. Однако образцы MgO спектральной чистоты с добавками и без них имеют линейную усадку до 25—30%, так как получаемые тонкодисперсные порошки MgO дают прессовки с низкой плотностью. Выявлено, что добавка 0,25% HfO_2 позволяет получить образцы с плотностью, близкой к теоретической, не только из MgO спектральной чистоты, но и из химически чистой MgO, полученной осаждением из раствора химически чистого хлористого магния[13].

Окись магния с высокой плотностью может быть получена горячим прессованием. Достигаемая плотность образцов из MgO существенно зависит от температуры прокаливания порошка и температуры прессования. Образцы с относительной плотностью 99,5% получены при прессовании при 1600°C окиси магния и гидроокиси, прокаленной при 500°C, и с плотностью 98,5% из основного гидрокарбоната, прокаленного при 500 и 700°C. Уменьшение или увеличение температуры прокаливания по сравнению с указанными приводит к понижению плотности образцов, особенно для MgO из гидроокиси. Снижение степени уплотнения при горячем прессовании окиси магния из порошков, прокаленных при температурах ниже 500°C, вызвано увеличением содержания в них неразложившегося остатка, что затрудняет диффузионное спекание на последних стадиях. Уменьшение плотности

образцов из порошков, прокаленных при температурах выше 500—700°C или с увеличением выдержки при оптимальных температурах более 15 мин, обусловлено увеличением размеров и изменением физического состояния частиц.

Промышленные виды MgO, размер частиц которых менее 1 мкм, не уплотняются при горячем прессовании выше 95% даже при температуре 1900°C. Добавка в эти материалы 10—20% MgO, полученной при прокаливании при низких температурах (500—700°C) гидроокиси или основного гидрокарбоната, уже при 1500—1600°C позволяет получить горячим прессованием при давлении 15 МН/м² образцы с плотностью 97,5—98%. В чистом виде активные порошки использовать трудно, так как они подвержены быстрой гидратации при хранении, а при горячем прессовании их объем значительно уменьшается (примерно в 14 раз) [15].

Известно, что MgO, полученная из гидроокиси после прокаливании при 700°C, спекалась до плотности 90% при горячем прессовании уже при 800°C под давлением 80 МН/м². Образцы с плотностью, близкой к теоретической, были получены при прессовании при 1400—1500°C и давлении 16 МН/м². Отмечается также, что активные порошки окислов должны быть получены лишь в условиях действия определенных температур прокаливании, при которых размер частиц мал, а сами частицы обладают правильной формой и высокой собственной плотностью.

1.3 Керамика из алюмомагнезиальной шпинели

Магнезиальная шпинель как высокоогнеупорная и химически стойкая керамика известна давно. Однако отсутствие в природе шпинели или природного сырья, пригодного для получения достаточно чистой шпинели, является причиной тому, что она до сих пор не нашла широкого промышленного применения. Следует отметить, что образование магнезиальной шпинели путем добавок глинозема успешно используется в производстве так называемых «магнетитовых огнеупоров на шпинельной

связке» для получения пограничной шпинельной прослойки между зернами периклаза. Эта шпинельная прослойка-связка способствует повышению температур деформации и термостойкости магнетитовых огнеупоров, парализуя в известной мере вредное действие легкоплавких монтичеллитовых прослоек. Развитие широкого производства в химической промышленности чистых окислов, в том числе Al_2O_3 и MgO , делает в настоящее время практически возможным использовать чистую алюмомагнезиальную шпинель в качестве химически стойкой высокоогнеупорной конструкционной керамики[3].

Шпинель имеет кубическую пространственную кристаллическую решетку с гранцентрированной упаковкой кислородных ионов. Элементарная ячейка шпинели состоит из 32 ионов O^{2-} , 16 ионов Al^{3+} и 8 ионов Mg^{2+} . Постоянная решетки 8,086 Å, показатель преломления 1,719. При образовании твердого раствора с MgO параметры решетки не меняются, а коэффициент преломления увеличивается. Твердость шпинели по шкале Мооса 8—9, истинная плотность 3,58 г/см³. В химическом отношении шпинель устойчива по отношению к минеральным кислотам, углероду, ко многим металлам, щелочноземельным и ряду других окислов. По отношению ко многим шлакам, в частности содержащим закись железа, шпинель более устойчива, чем корунд.

Ценные технические свойства Шпинели обусловили проведение большого числа исследований процесса ее получения. Основой образования чистой шпинели является твердофазовая диффузионная реакция гетерогенного характера. Поэтому скорость образования шпинели определяется прежде всего поверхностью взаимодействия реагирующих компонентов, т. е. величиной размеров реагирующих зерен. Высокая степень диспергирования исходных компонентов, равномерности их распределения и развития контактов обеспечивает при одних и тех же температурах максимальный выход шпинели. Одновременно оказывает влияние и активность взаимодействующих компонентов, дефектность их

кристаллического строения. Определенное значение приобретают количество и природа некоторых примесей и соотношение взаимодействующих компонентов. Все эти вопросы нашли известное отражение во многочисленных исследованиях синтеза магнезиальной шпинели[1].

В технологии спекшейся чистой шпинели наибольшее практическое значение имеют такие вопросы, как степень диспергации исходных компонентов, их химическая активность, которая, в частности, зависит от выбора и предварительной термической обработки исходных солей или окислов, и, наконец, температура проведения синтеза в случае отдельного спекания.

В проведенных исследованиях изучали преимущественно влияние перечисленных факторов на температуры шпинелеобразования. Вопросы же спекания, протекающие обычно для чистой шпинели при высоких температурах (выше 1650—1750°C), оказались рассмотренными недостаточно полно.

Исследованиями по шпинелеобразованию было установлено, что при дисперсности взаимодействующих окислов с преобладающими частицами менее 1 мкм шпинель начинает образовываться при 900—1000°C. В интервале температур 1000—1300°C в основном процесс шпинелеобразования завершается. При недостаточной дисперсности компонентов процесс шпинелеобразования завершается лишь при значительно более высоких температурах порядка 1500—1600°C.

Активация продуктов взаимодействия путем сравнительно невысоких температур прокалывания (900—1300°C) соответствующих солей, их соосаждение, например гидратов, с последующим разложением дает возможность снизить температуры возникновения и завершения образования шпинели. Так, образование шпинели из γ - Al_2O_3 начинается при 647°C, а из α - Al_2O_3 при 800°C. Начальные стадии возникновения шпинели замечены при 400°C. В последние годы в целях снижения температур шпинелеобразования используются различные методы, обеспечивающие максимальную

однородность в смешении реагирующих компонентов на молекулярном уровне. Это достигается соосаждением растворов реагирующих компонентов, например азотнокислых солей, подвергаемых обработке аммиаком. Получающуюся при этом смесь гидратов прокаливают при сравнительно невысоких температурах.

γ - Al_2O_3 диспергируется в растворе уксуснокислого магния. Гидрат окиси магния высаживается пропусканьем аммиака. Образование шпинели при таком методе начинается с 700°C , при этом в интервале $700\text{—}900^\circ\text{C}$ отмечается наибольшая интенсивность процесса — выход 65%, при 1400°C — около 90—94%. Однако завершение образования шпинели отмечается авторами лишь при 1600°C [5].

Другой метод получения активной исходной смеси для синтеза шпинели заключается в сплавлении гидратированных нитратов Al и Mg: $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, расплавляющихся ниже 100°C . Охлажденный и высушенный в вакууме расплав, прокаленный затем при $400\text{—}500^\circ\text{C}$, характеризуется весьма высокой дисперсностью с удельной поверхностью 196 м²/г. После прокаливания при $900\text{—}1000^\circ\text{C}$ кристаллизуется шпинель, характеризующаяся поверхностью 6 м²/г. Температура спекания и усадка шпинели после такой обработки не указываются.

В ряде исследований устанавливается интенсификация шпинелеобразования в зависимости от газовой среды обжига. Это влияние связывается с уменьшением парциального давления кислорода до определенного уровня. Указывается также на положительное влияние восстановительной среды, вакуума и паров воды[3].

1.4 Спекание керамики из алюмомагнезиальной шпинели

Данные по получению полностью спеченной керамики из чистой шпинели в литературе встречаются редко. В то же время, как указывалось выше, вопросам шпинелеобразования посвящены весьма многочисленные исследования, правда, в большинстве случаев на примере промышленных, т. е. в той или иной степени загрязненных примесями видов исходного сырья. Однако для характеристики предельных возможностей шпинельной керамики необходимо спечь и исследовать материал высокой чистоты, содержащий менее 0,5—1,0% примесей.

Спекание чистой магнезиальной шпинели, осуществляющееся в твердой фазе, подчиняется общеизвестным закономерностям этого процесса. Исследования процесса спекания чистой шпинели обычно осложнены тем, что одновременно в состав изучаемых масс, как правило, включают избыточное количество одного из взаимодействующих компонентов: MgO или Al₂O₃. Введение этих компонентов, особенно MgO, оказывает существенное влияние на процесс спекания[1].

Влияние степени диспергирования MgO и Al₂O₃ как фактор процесса спекания шпинели систематически не исследовали. По-видимому, в этом и нет необходимости, так как роль данного фактора при спекании керамики чистых окислов достаточно подробно изучена. Эта роль, как известно, на примере чисто корундовой керамики сводится к тому, что спекание достигается при содержании >70% зерен размером <1—2 мкм при предельной величине порядка 3—5 мкм. Дальнейшее увеличение содержания тонких фракций улучшает спекание, однако не очень существенно. Увеличение же количества и размера крупных фракций существенно ухудшает спекание. Эта закономерность, по-видимому, остается в силе и для спекания шпинели.

Существенна и активность реагирующих компонентов. Как и при шпинелеобразовании, определенное значение при спекании приобретают

такие факторы, как вид используемых для получения MgO исходных препаратов (соли, гидраты) и температура их разложения.

Специальные исследования о спекании чистой магнезиальной шпинели в зависимости от дисперсности исходных компонентов не известны. Имеются лишь следующие сведения: исходную окись MgO марки ч., содержащую 99% MgO, 0,8% CaO и 0,2% прочих примесей, обжигали при 1300°C и измельчали в вибромельнице 1 ч. Намол железа составлял 0,1%, удельная поверхность 5,5 м²/г. Глинозем марки Г00 прокаливали при 1450°C, и при аналогичном измельчении он имел удельную поверхность 13,7 м²/г и сумму примесей 0,5%. Исследуемые образцы прессовали при 100 МН/м² без пластификатора (их относительная плотность 54%). Спекание до относительной плотности 95% было достигнуто лишь при обжиге в пламенной печи при 1730°C с выдержкой в течение 5 ч.

Исследование спекания предварительно синтезированной при 1300°C в течение 2 ч шпинели с ее выходом 87% производили при обжиге в тех же условиях. Для синтеза были использованы те же виды сырья без их предварительного обжига. Брикетты были получены при давлении 50 МН/м² с относительной плотностью 58% после обжига при 1300°C. После помола удельная поверхность равнялась 7 м²/г при намоле железа 0,06%.

Таким образом, на основании этих данных высокая степень спекания шпинели при совмещении с синтезом при указанной дисперсности исходных порошков достигается лишь при 1730°C. Предварительный синтез при 1300°C позволяет достигнуть приблизительно того же спекания при 1650°C.

В ряде работ по синтезу и спеканию шпинели процесс расширения объясняется односторонней диффузией более подвижного иона и образованием диффузионной пористости. Однако в данном случае вследствие близости коэффициентов диффузии компонентов одни авторы приписывают большую подвижность ионам Mg, другие — ионам алюминия. Поэтому при синтезе шпинели в отличие от синтеза муллита это явление оказывает значительно меньшее влияние на процесс спекания [10].

Несмотря на значительное расширение, при одно- и двухстадийном обжиге шпинель полностью спекается с приблизительно одинаковой конечной линейной усадкой 16%. При более длительном обжиге в пламенной печи при одно- и двухстадийном процессе усадка также была приблизительно одинаковой.

Повторный обжиг после предварительного синтеза и помола заметно улучшает спекание — относительная плотность возрастает с 88 до 92—93%. Незавершенная кристаллизация шпинели (1200°C) существенно не отражается на предельной степени спекания. Эти результаты двухстадийного обжига практически близки к приведенным выше. Было также показано, что полученные литьем образцы из шпинели, синтезированной при 1750°C, уплотняются при обжиге несколько больше, чем прессованные.

Спекание шпинели из химически чистой MgO, прокаленной при 800°C, и Al₂O₃ марки ГО с величиной зерен около 5 мкм при обжиге в криптоловой печи при 1800°C характеризовалось получением образцов относительной плотностью лишь 79%. Такая невысокая степень уплотнения в этом примере, вероятно, обуславливается недостаточной степенью диспергирования смеси.

О полном спекании химически чистой шпинели при 1900°C до относительной плотности 98—99% уже сообщалось Рышкевичем. Предварительно синтезированную при 1600—1800°C шпинель подвергали измельчению до средней величины зерна 5 мкм и отмывали HCl; отпрессованные образцы обжигали при 1900°C. Таким образом, из этих немногочисленных работ следует, что предварительный синтез шпинели несколько облегчает ее спекание даже при недостаточном диспергировании брикета [6].

1.5 Шпинель: Свойства и применение в промышленности

Одним из наиболее важных для промышленности материалов является алюмомагнезиальная шпинель MgO x Al₂O₃ - единственное

стехиометрическое соединение в системе $MgO - Al_2O_3$, остальные материалы, получаемые на основе оксида магния и глинозема, являются твердыми растворами этих оксидов друг в друге. При этом все полученные соединения могут отличаться по своим физическим свойствам, но их называют шпинельными материалами.

Отсутствие легкоплавких эвтектик в системе $MgO - Al_2O_3$ обуславливает исключительное значение ее для технологии огнеупоров и керамики. Чистая шпинель $MgAl_2O_4$ и ее твердые растворы с оксидами алюминия или магния обладают очень высокой шлакоустойчивостью.

Добавка шпинели к глинозему, затрудняет рост кристаллов корунда, что, например, используется для регулирования процесса спекания и микроструктуры корундовой керамики. Смеси магнезиальной шпинели с периклазом или корундом могут быть использованы для изготовления шпинельных, шпинельно-периклазовых и шпинельнокорундовых огнеупоров с температурой плавления не ниже 1925 C (в отсутствие примесей).

Постоянная кристаллической решетки шпинели составляет $0,8086\text{ нм}$. При образовании твердых растворов параметры решетки меняются незначительно, однако могут изменяться свойства самого материала, особенно при высоких температурах при контакте с химически агрессивными расплавами. Температура плавления алюмомагнезиальной шпинели является высокой и составляет 2135°C . В химическом отношении шпинель устойчива по отношению к минеральным кислотам, расплавам щелочей, углероду и многим металлам. Последние зарубежные и отечественные исследования подтвердили ее высокую стойкость к алюмокальциевым силикатным шлакам, к шлаку системы $CaO - FeO - SiO_2$.

Шпинель получают искусственно. Сырьем для ее производства служат вещества, содержащие Al_2O_3 и MgO . При этом используются различные по своей природе глиноземы и оксиды магния [9].

В настоящее время алюмомагнезиальную шпинель в России получают в основном совместным плавлением глиноземистого и магнезиального сырья, в то время как за рубежом изготавливают также и спеченный шпинельный материал, используя одностадийный синтез из исходных компонентов, заключающийся не только в образовании шпинели при пониженных температурах, но и в ее эффективном спекании. Спеченные шпинельные огнеупоры имеют прочностные свойства, идентичные плавленным материалам, а в некоторых случаях при применении особых условий изготовления - даже более высокие. Легирующие добавки, ускоряющие реакцию шпинелеобразования и улучшающие спекание, тоже различные.

Алюмомагнезиальная шпинель является перспективным огнеупорным материалом, используемым в тепловых агрегатах как в самостоятельном виде, так и в виде добавки при изготовлении магнезиальных огнеупоров.

Производители огнеупоров стремятся использовать многие положительные свойства шпинельного материала, которые в полной мере проявляются у нее при различных содержаниях глиноземистого компонента. Поэтому современные огнеупорные материалы выполняются на основе различных видов шпинельных (алюмомагнезиальных) материалов, различающихся по:

- содержанию глинозема;
- дисперсности шпинельного материала;
- способу получения шпинельного материала;
- вида исходного сырья;
- реактивной способности;
- условий синтеза (до службы огнеупора в агрегате или непосредственно при его эксплуатации) и др .

За рубежом шпинель применяют в качестве сырья для производства огнеупорных бетонов, в торкрет - массах, кирпичах для шлакового пояса

металлургических агрегатов, как составную часть изделий для МНЛЗ (голова стопора-моноблока, кольцевая, ступенчатая вставка погружаемого стакана) и др.

До недавнего времени широко использовался шпинельный материал с избытком оксида магния (периклазо-шпинель), что было эффективно с точки зрения спекания шпинельного материала, который, как известно, образуется с увеличением объема и разрыхлением структуры .

Оксид магния в этом случае способствовал спеканию. Такая шпинель применялась широко также для футеровок агрегатов цементной промышленности. Кроме того, считалось, что шпинельный материал в большинстве случаев должен служить в шлаковой зоне металлургических агрегатов. При этом делался акцент на инициацию в процессе службы реакции вторичного шпинелеобразования (образование шпинели *in situ*, т.е. непосредственно в футеровке во время ее эксплуатации), что положительно сказывалось на заполнении крупных пор основного огнеупора (так называемая пассивная коррозия). В такие материалы вводился и тонкодисперсный глинозем. Получаемая вторичная шпинель из-за того, что идеально смешать формовочную массу не возможно, содержала, кроме шпинели, свободный оксид магния и свободный глинозем. Во время службы такой футеровки наблюдалось резкое повышение служебных свойств и уменьшение износа материала[14].

Однако в последние годы отличительной особенностью для шпинельного сырьевого материала как плавленного, так и спеченного стал переход от материала с избытком периклаза к материалу с избытком глинозема. Шпинель с избытком глинозема (исходное глиноземистое сырье взято в большем количестве, чем магнезиальное) с начала 90-х годов широко используется в огнеупорах многих японских фирм (Шинагава Рефрэкториз, ТИК, Тайко Рефрэкториз, Тошиба Керамикс; огнеупорном предприятии фирмы Ниппон Кокан и др.). Для такого типа шпинели характерно свойство - захватывать из расплавов шлаков и включать в состав кристаллической

структуры оксиды железа и марганца, что способствует повышению вязкости шлаков у контакта с футеровкой и уменьшению их активной коррозии [7].

При этом такой шпинельный материал может содержать свободный глинозем. В состав шлаков всегда входит оксид кальция, который при взаимодействии с глиноземом дает гексаалюминат кальция CA_6 - соединение с высокой температурой плавления. Полученное соединение «забивает» поры в огнеупоре и препятствует дальнейшей инфильтрации расплава в объем футеровки. Кроме того, расплав шлака, теряя CaO , обогащается кремнеземом и также становится более вязким.

При получении плотных тугоплавких материалов, применяемых, например, в качестве матричных систем и заполнителей огнеупорных бетонов для черной и цветной металлургии, все больше используют исходные ультрадисперсные порошки одного или двух оксидов. Нанопорошками называют класс материалов, размер частиц которых меньше 100 мкм. Отличительной чертой нанопорошков является их активное спекание уже при низких температурах, что интенсифицирует процесс производства материала и значительно снижает энергозатраты. Движущей силой процесса их спекания и уплотнения в этом случае является уменьшение удельной поверхности и снижение свободной энергии при исчезновении поверхности раздела между фазами.

Исходные компоненты активируют различными способами. Например, оксиды сначала переводят в гидраты, которые при обжиге разлагаются с выделением оксидов. Последнее обуславливают высокую активность а, следовательно, и образование шпинели при более низких температурах [13].

При применении в качестве составляющей, содержащей Al_2O_3 , боксита, при синтезе наряду со шпинелью могут образовываться монтичеллит, форстерит, магнезитоферрит и другие легкоплавкие неогнеупорные минералы, заполняющие промежутки между зернами шпинели. Полученные минералы оказывают негативное воздействие на

огнеупорность футеровки и существенно снижают температуру деформации под нагрузкой.

Основная часть шпинельсодержащих огнеупоров расходуется в черной и цветной металлургии. Повышенные удельные расходы огнеупоров магнезиального состава обусловлены недостаточно высоким их качеством и постоянно возрастающей интенсификацией металлургических процессов.

Шпинельсодержащие огнеупоры имеют достаточно широкую область применения.

Современные шпинельсодержащие тиксотропные материалы созданы специально для монолитной футеровки. В процессе эксплуатации они не подвержены сильной фильтрации шлаков и стали. Этот эффект достигается за счет того, что спекание массы происходит на глубину 30...40 мм в виде буферной зоны, за которой масса сохраняет свои первоначальные свойства, а именно: чистоту состава, сплошность, относительно невысокую механическую прочность. Это свойство шпинельных тиксотропных материалов позволяет легко очищать футеровку от шлака и стали и соединять его с вновь наносимым вторичным огнеупорным материалом (торкрет - массаами, ремонтными бетонами и др.) без каких-либо расслоений. Это позволяет выдерживать большое количество теплосмен, что для металлургических агрегатов имеет важное значение [12].

До сих пор актуальным остается применение в качестве таких добавок солей магния - хлоридов и сульфатов. Применяются также алюмофосфаты и алюмохромфосфаты. Достаточно широко применяют магнезиополи- и монофосфаты, метасиликаты натрия, борокислоты. За рубежом широко используют дорогие многокомпонентные химические связки, оксикарбоновые кислоты. Такие химически связанные изделия показывают в службе хорошее объемопостоянство, а их прочность сопоставима с прочностью обожженных изделий. Но их пористость выше пористости для обожженных огнеупоров.

Одна из областей использования шпинели - формованные огнеупоры для шлакового пояса и бетоны для сталеразливочных ковшей. Важным условием службы таких материалов является их высокая инертность, термостойкость, низкая инфильтрация расплавами, оптимальные теплофизические свойства. Последние параметры регулируются направленным изменением пористости огнеупора [11].

1.6 Процессы шпинелеобразования в магнезиальношпинельных огнеупорах системы $MgO — Al_2O_3$

Соединения типа AB_2O_4 называются шпинелями, где А — двухвалентные, а В — трехвалентные элементы. Шпинель $MgAl_2O_4$ называют различно: благородной, магнезиальной, магнезиальноглиноземистой, алюмомагнезиальной, алюмомагнезиевой, МА — шпинель, рубин-шпинель и др. В данной монографии $MgAl_2O_4$ называют по А.С.Бережному магнезиальной или просто шпинелью [3].

В системе $MgO — Al_2O_3$ образуется одно соединение — шпинель $MgAl_2O_4$; две эвтектики в системе содержат 55 % Al_2O_3 (1995 °С) и 98 % Al_2O_3 (1920 °С). Пересчет химического состава в теоретический фазовый состав огнеупоров системы $MgO — Al_2O_3$ показывает медленное увеличение содержания шпинели с уменьшением оксида магния в подсистеме $MgO — MgAl_2O_4$ и быстрое увеличение количества шпинели в подсистеме $Al_2O_3 — MgAl_2O_4$ с уменьшением оксида алюминия. В шпинели растворяется до 12 % (мол.) оксида магния, а оксида алюминия — до 85,5 % (мол.) (табл. 1).

Шпинель $MgAl_2O_4$ (28,3 % MgO и 71,7% Al_2O_3), $t_{пл} = 2135$ °С, плотность 3,58 г/см³) имеет более низкую теплопроводность (λ), чем периклаз или корунд. Так, $Mg \cdot Al_2O_4$ при 1000 °С имеет $\lambda = 5,83$ Вт/(м•К), MgO имеет $\lambda = 7,07$ Вт/(м•К) и M_2O_3 имеет $\lambda = 6,26$ Вт/(м•К). Поэтому увеличение содержания шпинели с 5 до 30 % в периклазошпинельных огнеупорах снижает их теплопроводность с 3,29 до 1,99 Вт/(м•К).

Таблица 1 – Пересчет химического состава в теоретический фазовый состав огнеупоров системы MgO — Al₂O₃ (28,3 % MgO + 71,7 % Al₂O₃ = 100 % MgO • Al₂O₃)

Химический состав, мас. %		Фазовый состав, мас. %		
MgO	Al ₂ O ₃	MgO • Al ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃
95	5	6,97	93,03	
90	10	13,94	86,06	
86	15	20,92	79,08	
80	20	27,89	72,11	
75	25	34,86	65,14	
70	30	41,84	58,16	
65	35	48,81	51,19	
60	40	57,79	42,21	—
55	45	62,76	37,24	
50	50	69,73	30,27	
45	55	76,70	23,30	
40	60	83,68	16,32	
35	65	90,65	9,35	
30	70	97,63	2,37	
25	75	88,34	—	11,66
20	80	70,67	—	29,33
15	85	63,00	—	47,00
10	90	35,34	—	64,66
5	95	17,67	—	82,33

Характерной особенностью шпинели MgAl₂O₄ является ее высокая устойчивость к расплавам щелочей, щелочесодержащим материалам, кислотам,

углероду и щелочноземельным оксидам. К металлургическим шлакам шпинель более устойчива, чем корунд [3].

Шпинель $MgAl_2O_4$ обладает большим объемопостоянством при колебаниях парциального давления кислорода и существенно большей устойчивостью к воздействию оксидов железа по сравнению с хромитом. Синтезируют шпинель $MgAl_2O_4$ различными способами: химическим, механическим, плавлением в электродуговых печах, спеканием брикетов, металлотермическим синтезом из смесей магнезиального компонента (оксида магния, природного магнезита, периклазовых порошков) и металлического алюминия при обжиге порошков или изделий, синтезом из оксидов при обжиге в монолитных футеровках и изделиях и парофазным.

Поэтому существует семь структурно-генетических разновидностей магнезиальной шпинели $MgAl_2O_4$ (табл. 2).

Таблица 2 - Структурно-генетическая классификация магнезиальной шпинели $MgAl_2O_4$

Обозначение	Название	Способ получения	Структурно-генетические особенности
<i>X</i>	Химическая	Химическими реакциями	Ультратонкодисперсные. частицы произвольной формы (размер менее 0,5 мкм)
<i>MX</i>	Механо-химическая	Механохимическим синтезом	Мелкокристаллическая. (размер кристаллитов 3—10 мкм)
<i>n</i>	Плавленая	Плавкой в электродуговых печах	Крупнокристаллическая. (размер кристаллов от 10 до 15 мкм)
<i>к</i>	Спеченная (керамическая)	Спеканием брикетов, порошков, гранул	Мелкокристаллическая. (размер кристаллов 5—20 мкм)
<i>м</i>	Металлотермическая	Металлотермическими реакциями	Неравнозернистая. (размер кристаллов от 1 до 30 мкм). Сетчатые срастания
<i>с</i>	Синтезированная	Спеканием в монолитных футеровках или в изделиях	Мелкокристаллическая. (размер кристаллов 3—30 мкм). Плотные межфазовые оболочки, пленки, прослойки
<i>г</i>	Парофазная	Конденсация из газовой фазы	Скелетные и нитевидные кристаллы

Реакция образования шпинели $MgAl_2O_4$ из оксидов в твердом состоянии относится к малоэкзотермическим с $\Delta H_{298} = -18,9$ кДж/моль и поэтому не может заметно влиять на кинетику процесса реакции. Она термодинамически возможна даже при 25 °С. Следовательно, реакции образования шпинели необходимо добавить энергии для преодоления активационного барьера и обеспечить процесс диффузии [4].

Температура начала образования шпинели существенно зависит от степени активности исходных компонентов. Для ускорения образования шпинели наиболее целесообразна активация MgO в сочетании с $\gamma-Al_2O_3$ (глиноземом, а не корундом). Также в сочетании с $\gamma-Al_2O_3$ целесообразно использовать природный магнезит $MgCO_3$ для получения, например, теплоизоляционных периклазошпинельных изделий.

Начальная стадия образования шпинели обнаруживается при 400 °С. Из $\gamma-Al_2O_3$ твердофазная реакция образования шпинели начинается при 654 °С, а из $\alpha-Al_2O_3$ —при 800 °С [5].

В химическом отношении шпинель устойчива по отношению к минеральным кислотам, расплавам щелочей, углероду и многим металлам. Последние зарубежные и отечественные исследования подтвердили ее высокую стойкость к алюмокальциевым силикатным шлакам, к шлаку системы $CaO - FeO - SiO_2$.

Шпинель получают искусственно. Сырьем для ее производства служат вещества, содержащие Al_2O_3 и MgO . При этом используются различные по своей природе глиноземы и оксиды магния.

В настоящее время алюмомагнезиальную шпинель в России получают в основном совместным плавлением глиноземистого и магнезиального сырья, в то время как за рубежом изготавливают также и спеченный шпинельный материал, используя одностадийный синтез из исходных компонентов, заключающийся не только в образовании шпинели при пониженных температурах, но и в ее эффективном спекании. Спеченные

шпинельные огнеупоры имеют прочностные свойства, идентичные плавленным материалам, а в некоторых случаях при применении особых условий изготовления - даже более высокие. Легирующие добавки, ускоряющие реакцию шпинелеобразования и улучшающие спекание, тоже различные [6].

Алюмомагнезиальная шпинель является перспективным огнеупорным материалом, используемым в тепловых агрегатах как в самостоятельном виде, так и в виде добавки при изготовлении магнезиальных огнеупоров [7].

Производители огнеупоров стремятся использовать многие положительные свойства шпинельного материала, которые в полной мере проявляются у нее при различных содержаниях глиноземистого компонента. Поэтому современные огнеупорные материалы выполняются на основе различных видов шпинельных (алюмомагнезиальных) материалов, различающихся по:

- содержанию глинозема;
- дисперсности шпинельного материала;
- способу получения шпинельного материала;
- вида исходного сырья;
- реактивной способности;
- условий синтеза (до службы огнеупора в агрегате или непосредственно при его эксплуатации) и др.

За рубежом шпинель применяют в качестве сырья для производства огнеупорных бетонов, в торкрет - массах, кирпичах для шлакового пояса металлургических агрегатов, как составную часть изделий для МНЛЗ (голова стопора-моноблока, кольцевая, ступенчатая вставка погружаемого стакана) и др.

До недавнего времени широко использовался шпинельный материал с избытком оксида магния (периклазо-шпинель), что было эффективно с точки зрения спекания шпинельного материала, который, как известно, образуется с увеличением объема и разрыхлением структуры.

Оксид магния в этом случае способствовал спеканию. Такая шпинель применялась широко также для футеровок агрегатов цементной промышленности. Кроме того, считалось, что шпинельный материал в большинстве случаев должен служить в шлаковой зоне металлургических агрегатов. При этом делался акцент на инициацию в процессе службы реакции вторичного шпинелеобразования (образование шпинели *in situ*, т.е. непосредственно в футеровке во время ее эксплуатации), что положительно сказывалось на заполнении крупных пор основного огнеупора (так называемая пассивная коррозия). В такие материалы вводился и тонкодисперсный глинозем. Получаемая вторичная шпинель из-за того, что идеально смешать формовочную массу не возможно, содержала, кроме шпинели, свободный оксид магния и свободный глинозем. Во время службы такой футеровки наблюдалось резкое повышение служебных свойств и уменьшение износа материала[7] .

1.7 Природный магнезит

Магнезит (горная порода) состоит из кристаллического минерала — магнезита $MgCO_3$, который содержит 47,6 % MgO и 52,4 % CO_2 . Цвет магнезита белый с сероватым или желтоватым оттенком, иногда снежно-белый, блеск стеклянный; твердость по шкале Мосса 4,5—5, плотность 2,9—3,1 г/см³.

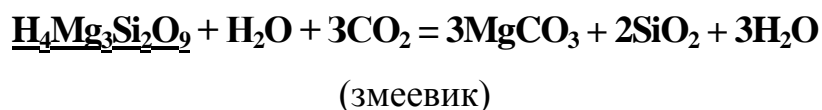
В природе существуют непрерывная серия различных соединений переменного состава — от $MgCO_3$ до $FeCO_3$. Крайние магнезиальные соединения этого изоморфного ряда — магнезит (с примесью оксидов железа до 2,5 %) и брейнерит (с примесью оксидов железа не более 14,5 %) нашли широкое применение в промышленности. В виде хорошо образованных кристаллов они встречаются редко, чаще образуют зернистые агрегаты. В магнезитовой горной породе в виде минеральных примесей присутствуют доломит, кварц, тальк, кальцит, пирит и другие минералы. Чистые магне-

зиты часто замещаются в природе продуктами их изменения; брейнерит при выветривании нередко переходит в гидроксиды железа.

Природные магнезиты существуют в двух физических формах: кристаллический (зернистый) и крупнокристаллический (аморфный) магнезит. Первый вид породы залегает совместно с доломитовыми или известковыми породами. Иногда встречаются разновидности, содержащие примеси оксидов железа в виде минерала брейнерита. Наиболее характерные месторождения имеются в Австрии, Словакии, Испании, России, Китае, Канаде, Бразилии, Северной Корее и США [10].

1.8 Аморфные (криптокристаллические) магнезиты

Аморфные магнезиты представляют собой продукты разложения гидросиликатов магния при воздействии на них воды и углекислоты:



Аморфные магнезиты типа Халиловского месторождения широко распространены на Южном Урале и в Казахстане (Донской ГОК), однако промышленно они не разрабатываются, так как содержание их во вмещающих породах не более 20—25 %. Несмотря на залегание их вблизи поверхности и возможность открытой добычи необходимы большие затраты на обогащение руды.

Природные аморфные магнезиты должны подвергаться эффективному обогащению. Обычно они содержат низкое количество оксидов железа и не содержат оксидов бора. Примеси при спекании образуют отдельные включения и не распространяются по всему объему материала. При спекании порошков получают изделия высокой плотности с малым объемом пор. Средний размер кристаллов периклаза 100—200 мкм. Несмотря на неплохие

эксплуатационные свойства (высокое содержание MgO, низкую концентрацию B_2O_3 и Fe_2O_3 , высокую плотность, большой средний размер кристаллов и др.) добыча таких магнезитов затруднена из-за низкого выхода руды по отношению к пустой породе [12].

2 Постановка цели и задачи исследования

Главным направлением развития производства огнеупоров, является повышение экономической эффективности и эксплуатационных характеристик выпускаемых изделий. Следовательно, необходимо постоянное повышение качества выпускаемых изделий.

Целью настоящей работы является исследование влияния концентрации спеченного периклаза в исходной шихте $\text{MgO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на прочностные характеристики получаемых керамических изделий. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести одностадийный синтез MgO и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в образцах в процессе спекания шихты с различным содержанием периклаза в исходной шихте.
2. Оценить микротвердость полученной керамики.
3. Оценить плотность полученной керамики.
4. Оценить усадку полученной керамики.
5. Оценить прочностные характеристики.

3 Описание материала

Для приготовления шихты используется два вида материалов:

а) γ - Al_2O_3 -производства фирмы Toshiba ceramics.

Наноразмерный порошок γ - Al_2O_3 был получен методом термического разложения высокодисперсного порошка нитрата алюминия.

б) Каустический магнезит. Получен из природного аморфного магнезита, Халиловского месторождения, Оренбургской области (рис.1). Исходное минеральное сырье было подвергнуто обогащению, в результате которого был получен магнезитовый концентрат с содержанием основного продукта (MgCO_3) не менее 95% (рис.2).



Рисунок 1 – Аморфный магнезит



Рисунок 2 – Магnezитовый концентрат

Магnezитовый концентрат подвергли предварительному обжигу при температуре 800 °C с выдержкой 2 час. В результате термического разложения $MgCO_3$ был получен «каустический магнезит», т.е MgO по формуле 1.



Полученный каустический магнезит подвергали помолу в шаровой мельнице при 250 об/мин в течение 20мин (рис.3).



Рисунок 3 – Каустический магнезит

Каустический магнезит подвергли обжигу при температуре 1300 °С с выдержкой 2 часа. Полученный каустический периклаз подвергали помолу в шаровой мельнице при 250 об/мин в течение 20мин (рис.4).



Рисунок 4 – Каустический периклаз

4 Методики исследования

4.1 Методика получения керамических образцов

Для обеспечения максимальной скорости шпинелеобразования, и максимальной прочности образца в ходе термообработки необходимо добиться максимальной степени перемешивания исходных компонентов и максимальной начальной плотности образца, что является особенно важным для наноматериалов. Для этого исходные компоненты шихты в пропорциях, отвечающих заданным составам (Табл.3), дозировали весовым способом, смешивали в планетарной мельнице с металлическими мелющими телами в течение 0.5 часов при соотношении материал : шары = 1 : 2 (Рис.5).



Рисунок 5 – Планетарная мельница Pulverisette 5

Таблица 3 – Состав шихты.

№ образца	Каустический магнезит, % _{об.}	Периклаз, % _{об.}	γ -Al ₂ O ₃ , % _{об.}
1	40	50	10
2	30	60	10
3	20	70	10
4	10	80	10
5	-	90	10

Прессование экспериментальных образцов осуществляли методом двустороннего прессования без связующего при давлении прессования 40 кН при помощи настольного гидравлического пресса Herzog TP40/2d TP60/2d (рис.6).



Рисунок 6 – Herzog TP40/2d TP60/2d

Получены экспериментальные образцы цилиндрической формы диаметром 15 мм и высотой 30 мм и кольцеобразной, внешним диаметром 21мм , внутренним диаметром 7 мм.

Спекание экспериментальных образцов проводили при температуре 1500 °С, с выдержкой 2 часа при максимальной температуре (рис.7).



Рисунок 7 – Экспериментальные образцы

Образец подготавливали на шлифовально-полировальном станке TegraPol-15 производства компании Struers A/S (Дания) до зеркального блеска (рис.8).



Рисунок 8 – Шлифовально-полировальный станок TegraPol-15 Struers A/S

4.2 Методика проведения энергодисперсионного микроанализа

Энергодисперсионный спектрометр (ЭДС) на данный момент является самой распространенной приставкой к электронным микроскопам. Он легко устанавливается на колонну любого электронного микроскопа (растрового или просвечивающего) и позволяет решать примерно 90% всех задач микроанализа (рис.9).



Рисунок 9 – Энергодисперсионный спектрометр

Принцип работы ЭДС заключается в следующем: пучок электронов падает на поверхность образца и взаимодействует с материалом, в результате чего возникает, в том числе, характеристическое рентгеновское излучение, которое регистрируется полупроводниковым детектором ЭДС. Система обработки сигнала затем разделяет рентгеновские фотоны по энергиям и, таким образом мы получаем полный спектр, по которому судим об элементном составе образца-мишени.

Главное преимущество элементного анализа с помощью электронных микроскопов – его высокая локальность. На сегодняшний день нет более локального метода элементного анализа. Однако, в силу рассеивания электронов пучка в образце, эффекта вторичной флуоресценции и т.п., минимальный размер анализируемой области составляет порядка 1 мкм, что на порядки больше, чем стандартное разрешение РЭМ изображения во вторичных электронах. Размер области генерации характеристического рентгена в образце (т.е. область анализа) зависит от тока пучка, от ускоряющего напряжения в нем, от материала образца (его среднего атомного номера) и его пористости. Тем не менее, локальность элементного

анализа с использованием ЭДС не превышает 10 мкм, а в отдельных случаях может составлять и несколько десятков нанометров.

Современный ЭДС состоит из детектора (кристалл кремния, охлаждаемый элементом Пельтье), системы усиления сигнала, системы регистрации и анализа спектра, а также управляющей системы на основе персонального компьютера.

4.3 Методика измерения микротвердости

Микротвердость образцов была определена микротвердомером Виккерса 402MVD, InstronWolpertWilsonInstruments (рис.10).



Рисунок 10 – микротвердомер Виккерса 402MVD,
InstronWolpertWilsonInstruments

При стандартном определении твердости по Виккерсу в поверхность образца вдавливается алмазный индентор в форме четырехгранной пирамиды с углом при вершине $\alpha = 136^\circ$ (рис. 11).

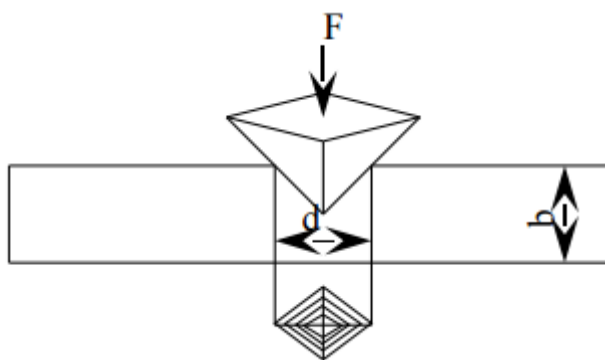


Рисунок 11 – Схема определения твердости материалов методом Виккерса

В результате вдавливания в поверхностном слое материала образуется отпечаток, проекция которого на плоскость поверхности образца представляет собой квадрат. С помощью встроенного в прибор устройства вычисляется среднее значение диагонали квадрата d .

Число твердости по Виккерсу обозначается буквами HV и определяется отношением нагрузки F (кгс, МПа) к площади боковой поверхности полученного пирамидального отпечатка S . Площадь боковой поверхности пирамиды равна:

$$S = (0,5 \cdot d^2 \cdot \sin a / 2) \quad (2)$$

Тогда число твёрдости по Виккерсу будет равно:

$$HV = F/S = (2 \cdot F \cdot \sin a / 2) / d^2 = 1,854 \cdot F/d \quad (3)$$

Высокая твёрдость алмазной пирамиды в методе Виккерса позволяет проводить испытания очень твердых поверхностных слоёв материалов.

При измерении твердости материалов по Виккерсу очень важно правильно выбрать силу вдавливания. Она зависит от свойств материала и толщины исследуемого слоя. Нагрузки могут варьироваться от 1 до 100 кгс (от 10 до 1000 Н). Для черных металлов рекомендуется применять нагрузки от 5 до 100 кгс (от 50 до 1000 Н), для меди и ее сплавов - от 2,5 до 50 кгс (от 25 до 500 Н), для алюминиевых сплавов - от 1 до 100 кгс (от 10 до 1000 Н).

При испытании очень твёрдых и тонких поверхностных слоев, например после химико-термической обработки, применяют нагрузки 1,3 или 5 кгс (13 или 50 Н). Так толщина азотированных или цианированных слоёв может составлять до 30 - 50 мкм, а их высокая твёрдость (свыше HV 1000) может быть измерена лишь методом Виккерса.

Твёрдость по Виккерсу определяют на образцах с тщательно отшлифованной и даже отполированной поверхностью. Толщина образца b должна быть не менее $1,5 \cdot d$.

Твёрдость по Виккерсу измеряется на приборах типа ТП. Каждый образец подвергают испытанию не менее 5 - 10 раз.

4.4 Методика измерения плотности гелиевым пикнометром

Для оценки плотности синтезированного порошка применяли гелиевый пикнометр AccuPyc II 1340. (рис.12)



Рисунок 12 – Гелиевый пикнометр AccuPyc II 1340

Принцип действия газового пикнометра можно понять из представленной схемы (Рис.13). Пикнометр для твердых частиц состоит из двух соединенных между собой камер, Эталонной и Измерительной, оснащенных датчиками температуры и давления. Первоначально гелием заполняется эталонная камера известного объема, обозначенная на схеме $V_{\text{Эт}}$, затем, при открытии соединительного клапана, газ перемещается в измерительную камеру известного объема, обозначенную $V_{\text{Изм}}$, в которую помещен образец твердого материала, плотность которого требуется измерить. В ходе эксперимента снимаются показания датчика давления, составляются уравнения материального баланса, из которых не сложно получить объем исследуемого материала. А зная массу и объем образца, легко рассчитать его истинную плотность.

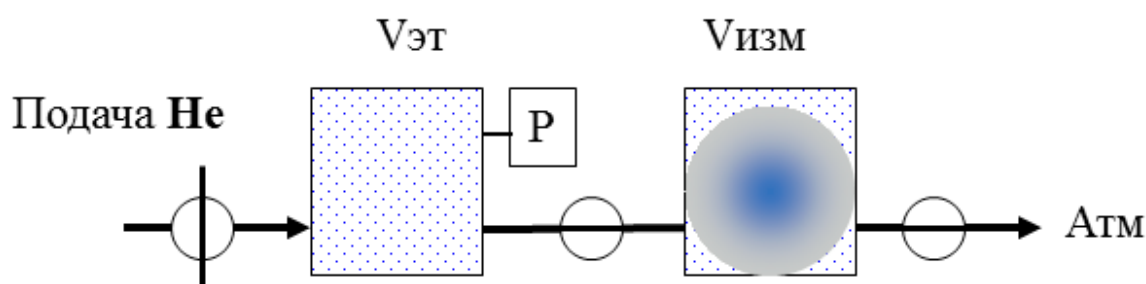


Рисунок 13 – Устройство гелиевого пикнометра

4.5 Методика исследования структуры спеченных образцов периклазо-шпинельной керамики методом растровой микроскопии.

Сканирующий электронный микроскоп — это прибор, предназначенный для получения увеличенного изображения объекта путем сканирования по объекту сфокусированным пучком электронов и регистрации детектором сигнала, возникающего в результате взаимодействия электронов с веществом. Принципиальная схема сканирующего электронного (рис.4) микроскопа включает в себя источник электронов,

оптическую систему для фокусировки электронов и сканирования (электронную колонну), камеру с образцом и детекторы для регистрации сигнала, а также систему откачки, необходимую для создания вакуума в микроскопе. Необходимо помнить, что в воздухе электрон не сможет долететь от источника до образца, т.к. столкнется с молекулами воздуха на своем пути, поэтому вакуум в пушке, колонне и камере микроскопа является необходимым условием для работы микроскопа (Рис. 14).



Рисунок 14 – Принципиальная схема СЭМ

Испускаемые катодом электроны, проходя через систему электронной оптики, фокусируются и ускоряются в направлении образца. В процессе сканирования сфокусированным пучком по поверхности образца происходит эмиссия вторичных электронов, которые регистрируются детектором. Таким образом, на систему сбора данных поступает информация о координатах пучка на образце и величине сигнала с детектора. При построении

изображения каждой точке образца приписывается яркость пропорциональная величине сигнала, измеренного в момент, когда пучок находился в этой точке.

4.6 Методика испытаний на сжатие керамических материалов

Испытание на сжатие было проведено на универсальной испытательной машине для статических испытаний 300LX-B1-C3-J1C (Instron) (Рис.15).

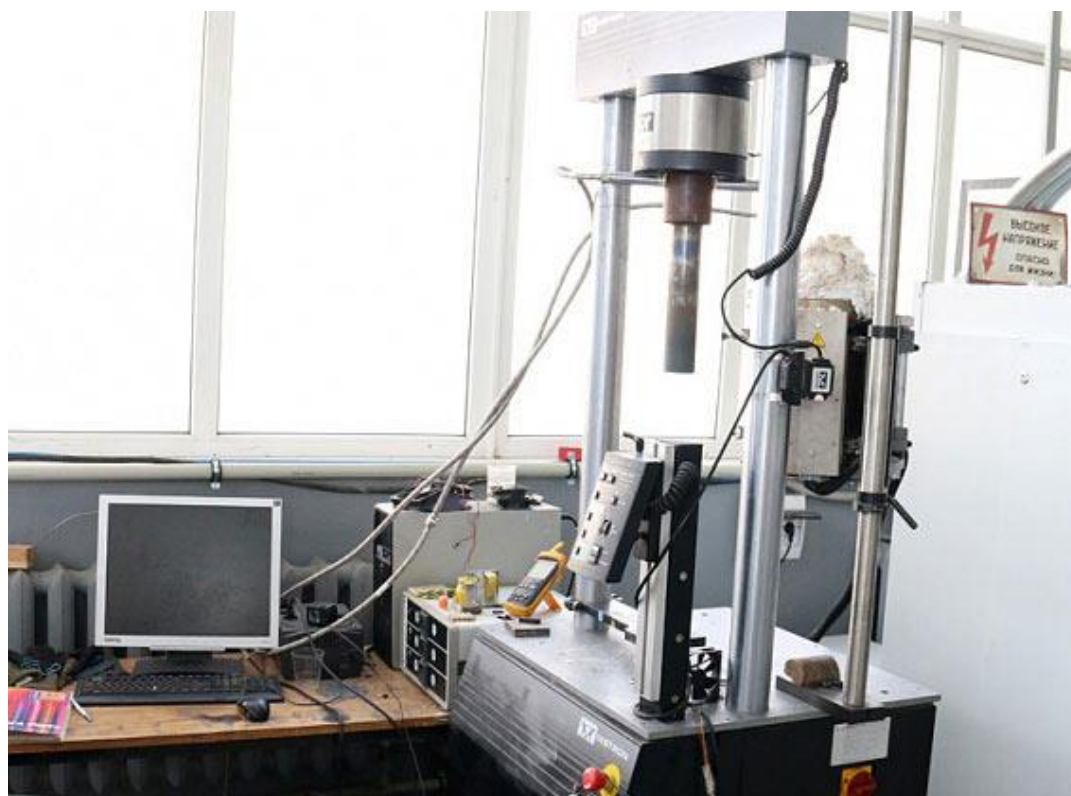


Рисунок 15. – Универсальной испытательной машине INSTRON

Испытание на сжатие обычно применяют для определения механических свойств хрупких материалов. Образцы в форме куба подвергают сжатию, фиксируя при этом упругие и остаточные деформации. Торцовые поверхности образцов должны быть отшлифованы,

плоскопараллельными и перпендикулярными к оси образца. Большое влияние на результаты испытания оказывает трение на торцах образцов.

Испытание на сжатие производят на тех же машинах, что и испытание на растяжение, с использованием приспособлений (реверсов) для превращения растягивающей нагрузки в сжимающую.

Диаграмма сжатия хрупкого материала представляет почти прямую, слегка выпуклую линию вплоть до разрушения. Разрушение происходит внезапно.

Единственной характеристикой для хрупкого материала при сжатии, которую можно определить из опыта, является предел прочности

$$\sigma_B = \frac{F_B}{A_0} \quad (4)$$

При сжатии керамики (цементного раствора, камня), рост нагрузки сопровождается упругими деформациями вплоть до разрушения, что вообще свойственно для хрупких материалов. Характер разрушения образцов из керамики зависит от наличия сил трения между плитами машины и торцами образца. При их наличии, т.е., когда образец без смазки, разрушение происходит путем выкрашивания материала у боковых поверхностей в средней части образца, а трещины образуются под углом 45° к линии действия нагрузки (рис.16, а). При сжатии образца со смазанными торцами разрушение имеет вид продольных трещин, т.е. материал расслаивается по линиям, параллельным действию сжимающей силы (рис.16, б).

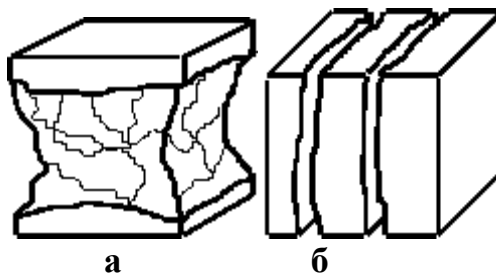


Рисунок 16 – Характер разрушения образцов

Перед испытанием необходимо измерить высоту h_0 и диаметр d_0 образцов из меди и чугуна, а также высоту h_0 и грани кубиков a с точностью до 0,1мм. Подсчитать площади поперечных сечений образцов. Полученные данные занести в отчет. После этого один из образцов устанавливается между плитами испытательной машины и производится сжатие.

5 Результаты исследования и их обсуждение

Проведение качественного и количественного химического анализа данных образцов было проведено сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 3D с помощью энергодисперсионного спектрометра фирмы EDAX, позволяющий проводить исследование элементного состава вещества с различных точек (областей) образца и строить карты распределения элементов по поверхности (рис.17).

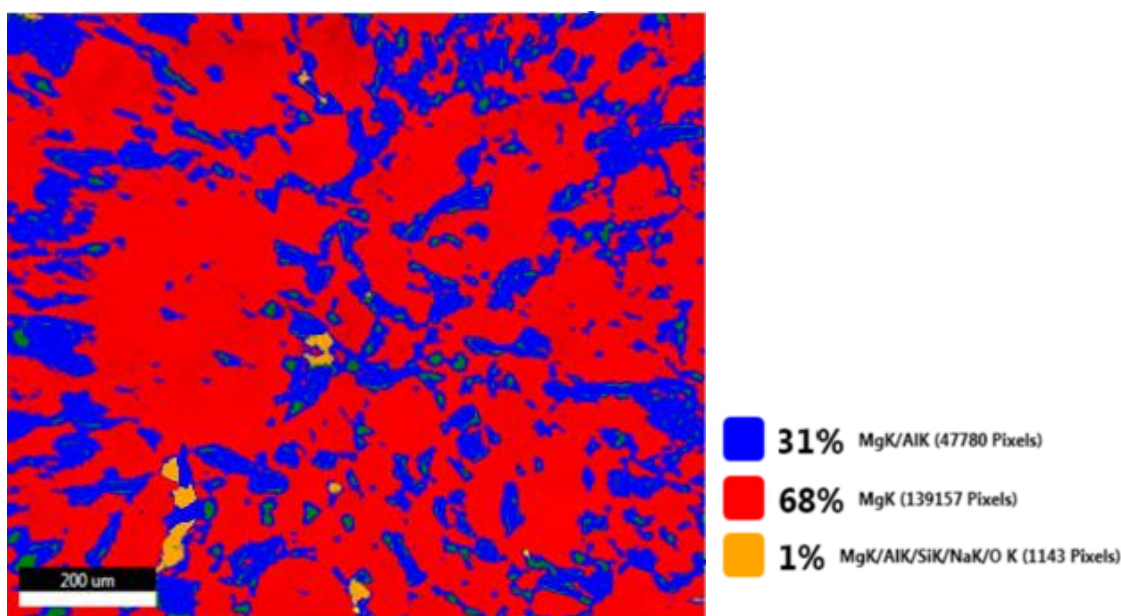
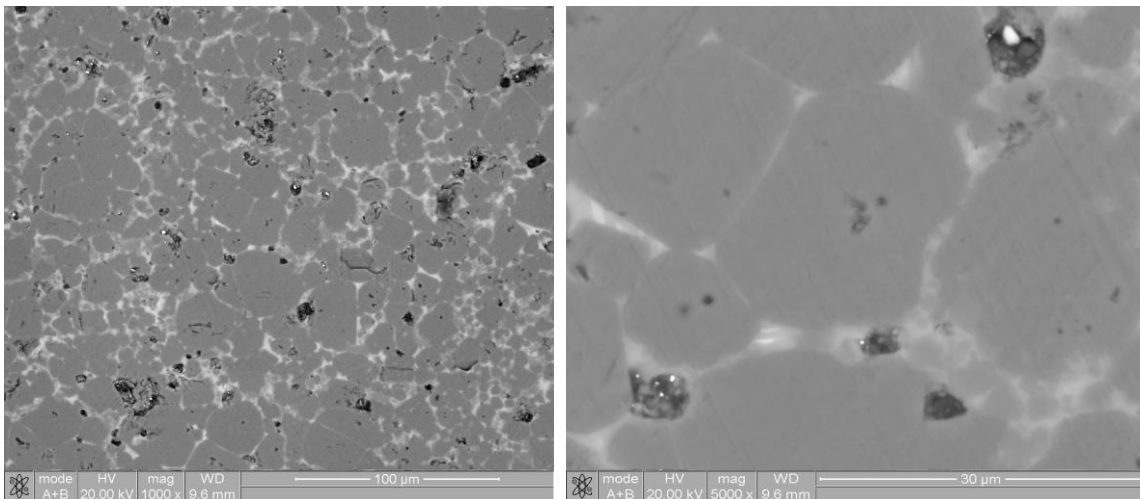


Рисунок 17 – Распределение элементов в объеме периклазо-шпинельного образца после полировки микрошлифа

Методом сканирования элементного состава с выделенной поверхности установлено, что соединение $MgAl_2O_4$ достаточно равномерно распределено по объему спеченного материала.

Методом растровой микроскопии проведено исследование структуры спеченных образцов периклазо-шпинельной керамики. По границам зерен отчетливо наблюдается формирование «сетки» из $MgAl_2O_4$ (рис.18).



а)

б)

Рисунок 18 – Структура периклазо-шпинельного образца

На полученных изображениях явно видно образование алюмомагниево-шпинели. Наблюдается контраст более крупных зерен периклаза и шпинельного соединения. Шпинель образует матрицу в виде каркаса, обволакивая по всему объему крупные зерна периклаза (Рис.19).

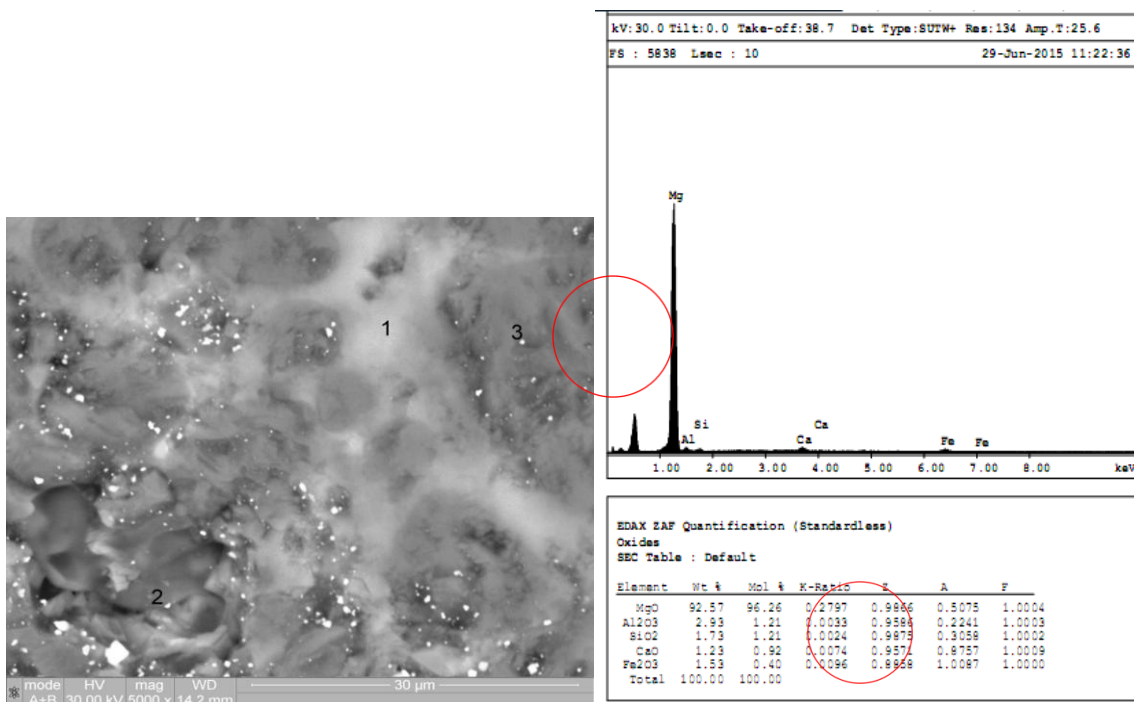


Рисунок 19 – Элементный анализ выделенной области периклазо-шпинельного образца

Микротвердость образцов керамики определяли с помощью автоматического микротвердомера AFFRI DM8 методом Виккерса с применением 0.5 кг нагрузки в течение 15 секунд.

Результаты измерений микротвердости полученных спеченных образцов алюмомагниевого шпинели $MgAl_2O_4$ показаны в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты измерений микротвердости

№ образца	1	2	3	4	5
Hv	998	832	886	766	724
	912	890	851	774	716
	912	750	662	700	733
	974	774	711	675	751
	792	891	779	712	669
	895	881	811	721	762
	942	762	749	830	804
	902	821	832	801	730
	867	787	901	748	741
среднее	910.4	820.8	798	747.4	736.6

Исходя из полученной зависимости (Рис.20) можно выявить оптимальный состав шихты для получения наибольшей твердости получаемых изделий.

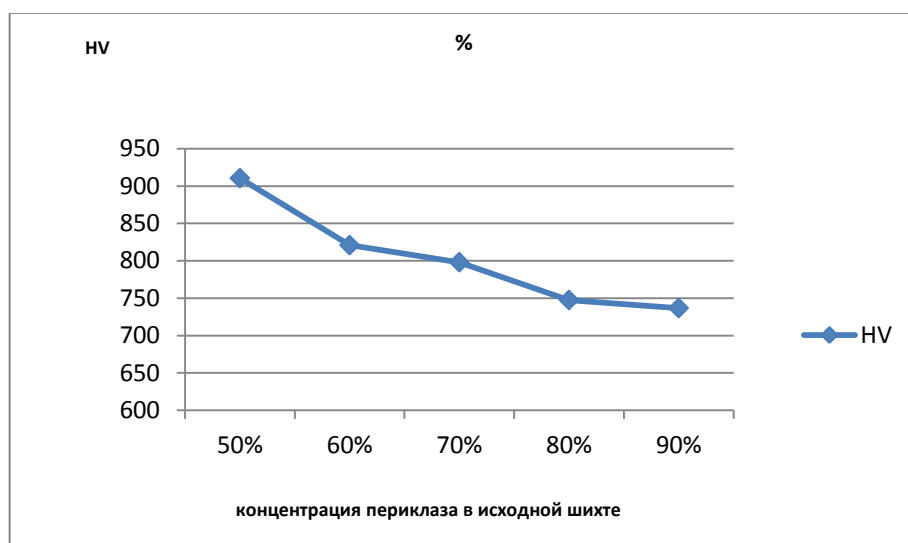


Рисунок 20 – Зависимость микротвердости от концентрации каустического периклаза в шихте

Для оценки плотности синтезированного порошка применяли гелиевый пикнометр Ассурус II 1340.

Плотность шпинели составила от 3.29 до 3.45 г/см³ (Табл.5), что в свою очередь хорошо коррелирует с теоретической плотностью алюмомагниево-шпинели.

Таблица 5 – Плотность полученных образцов

Концентрация периклаза (1300 °С),%	Плотность, г/см ³
50	3.36
60	3.29
70	3.44
80	3.43
90	3.45

Определена усадка полученных образцов по высоте и диаметру (Табл.6). Расчет был выполнен исходя из формулы:

$$X = (l_1 - l_2) \cdot 100\% / l_1 \quad (5)$$

где l_1 — линейный размер до обжига; l_2 — линейный размер после обжига.

Таблица 6 – Усадка полученных образцов после спекания

Концентрация периклаза (1300 °С),%	Усадка по диаметру, %	Усадка по высоте, %
50	19	8
60	18	16
70	15	13
80	13	11
90	13	11

Шихта с содержанием периклаза 70%, 80%, 90% более благоприятна для изготовления керамических изделий благодаря небольшой и равномерной усадке образцов (Рис.21).

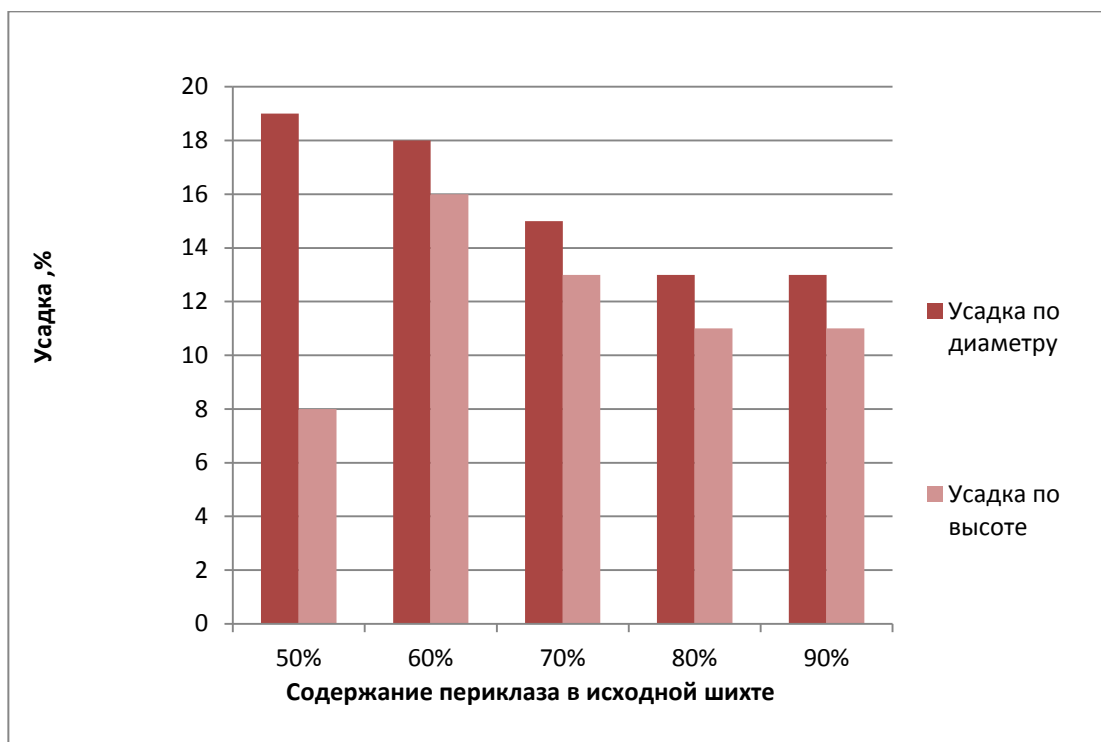


Рисунок 21 – Диаграмма зависимости усадки периклазо-шпинельных образцов от содержания периклаза в исходной шихте

Испытание на сжатие было проведено на испытательная машина для статических испытаний 300LX-B1-C3-J1C (Instron) при температуре 20°C, скорость деформирования 0,1 мм/мин.

Предел прочности при сжатии спеченных образцов алюмомагниево-шпинели $MgAl_2O_4$ варьируется от 246 до 581 МПа. Результаты приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Предел прочности полученных образцов

Концентрация периклаза (1300 ⁰ C) ,%	Предел прочности, МПа
50	246.54
60	418.35
70	531
80	581.07
90	503.14

Диаграмма показывает, что образец с содержанием спеченного периклаза в исходной шихте - 80% , превосходит все остальные варианты по показателю прочности (Рис.22).

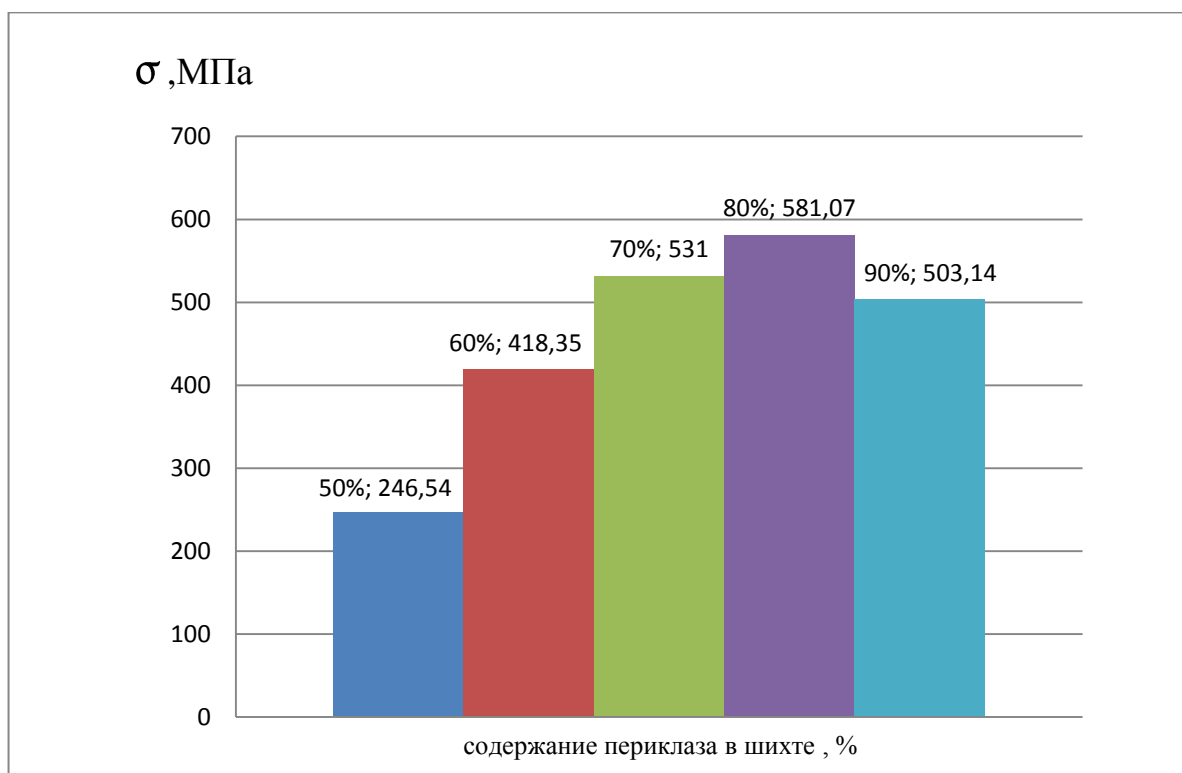


Рисунок 22 – Предел прочности полученных образцов

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что состав шихты 10% Al₂O₃ - 10% MgO_к(800⁰C) - 80% MgO_п(1300⁰C), является

оптимальным для изготовления периклазошпинелидных огнеупорных изделий. Отчетливо видна зависимость роста показателя прочности при увеличении концентрации периклаза в составе шихты. Понижение прочности образцов состава 10% Al_2O_3 - 90% MgO (1300°C) говорит о том, что реакция шпинелеобразования прошла менее активно, и использование состава шихты без активного каустика MgO (800°C) нецелесообразно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В магистерской диссертации проведено исследование влияния концентрации спеченного периклаза в исходной шихте $\text{MgO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на прочностные характеристики получаемых керамических изделий.

В результате проведенных исследований в ходе выполнения работы по теме магистерской диссертации были выполнены все поставленные задачи и получены следующие результаты:

1) При одностадийном синтезе спеканием при температуре $1500\text{ }^\circ\text{C}$ получены плотные брикеты алюмомагнезиальной шпинели различного состава.

2) Состав шихты $10\% \text{Al}_2\text{O}_3$ - $10\% \text{MgO}$ ($800\text{ }^\circ\text{C}$) - $80\% \text{MgO}$ ($1300\text{ }^\circ\text{C}$), является оптимальным для изготовления периклазошпинелидных огнеупорных изделий.

3) Твердость образцов с исходным составом составила:

- $10\% \text{Al}_2\text{O}_3$ - $40\% \text{MgO}$ ($800\text{ }^\circ\text{C}$) - $50\% \text{MgO}$ ($1300\text{ }^\circ\text{C}$) - 910.4 HV
- $10\% \text{Al}_2\text{O}_3$ - $30\% \text{MgO}$ ($800\text{ }^\circ\text{C}$) - $60\% \text{MgO}$ ($1300\text{ }^\circ\text{C}$) - 820.8 HV
- $10\% \text{Al}_2\text{O}_3$ - $20\% \text{MgO}$ ($800\text{ }^\circ\text{C}$) - $70\% \text{MgO}$ ($1300\text{ }^\circ\text{C}$) - 798 HV
- $10\% \text{Al}_2\text{O}_3$ - $10\% \text{MgO}$ ($800\text{ }^\circ\text{C}$) - $80\% \text{MgO}$ ($1300\text{ }^\circ\text{C}$) - 747.4 HV
- $10\% \text{Al}_2\text{O}_3$ - $90\% \text{MgO}$ ($1300\text{ }^\circ\text{C}$) - 736.6 HV .

4) Показатели плотности полученных образцов :

- $10\% \text{Al}_2\text{O}_3$ - $40\% \text{MgO}$ ($800\text{ }^\circ\text{C}$) - $50\% \text{MgO}$ ($1300\text{ }^\circ\text{C}$) – $3,36 \text{ г/см}^3$
- $10\% \text{Al}_2\text{O}_3$ - $30\% \text{MgO}$ ($800\text{ }^\circ\text{C}$) - $60\% \text{MgO}$ ($1300\text{ }^\circ\text{C}$) – $3,29 \text{ г/см}^3$
- $10\% \text{Al}_2\text{O}_3$ - $20\% \text{MgO}$ ($800\text{ }^\circ\text{C}$) - $70\% \text{MgO}$ ($1300\text{ }^\circ\text{C}$) - $3,44 \text{ г/см}^3$
- $10\% \text{Al}_2\text{O}_3$ - $10\% \text{MgO}$ ($800\text{ }^\circ\text{C}$) - $80\% \text{MgO}$ ($1300\text{ }^\circ\text{C}$) – $3,43 \text{ г/см}^3$
- $10\% \text{Al}_2\text{O}_3$ - $90\% \text{MgO}$ ($1300\text{ }^\circ\text{C}$) – $3,45 \text{ г/см}^3$.

5) Усадка образцов после спекания составила:

- $10\% \text{Al}_2\text{O}_3$ - $40\% \text{MgO}$ ($800\text{ }^\circ\text{C}$)- $50\% \text{MgO}$ ($1300\text{ }^\circ\text{C}$)- 19% по диаметру, 8% по высоте.

- 10% Al₂O₃ -20% MgO (800⁰C) - 70% MgO (1300⁰C) - 18% по диаметру, 16% по высоте.
- 10% Al₂O₃-90% MgO (1300⁰C) – 15% по диаметру-13% по высоте.
- 10% Al₂O₃-10% MgO (800⁰C)-80% MgO (1300⁰C)-13% по диаметру, 11% по высоте.
- 10% Al₂O₃-30% MgO (800⁰C)-60% MgO (1300⁰C)-13% по диаметру, 11% по высоте.

б) Показатели прочности полученной керамики:

- 10% Al₂O₃-40% MgO (800⁰C)-50% MgO (1300⁰C) – 246,54 МПа
- 10% Al₂O₃ -30% MgO (800⁰C)-60% MgO (1300⁰C) – 418,35 МПа
- 10% Al₂O₃ -20% MgO (800⁰C)-70% MgO (1300⁰C) – 531МПа
- 10% Al₂O₃ -10% MgO (800⁰C)-80% MgO (1300⁰C) – 581,07 МПа
- 10% Al₂O₃ - 90% MgO (1300⁰C) – 503,14 МПа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бакунов, В. С., Керамика из высокоогнеупорных окислов. [Текст] / В. С. Бакунов, Балкевич В. Л., Власов А. С., Гузман И. Я., Лукин Е. С., Полубояринов Д. Н., Попильский Р. Я. М., «Металлургия», 1977. 304 с.
2. Хорошавин, Л.Б., Магнезиальные огнеупоры [Текст] / Л.Б. Хорошавин, В.А. Перепелицын, В.А. Кононов. Справ, изд. / – М: ИнтерметИнжиниринг, 2001. – 576 с.
3. Кайнарский, И.С. Процессы технологии огнеупоров [Текст] / И.С. Кайнарский – М.: Metallurgy, 1969. – 552 с.
4. Соколов, А.Н. Плавленные огнеупорные оксиды [Текст] / А.Н. Соколов, Ашимов У.Б. и др. – М.: Metallurgy, 1988. - 232 с.
5. Антонов, Г.И. Изготовление и испытание периклазошпинельных изделий с плавленной шпинелью / Огнеупоры [Текст] / Г.И. Антонов, Якобчук Л.М. и др. – 1993.- № 3. – С. 23 – 25.
6. Антонов, Г.И. Получение керамически синтезированной магнезиально-глиноземистой шпинели для сводовых огнеупоров / Огнеупоры [Текст] / Антонов Г.И, Щербенко Г.Н., Пятикоп П.Д. – 1972. – № 2. – С. 41 – 49.
7. Стрелов, К.К. Технология огнеупоров [Текст] / К.К. Стрелов, Мамыкин П.С. – М.: Metallurgy, 1978. – 376 с.
8. Инамура, Я. Огнеупоры и их применение [Текст] / Я. Инамура М: Metallurgy, 1984. - 448 с.
9. Ko. Y.-C. Influence of the characteristics of spinels on the slag resistance of $Al_2O_3 \cdot MgO$ and Al_2O_3 -Spinel castables // J. Am. Ceram. Soc. 83 [9] (2000).
10. Материалы фирмы Plibrosco (Европа), доложенные на семинаре "Огнеупоры и огнеупорные материалы АО "Динур" для металлургического производства". – Первоуральск, июль, 1997.

11. Sarcar R., Banerjee G. Effect of composition variation and fineness on the densification of MgO-Al₂O₃ compacts // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. № 19. P. 2893 – 2899.
12. Mashio R.D., Fabbri B., Fiori C. Industrial applications of refractories containing magnesium aluminate spinel // Industrial Ceramics, 1988, 8, 121 - 126.
13. Serry M.A., Zawarah M.F.M., Telle R. Properties of commercial MgO-Al₂O₃ refractories asrelated to their phase composition and microstructure // CFI: Ceram. Forum Int. 1998. V. 75,№ 3. С. 114-19.
14. Футэйя, М. Применение глиноземошпинельного бетона в стенах сталеразливочного ковша [Текст] / М. Футэйя, Мики Т., Конита Ю. // Тайкабуцу Рефракториез. 1996.- 48.- № 1.- С. 611.
15. Окагути, Ю., Кагути С., Каваками С. Подавление проникновения шлака в глиноземистый бетон путем введения шпинели [Текст] / Ю Окагути, Кагути С., Каваками С. // Тайкабуцу Рефракториез. 1988. - Т. 40.- № 10.- С. 42.
16. Хино, Т. Результаты применения в сталеразливочных ковшах глиноземошпинельного бетона с малой теплоемкостью [Текст] / Т Хино, Кониси К., Ватанабэ С. // Дзайре то пупорэсу. 1996. -Т. 8. - № 4. - с. 940.