



Д. т. н. **И. Д. Кащеев** (✉), к. т. н. **К. Г. Земляной**
 ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
 г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.764.26.002.33:621.365.22

ПРОИЗВОДСТВО ШПИНЕЛИ*

Описаны способы производства алюмомagneзиальной шпинели путем твердофазного синтеза с использованием технического глинозема и каустического магнезита. Предложено технический глинозем заменять на пыль, осаждающуюся в аспирационных системах вращающихся печей кальцинации гидроксида алюминия, что позволяет исключить стадию помола глинозема. Изложены способы синтеза шпинели в электродуговых печах плавкой шихты на блок и на слив. Изучены влияние соотношения MgO / Al_2O_3 в электроплавном материале на его свойство, способы введения шихты в электродуговую печь при плавке на слив, особенности и свойства шпинельных материалов при последующем спекании сформованных изделий.

Ключевые слова: шпинель, твердофазный синтез, диаграмма состояния, плавка на блок, плавка на слив, электродуговые печи.

ВВЕДЕНИЕ

Шпинельные и шпинельсодержащие огнеупоры представляют широкую группу огнеупорных и абразивных материалов, минеральной основой которых является благородная шпинель состава $MgAl_2O_4$. Фазовая диаграмма $MgO - Al_2O_3$ служит теоретической основой получения и применения шпинельсодержащих материалов и изделий (рис. 1). В этой диаграмме шпинель $MgAl_2O_4$ является единственным двойным соединением с конгруэнтной температурой плавления $2135^\circ C$ при теоретическом составе 71,67 мас. % Al_2O_3 и 28,33 мас. % MgO . Кроме того, в этой системе существуют две эвтектики: при $2020^\circ C$ (55 мас. % $Al_2O_3 - 45$ мас. % MgO) и при $1925^\circ C$ (98 мас. % $Al_2O_3 - 2$ мас. % MgO).

Магнезиальная шпинель кристаллизуется в кубической системе, для которой характерна высокосимметричная координационная структура, элементарная ячейка содержит 32 атома кислорода, 16 атомов алюминия и 8 атомов магния. По расположению атомов Mg^{2+} и Al^{3+} шпинель относится к нормальному типу, ее структурная формула $Mg_{[4]}^{2+}Al_{[6]}^{3+}Al_{[6]}^{3+}O_4$. Вид симметрии: $m3m$, $3L44L36L29PC$. Федоровская группа: $Fd3m$. Следовательно, все атомы магния находятся в структуре в тетраэдрических позициях, а атомы алюминия — в октаэдрических.

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (6–7 апреля 2017 г., Москва).

✉
 И. Д. Кащеев
 E-mail: kir77766617@yandex.ru

К классу материалов со структурой шпинели относятся более 20 соединений, имеющих общую химическую формулу AB_2O_4 , где A — двухвалентный элемент (Mg, Fe, Mn, Zn и др.); B — трехвалентный металл (Al, Fe, Cr и др.). Характерной особенностью соединений данного класса является способность образовывать твердые растворы замещения, в которых некоторая доля одного или обоих катионов замещается другими элементами этого же класса без существенных изменений параметров кристаллической решетки. Соединения группы шпинели образуют широкий диапазон твердых растворов. При повышении температуры область существования твердых растворов со структурой шпинели увеличивается, например, для $MgAl_2O_4$ с направлением повышения содержания глинозема. Электронейтральность твердых растворов достигается за счет изменения числа вакансий катионов металлов и анионов кислорода в решетке.

Природные месторождения шпинели, пригодные для производства огнеупорных, керамических или абразивных материалов, отсут-

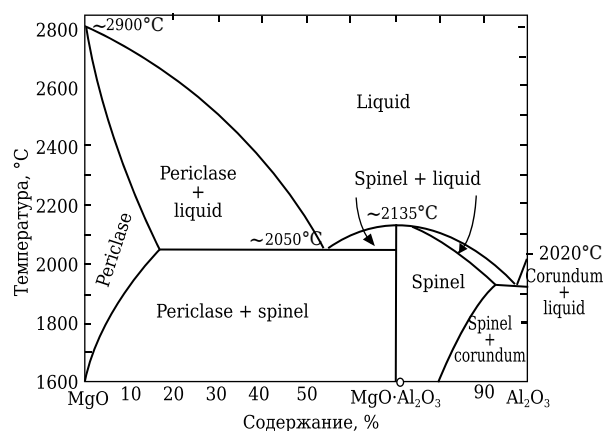


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $MgO-Al_2O_3$ [1]

ствуют. В небольших количествах шпинель встречается в местах взаимодействия магматических и осадочных пород в виде отдельных кристаллов, поэтому в промышленности шпинель получают синтезом из технических исходных материалов: глинозема и кальцинированного MgO. В промышленности шпинель и шпинельсодержащие материалы получают двумя способами: спеканием и плавлением смеси MgO и Al₂O₃, составы и содержание основных компонентов сырьевых материалов приведены в табл. 1 [1].

Таблица 1. Характеристика типичных шпинельных материалов

Показатели	Спеченная шпинель			Плав- леная шпинель
Массовая доля, %:				
Al ₂ O ₃	64–70	75–77	89–90	68–70
MgO	29–35	22–24	9–10	21–29
CaO	<0,4	0,2–0,5	<0,25	0,2–1,0
Fe ₂ O ₃	0,1–1,0	0,15	<0,1	0,2–0,7
SiO ₂	<0,15	0,1–0,15	<0,1	0,2–0,7
Na ₂ O + K ₂ O	0,1–0,2	–	<0,17	0,1–0,7
Насыпная плот- ность зерен, г/см ³	3,1–3,27	3,25–3,3	3,3	3,4–3,5
Открытая пори- стость, %	1,3–5,5	1,5–2,0	2,0	0–1,0
Размер кристаллов, мкм	25–40	70	70	1200–4000
Основная мине- ральная фаза	Шпинель, периклаз	Шпинель	Шпинель, корунд	Шпинель, периклаз

СИНТЕЗ ШПИНЕЛИ СПЕКАНИЕМ

Преимущество получение шпинели путем спекания заключается в непрерывности процесса синтеза из исходных сырьевых материалов при постоянных параметрах работы теплового агрегата, что позволяет получать стабильный по составу и свойствам материал. В данном случае шпинель получается в результате взаимной диффузии ионов Mg²⁺ и Al³⁺ в соответствии со схемой Вагнера по реакции MgO + Al₂O₃ → MgAl₂O₄. Изменение соотношения между оксидами MgO и Al₂O₃ приводит к нарушению стехиометрии шпинели. Выше 1000 °C состав шпинели меняется: она обогащается избытком Al₂O₃, в результате чего ее стехиометрия нарушается. В этом случае твердым раствором является шпинель MgAl₂O₄, а растворенным компонентом — избыточный Al₂O₃, который растворяется во много раз больше, чем MgO. Избыток катионов Al³⁺ располагается не только в «своих» октаэдрических позициях, но и в тетраэдрических.

Полнота образования шпинели при твердофазном синтезе зависит от активности реагирующих компонентов. Целесообразно использовать MgO в активной форме (например, каустический магнетит). Образование шпинели из γ-Al₂O₃ и периклаза идет с уменьшением объема шпинели на 2,7 %, а из α-Al₂O₃ и периклаза — с увеличением объема на 6,8 %. Синтез шпинели в твердой фазе в смеси MgO

и γ-Al₂O₃ начинается при 700 °C, а в смеси MgO и α-Al₂O₃ при 920 °C. Поэтому в качестве глиноземистой составляющей рекомендуется использовать γ-Al₂O₃. Полнота синтеза шпинелеобразования зависит также от размера реагирующих частиц. Увеличение размера зерен α-Al₂O₃, так же как и γ-Al₂O₃, от 2–5 до 90 мкм резко снижает выход шпинели, а максимальный размер зерен до 200 мкм не обеспечивает полного шпинелеобразования даже при 1600 °C, причем увеличение размера зерен Al₂O₃ сильнее замедляет синтез шпинели, чем увеличение размера зерен MgO [8].

Учитывая специфическое сферолитовое строение зерен технического глинозема, введение его даже в незначительных количествах (15–20 %) резко увеличивает пористость как свежеформованного, так и обожженного изделия, уменьшает их прочность и значительно замедляет шпинелеобразование и спекание. Поэтому технический (металлургический) глинозем для использования в качестве сырья при твердофазном синтезе шпинели необходимо полностью подвергать тонкому помолу. Для более полного синтеза и спекания брикета и изделий совместному тонкому помолу подвергают все исходные компоненты, так как высокая степень дисперсности твердой фазы увеличивает скорость процесса твердофазного синтеза. В связи с этим рекомендуется измельчение технического глинозема и периклаза проводить в мельницах (трубных или вибрационных) до остатка на сите с размером ячейки 0,06 мм не более 0,5 мас. %, что обеспечивает получение 85–95 % зерен размерами менее 10 мкм. В этом случае синтез шпинели идет весьма интенсивно при 1300–1500 °C и протекает на поверхности зерен корунда с появлением реакционных оболочек, которые по мере хода реакции утолщаются вплоть до полного превращения зерен глинозема в шпинель с увеличением их исходного объема [2]. Как процесс образования шпинели, так и процесс ее спекания ускоряются путем введения минерализующих (спекающих) добавок. Минерализующим действием обладают добавки до 2 мас. % V₂O₅, до 3 мас. % V₄C, до 1,3 мас. % ВеО и др. Лучшим минерализатором, ускоряющим образование шпинели, является борный ангидрид, при добавке которого уже при 1300 °C синтез шпинели происходит на 90 %. Однако наиболее эффективной добавкой является TiO₂ в количестве до 0,5 мас. %.

С учетом вышеизложенного принципиальная схема производства шпинели методом твердофазного синтеза включает следующие основные технологические операции [2]: тонкое измельчение исходных компонентов; смешение измельченных материалов с одновременным введением временной технологической связки; прессование брикета из готовой шихты; обжиг брикета. Изготовление брикета усложняет технологию, которая связана с большой усадкой брикета, равной 20–24 %, при синтезе шпинели. При обжиге

такого брикета при 1650–1750 °С его пористость находится в интервале от 0,9 до 2,5–4 % при кажущейся плотности от 3,28–3,30 до 3,43 г/см³ и пределе прочности при сжатии 180–240 МПа. Брикет готовят из тонкомолотой смеси, содержащей не более 20 % фракции крупнее 0,063 мм и увлажненной до 5–6 % раствором временного технологического связующего (например, ЛСТ концентрацией до 40–50 % на сухой остаток). Брикет прессуют под давлением 60–70 МПа и обжигают при 1650 °С с выдержкой при конечной температуре примерно 8 ч.

С технико-экономической точки зрения процесс тонкого измельчения является нерациональным. Поэтому было предложено [3] заменить его на активные продукты, образующиеся при получении периклазового порошка (каустический магнезит) и пыль из системы аспирации при обжиге гидрата глинозема. Оба продукта осаждаются в системах аспирации вращающихся печей в процессе обжига магнезита и гидроксида алюминия. По химическому составу каустический магнезит представляет MgO (до 91 мас. %) с небольшим количеством CaO (до 1,5 мас. %) и полугторных оксидов (Al₂O₃ до 0,5 мас. %, Fe₂O₃ до 1,5 мас. %); Δ*m*_{прк} не превышают 5 мас. %. Фазовый состав каустического магнезита представлен периклазом (рис. 2). Другие фазы присутствуют, но их количество мало и соизмеримо с разрешающей способностью рентгенофазового анализа, в сумме они составляют не более 5 мас. %. Зерновой состав каустического магнезита, мас. %: фракции крупнее 0,063 мм 0,5–0,8, 20–50 мкм около 70 (рис. 3).

Тонкодисперсный продукт пылеуноса печей кальцинации глинозема имеет следующий химический состав, мас. %: Al₂O₃ 94,4, SiO₂ <0,13, Fe₂O₃ < 0,1, R₂O < 1,0. Тонкодисперсная глиноземистая пыль состоит из частиц размерами менее 0,063 мм при содержании частиц менее 8 мкм 68 %. Истинная плотность глинозема колеблется в пределах 3,61–3,9 г/см³, огнеупорность превышает 1770 °С, Δ*m*_{прк} менее 3 %. Рентгенограмма пылевидного глинозема (рис. 4) показывает, что фазовый состав материала представлен γ-Al₂O₃ (15–20 %) и α-Al₂O₃ (80–85 %). Обнаружено также некоторое количество гидрата глинозема в форме бёмита.

Составы шихт приведены в табл. 2. Исходные компоненты перемешивали в шаровой мельнице в течение 1 ч при соотношении материал / шары, равном 1 : 2. Брикет диаметром и высотой 20 мм прессовали из шихты под давлением 400 МПа и обжигали при 1650 °С с выдержкой при конечной температуре 1 ч. Влияние соотношения MgO / Al₂O₃ (для шихт 1–4 соответственно равно 0,1, 0,28, 0,5 и 0,75, см. табл. 2) на предел прочности при сжатии обожженных брикетов показано на рис. 5. Из каждой шихты получены материалы открытой пористостью 1,2–8,4 % и кажущейся плотностью более 3,5 г/см³.

Для понимания полученных результатов и их интерпретирования следует принять во внимание два противодействующих процесса: процесс спекания, главным образом Al₂O₃, сопровождающийся уплотнением с усадкой, и процесс шпинелеобразования, сопровождающийся расширением (разрыхлением). Усадка брикета из

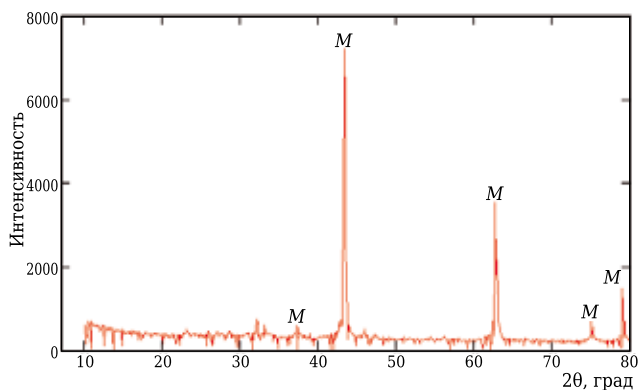


Рис. 2. Рентгенограмма каустического магнезита: М — MgO

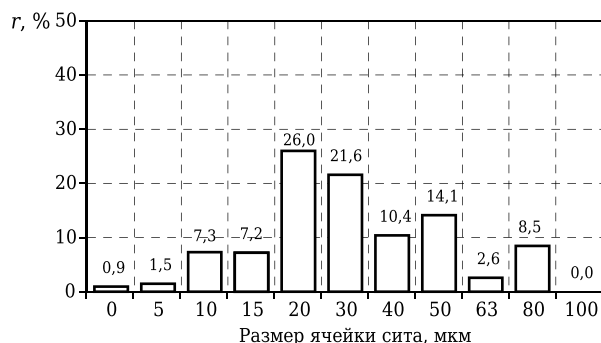


Рис. 3. Зерновой состав каустического магнезита; r — частные остатки на ситах

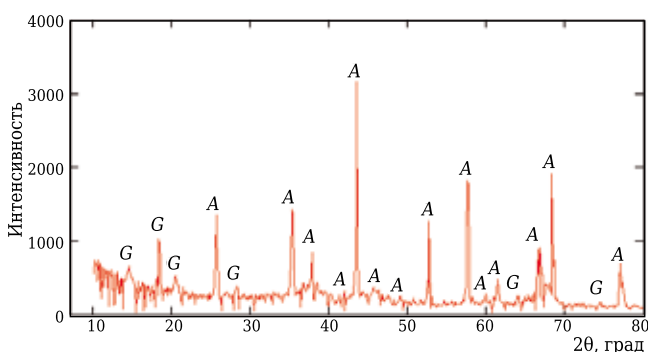


Рис. 4. Рентгенограмма пыли глинозема: А — α-Al₂O₃; G — γ-Al₂O₃

Таблица 2. Составы шихт

Состав	Содержание, мас. %	
	каустический магнезит	глиноземистая пыль
1	10	90
2	22	78
3	34	66
4	43	57

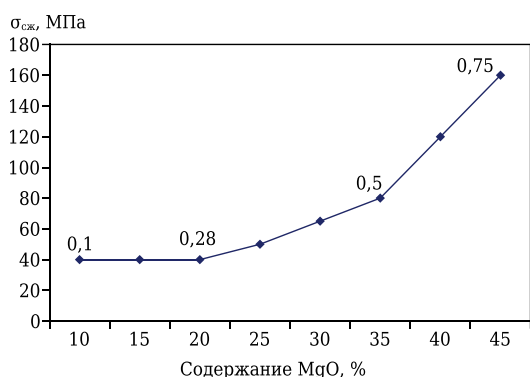


Рис. 5. Влияние соотношения MgO/Al₂O₃ (указано на кривой) на предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ обожженных брикетов

смеси MgO и Al₂O₃ контролируется при 1200 °C преимущественно спеканием высокоглиноземистых частиц Al₂O₃, при 1600 °C — дисперсным составом MgO. Шпинелеобразование является гетерогенной реакцией, которая протекает как на поверхности раздела фаз MgO – MgAl₂O₄, так и на поверхности раздела фаз Al₂O₃ – MgAl₂O₄. Два фактора играют важную роль в формировании окончательной микроструктуры смесей. Первый фактор — относительно низкая растворимость на границе раздела MgO – шпинель в сравнении с растворимостью на границе раздела Al₂O₃ – шпинель. Второй фактор — различие ТКЛР MgO-шпинели и Al₂O₃-шпинели.

ПРОИЗВОДСТВО ПЛАВЛЕННОЙ ШПИНЕЛИ

Синтез шпинели путем плавки шихты в электродуговых печах осуществляют по двум вариантам: на блок и на слив.

Плавка шпинели на блок реализуется по схеме плавки MgO в электродуговых печах. Плавление блока ведут постепенно, медленно поднимая электроды из печи (расплава) по мере расплавления материала. Печи для плавки на блок не футеруют, так как футеровкой служит слой непроплавленной шихты («осыпь»), который всегда остается между корпусом печи и расплавом. Для создания гарнисажа кожух оборудуют системой водяного или воздушного охлаждения. Толщина слоя гарнисажа поддерживается обычно 200–300 мм. Наплавленные шпинельные блоки неоднородны по плотности, макро- и микроструктуре. Эта неоднородность обусловлена зональным строением, связанным с различной степенью расплавления материала, условиями кристаллизации в различных участках блока, миграцией оксидов примесей по градиенту температур в процессе формирования блока и другими факторами. Размеры зон могут меняться в зависимости от режимов плавки, но в общем характер зональности не меняется. Визуально выделяются внутренняя и внешняя части блока, которые условно подразделяются на подзоны.

«Осыпь» («недоплав») представляет собой рыхлый наружный слой, покрывающий поверхности блока и состоящий из неспеченного исходного материала. Внутренняя часть блока является полностью проплавленной, и ее отделение от полупроплавленной корки и осыпи представляет определенную сложность. Попадание непроплавленной шихты в плавленный порошок снижает качество готовой продукции. Выход годного порошка плавленной шпинели составляет 50–55 % от массы блока. Получение однородного по качеству плавленного шпинельного материала возможно лишь при условии тщательной сортировки при разделке блока. Химический состав плавленной шпинели, полученной плавкой на блок, на предприятии А, мас. %: Al₂O₃ 61–63, MgO 30–33, CaO до 2, SiO₂ до 4, Fe₂O₃ до 0,5, С до 0,5. Истинная плотность плавленной шпинели 3,68 г/см³.

Плавка шпинели на слив получила наибольшее распространение в практике про-изводства по технико-экономическим соображениям: выход годного продукта достигает практически 100 % от массы шихты, отсутствуют корка и осыпь при переработке блока и др. [2]. Плавку шпинели в этом случае ведут двумя способами. По первому способу исходные компоненты шихты — периклазовый порошок и технический глинозем тщательно смешивают в смесителе и подают в приемный бункер дуговой печи, из которого с помощью дозатора шихта поступает в зону плавки печи. Для предотвращения пылеуноса шихту гранулируют или брикетируют. После расплавления шихты расплав сливают в V-образную изложницу, на стенки которой предварительно трамбованием наносят слой шпинели толщиной 200–250 мм. Из такой изложницы охлажденная отливка легко извлекается для последующей переработки. При сливе расплава электропечь наклоняют относительно шарнирных опор, расположенных вблизи летки, чем достигается минимальное отклонение струи расплава в процессе слива. Масса слитка 4,0–5,0 т. Угол наклона печи должен быть таким, чтобы гарантировать сохранение определенного объема расплава для последующего запуска печи. Расход электроэнергии на плавку составляет от 5500 до 6500 кВт/т.

По второму способу исходные компоненты предварительно не смешивают, а подают в печь на плавку отдельно [4]. Первоначально плавят более тугоплавкий компонент (периклазовый порошок), после чего подают менее тугоплавкий (технический глинозем). При таком способе получения расплава технический глинозем, имеющий температуру плавления около 2000 °C, поступает в периклазовый расплав с температурой выше 2800 °C. Температура перегрева расплава Al₂O₃, поступающего в зону плавления MgO, выше 600 °C. Рост температуры выше $T_{пл}$

вызывает изменение свойств расплавленного Al_2O_3 , и прежде всего вязкости, плотности, молярного объема и др. Если при температуре плавления вязкость расплава корунда равна примерно 0,4, а при 2200 °С 0,25 Па·с, то при 2350 °С, т. е. при перегреве расплава над линией ликвидуса примерно на 300 °С, она близка к нулю (~0,005 Па·с). Плотность расплава, содержащего 60 % Al_2O_3 и 40 % MgO, в интервале 2100–2350 °С составляет примерно 2,8 г/см³, что на 26 % меньше плотности в твердом состоянии. Низкая вязкость расплава Al_2O_3 способствует полному протеканию реакции шпинелеобразования в ванне печи.

Второй способ значительно проще в аппаратурном оформлении, но требует высокой технологической дисциплины: тщательного соблюдения и выдерживания технологии плавки, контроль которой ведут по току и расходу электроэнергии на плавку. После гомогенизации расплава его сливают в изложницу не полностью. В печи должно оставаться от 1000 до 4000 кг расплава («болота»), количество которого определяется методом замера глубины «болота» в печи. Изложницу с расплавом охлаждаю не менее 5 ч, после чего слиток извлекают и укладывают на специально оборудованную площадку. Слитки охлаждаются до температуры не выше 100 °С в течение 1–1,5 сут. При охлаждении слитки часто разрушают до кусков размерами более 500 мм, которые затем дробятся до кусков размерами не более 350 мм.

Плавленный алюмомагнийевый материал, полученный по второму способу с использованием каустического магнезита (35 %) и технического глинозема (65 %) по ГОСТ 6412, имеет следующие свойства: истинная плотность 3,57–3,58 г/см³, кажущаяся плотность 3,4 г/см³, открытая пористость 3,1–4,0 %. Фазовый состав материала представлен шпинелью $MgAl_2O_4$ — основа, периклазом MgO (4–5 %), корундом (~2 %), силикатами (2–3 %). Основная масса плавленного материала представлена шпинелью первой генерации (70–95 %), а содержание шпинели второй генерации составляет от 5 до 20 %. Средний химический состав плавленного материала (знаменатель) и предельные колебания содержания оксидов и $\Delta m_{\text{прк}}$ (числитель) приведены ниже:

Оксид.....	MgO	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	$\Delta m_{\text{прк}}$
Массовая доля, %....	30,20–40,70	56,30–67,50	0,46–1,23	0,48–1,22	0,53–1,18	0,03–0,30
	34,68	58,78	0,77	0,70	0,71	0,16

Типичный состав плавленной шпинели, полученной на комбинате «Магнезит», мас. %: MgO 30,6, Al_2O_3 66,8, SiO_2 0,62, Fe_2O_3 0,82, R_2O 0,20; $\Delta m_{\text{прк}}$ 0,2 [9], т. е. весьма близок к стехиометрическому составу, но не является равновесным вследствие высоких скоростей охлаждения и градиента температур и выделения теплоты кристаллизации.

В некоторых случаях шпинель получают с использованием бокситов. Практика показала, что такие материалы имеют высокую скорость деформации по сравнению со шпинелью на основе чистых оксидов. Большая скорость деформации определяется высоким уровнем содержания стеклофазы, образовавшейся при плавении в боксите примесей (SiO_2 , TiO_2 , R_2O , Fe_2O_3). Поэтому такая шпинель может быть использована в зонах, в которых отсутствует сильное коррозионное и эрозионное воздействие расплава, а жидкая фаза в изделиях не препятствует эффективной работе.

Плавка шпинели в режиме сопротивления сопровождается взаимодействием высокотемпературного расплава с углеродом графитовых электродов. При большом содержании примесей ($Fe_2O_3 > 2\%$) оксид железа может быть восстановлен углеродом электродов. В восстановительных условиях при 1950–2100 °С возможно образование сравнительно неустойчивых оксикарбидов алюминия, например Al_2C_3 , Al_2OC и Al_4O_4C .

После охлаждения слитки шпинели подвергают дроблению, измельчению, классификации и помолу для получения порошков требуемого зернового состава.

ОСОБЕННОСТИ СПЕКАНИЯ ПОРОШКОВ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОЙ ШПИНЕЛИ

Электродуговая плавка на слив шпинельных материалов с последовательной подачей компонентов шихты в печь обуславливает получение плавленного материала, отличающегося от аналогичного, полученного плавкой на блок. Значительный перегрев Al_2O_3 влияет на катионное распределение в шпинельном твердом растворе. Энергетическая неравноценность положения катиона алюминия в тетраэдрических и октаэдрических пустотах предопределяет в дальнейшем вероятность ухода его в первую очередь из тетраэдрических пустот при повторном нагревании.

Шихты с различным соотношением MgO / Al_2O_3 плавил способом, изложенным в статье [5]. Пробы исходного материала дробили и измельчали до фракции мельче 3 мм и отсеивали на отдельные фракции. Из плавленных порошков под давлением 200 МПа формовали лабораторные образцы диаметром и высотой 40 мм и обжигали их в промышленной туннельной печи при 1650 °С. Характеристика образцов приведена в табл. 3. Рост образцов зависит от соотношения MgO / Al_2O_3 в плавленном материале. Чем больше отклоняется состав плавленного материала от стехиометрического, при котором MgO / Al_2O_3 равно 0,39, тем больше наблюдается изменение размеров образцов в обжиге. В диапазоне изменения MgO / Al_2O_3 от 0,38 до 0,48 образцы обладают минимальными значениями линейного роста или усадки, т. е. являются условно термостабильными. Предел прочности при сжатии образцов после обжига снижается от 52,0–60,1 до

18,6–20,1 МПа. Подобное разрыхление и снижение прочности образцов наблюдается у промышленных изделий, изготавливаемых с использованием плавного алюмомагниевого и спеченного периклазового порошков. Процесс разрыхления не заканчивается после однократного обжига и в дальнейшем продолжается в службе.

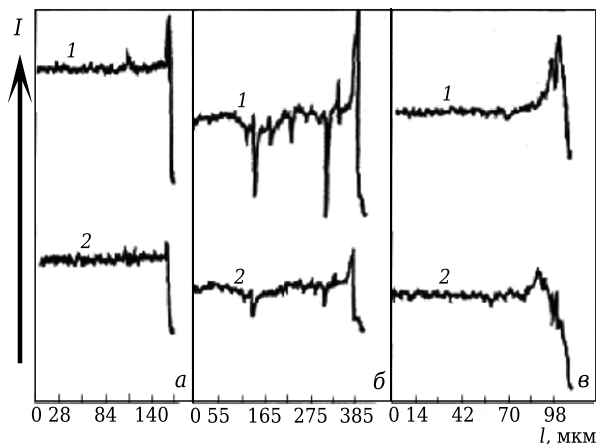


Рис. 6. Кривые интенсивности рентгеновского излучения I распределения элементов Al (1) и Mg (2) по сечению кристаллов плавной шпинели, полученной на предприятиях А (а, б) и Б (в): а — после термообработки при 1300 °С; б, в — исходной шпинели; l — расстояние сканирования луча по поверхности сечения образца

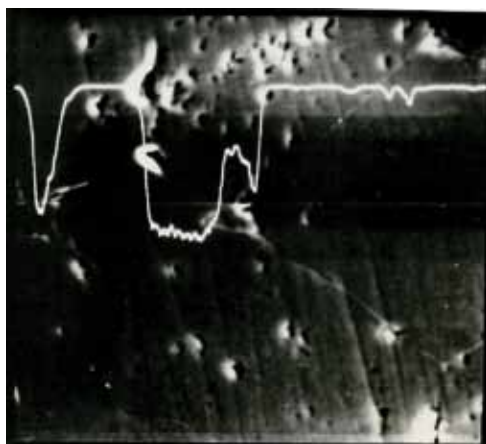


Рис. 7. Микрофотография поверхности зерен шпинели во вторичных электронах и кривая распределения катионов алюминия по сечению зерна. $\times 400$

Таблица 3. Характеристика образцов

Номер состава	MgO/Al ₂ O ₃ в порошке	Открытая пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Дополнительная линейная усадка, %
1	0,19	26,0	18,6	+1,20
2	0,28	26,9	12,3	+1,60
3	0,38	21,7	38,5	+0,28
4	0,40	20,0	58,4	-0,34
5	0,42	20,4	52,0	-0,16
6	0,45	19,6	60,1	-1,10
7	0,48	20,2	52,2	-0,30
8	0,53	26,2	19,3	+1,22
9	0,57	25,8	20,1	+1,50

Для установления причин роста шпинели из некоторых составов были изготовлены образцы для исследования на растровом электронном микроскопе-микроанализаторе «Сameбах». На шлифованную поверхность образцов шпинели напыляли слой меди толщиной 10–15 нм. Поверхность сканировали электронным лучом под напряжением 25 кВ. Диаметр и глубина сканирования электронного луча 1,5–2,0 мкм. Снимали интенсивности распределения основных элементов — алюминия, магния и примесей: кремния, кальция, железа, хрома, а также их распределение по сечению зерен во вторичных отраженных электронах. Установлено, что в процессе распада твердого раствора на поверхности кристаллов шпинели формируется слой с повышенной концентрацией алюминия (рис. 6). Результаты анализа шпинели, полученной на предприятиях А и Б, практически идентичны, так как на обоих предприятиях алюмомагневую шихту плавят по технологии, изложенной выше. Термообработка плавного порошка в течение 2 ч при 1300 °С заметных изменений в распределении элементов Al и Mg по сечению кристалла шпинели не вносит (см. рис. 6, а).

Анализ электронно-микроскопических изображений поверхности шпинельных образцов по распределению алюминия во вторичных электронах (рис. 7) подтверждает результаты, показанные на рис. 6. Алюминий во всех случаях концентрируется по поверхности и границам кристаллов шпинели, и его содержание значительно выше, чем в объеме образца. При этом объемное распределение Al неравномерное. Наблюдаются хаотично распределенные зоны с повышенным содержанием Al, в отличие от равномерного распределения других элементов в пределах расположения своих фаз, например Mg (рис. 8). Именно распад твердого раствора шпинели с выделением Al на границе фаз и его окисление с последующим взаимодействием с MgO являются причиной интенсивного разрыхления и роста изделий, что согласуется с моделью катионного разупорядочения, несовместимой с моделью тетраэдрических вакансий.

Для нестехиометрической шпинели MgO· x Al₂O₃, где $x > 1,0$, баланс по катионам достигается при добавке Al₂O₃ в MgAl₂O₄, а вакансии при $3,4 \geq x \geq 1,0$ располагаются только в октаэдрической структуре шпинели, так как в тетраэдрической структуре все места заняты Mg²⁺ [10]. В распределении примесей наблюдаются особенности, состоящие в том, что жидкая фаза (ее примерный состав, мас. %: CaO 50–70, SiO₂ 20–40 и MgO 10–12) сосредоточена в основном между кристаллами периклаза. Ее состав находится в фазовом треугольнике 2CaO·SiO₂ – 3CaO·MgO·2SiO₂ – MgO и располагается в поле кристаллизации 2CaO·SiO₂ с температурой плавления примерно 2000 °С [6]. Минимальная

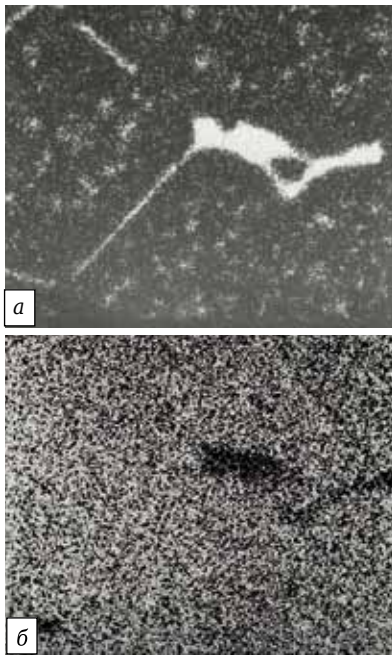


Рис. 8. Микрофотография поверхности кристаллов шпинели в характеристическом излучении Al (а) и Mg (б)

эвтектическая температура плавления в этом треугольнике составляет 1800 °С. Жидкая фаза, которая не содержит CaO, концентрируется между кристаллами шпинели и периклаза. Она содержит повышенное количество SiO₂ и соответствует магнезиально-силикатному составу.

Оксиды железа находятся в периклазе и шпинели второй генерации в виде твердого раствора. Среднее содержание оксидов железа в периклазе составляет 1,5 %. Шпинель второй ге-

Библиографический список

1. *Routschka, G.* Taschenbuch Feurfeste Werkstoffe / G. Routschka ; 1. Ausg. — Essen : Vulkan-Verl., 1996. — 378 S.
 2. *Кащеев, И. Д.* Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
 3. *Кащеев, И. Д.* Синтез шпинели из каустического магнезита и пыли производства глинозема / И. Д. Кащеев, В. А. Каменских, К. Г. Земляной [и др.] // Новые огнеупоры. — № 8. — 2003. — С. 17–21.
Kashcheev, I. D. Synthesis of Spinel from Caustic Magnesite and Alumina Dust / I. D. Kashcheev, V. A. Kamenskikh, K.G. Zemlyanoi [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2003. — Vol. 44, № 5. — P. 301–305.
 4. Пат. 2090538 Российская Федерация, С 04 В 35/657. Способ получения двухкомпонентных оксидных расплавов / Дятлов В. Н., Зубов А. С., Писаров В. А., Фисенко Б. Л. ; опубл. 20.09.97.
 5. *Кащеев, И. Д.* Электроплавляемая алюмомагнезиевая шпинель / И. Д. Кащеев, В. И. Семянников // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 9/10. — С. 20–23.
 6. *Торопов, Н. А.* Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. В 3 вып. Вып. третий. Тройные силикатные системы / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин [и др.]. — Л. : Наука, Ленингр. отд., 1972. — 448 с.

нерации, как правило, мелкокристаллическая, содержит 3,0–3,5 % оксидов железа. Предпочтительная концентрация оксидов железа в шпинели объясняет ее положительную защитную роль в изделиях, работающих на контакте с металлом. Шпинель при охлаждении способна удерживать в твердом растворе до 50 % оксидов железа; выше этого количества они выделяются в виде гематита. Энергетически диффузия оксидов железа более предпочтительна в шпинель, чем в периклаз, и пока концентрация оксидов железа при данной температуре не достигнет насыщения, кристаллы периклаза остаются чистыми.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При твердофазном синтезе алюмомагнезиальной шпинели с технико-экономических позиций целесообразно заменять в шихте технический глинозем на продукты кальцинации глинозема, осаждающиеся в системах аспирации вращающихся печей глиноземного производства. Высокодисперсные продукты с размерами частиц Al₂O₃ менее 10 мкм не требуют дополнительного измельчения, при этом температура синтеза шпинели снижается и возрастает полнота синтеза материала.

Электроплавляемую шпинель с MgO / Al₂O₃ в пределах от 0,19 до 0,57 целесообразно получать в электродуговых печах методом плавки на слив при последовательной загрузке: первоначально плавится периклаз, а затем в печь подают глинозем.

Методами рентгеноструктурного микроанализа изучены распределение элементов по объему зерен шпинели, а также некоторые свойства образцов, изготовленных из плавящихся материалов и обожженных при 1650 °С.

7. *Бюхель, Г.* Шпинельные алюмомагнезиевые материалы для стойких футеровок сталеразливочных ковшей / Г. Бюхель, Д. Гириш, А. Бур // Новые огнеупоры. — 2009. — № 4. — С. 117–123.
 8. *Дегтярева, Э. В.* Магнезиально-силикатные и шпинельные огнеупоры / Э. В. Дегтярева, И. С. Кайнарский. — М. : Металлургия, 1977. — 168 с.
 9. *Марясев, И. Г.* Влияние сырья на структуру плавящейся алюмомагнезиальной шпинели / И. Г. Марясев, В. Н. Коптелов, Ю. А. Дмитриенко // Новые огнеупоры. — 2003. — № 11. — С. 44–48.
Maryasev, I. G. Effect of Precursor Raw Materials on the Structure of Fused Alumomagnesian Spinel / I. G. Maryasev, V. N. Koptelov, Y. A. Dmitrienko [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2003. — Vol. 44, № 6. — P. 405–410.
 10. *Sheldon, Robert I.* Kation disorder and vacancy distribution in nonstoichiometric magnesiumaluminum spinel, MgO·Al₂O₃ / Robert I. Sheldon, Dimitri N. Argyrion, Allen C. Larson, Robert B. V. Dreele // J. Am. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 82, № 2. — P. 3293–3298. ■

Получено 01.02.17
 © И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, 2017 г.