Таблица 4

Химический состав шамота из каолина Положского и опошнянских глин

№ глины		Соотношение Положского каолина и опошнянских глин			
		4:1	3:1	2:1	5:1
2	Al_2O_3	39,15	37,6	35,49	–
	MgO	2,18	2,9	2,7	
	SiO_2	53,64	59,5	62,08	
3	Al_2O_3	40,30	39,01	36,89	–
	MgO	2,35	2,62	3,07	
	SiO_2	57,35	59,36	60,03	
5	Al_2O_3	39,82	40,71	36,33	–
	MgO	3,26	3,18	3,4	
	SiO_2	56,92	56,11	68,27	
6	Al_2O_3	46,43	47,11	46,60	–
	MgO	1,74	2,09	1,87	
	SiO_2	51,83	50,80	51,45	
7	Al_2O_3	40,29	39,02	36,89	–
	MgO	1,18	1,16	1,12	
	SiO_2	58,53	59,82	61,99	
8	Al_2O_3	41,28	40,25	–	38,54
	MgO	1,59	1,67		1,79
	SiO_2	57,13	58,08		59,67

Таблица 5

Химический состав шамота из каолина Просяновского и опошнянских глин

№ глины		Соотношение Просяновского каолина и опошнянских глин					
		4:1	3:1	2:1	1:4	1:3	1:2
6	Al_2O_3	40,34	40,11	38,68	–	–	–
	MgO	2,69	2,65	2,78			
	SiO_2	56,97	57,22	55,54			
7	Al_2O_3	39,41	38,18	–	24,79	26,00	28,04
	MgO	2,44	2,34		1,23	1,32	1,49
	SiO_2	58,15	59,47		73,98	72,68	70,47
8	Al_2O_3	40,39	39,41	37,80	–	–	
	MgO	1,84	2,84	2,84			
	SiO_2	57,77	57,75	59,36			

Поступила в редколлегию 16.09.06.

УДК 666.762.3.001.5

А.А. БОНДАРЕНКО, аспирант; ***Н.Ю. КОБЕЦ***, НТУ “ХПИ”

ШПИНЕЛЬ $MgAl_2O_4$ – СЫРЬЕ ДЛЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ

В статті запропоновані результати літературного огляду по характеристикам шпінелі і по її використанню для виготовлення кераміки і шпінельних вогнетривів і в тому числі неформованих

In this article the analysis of literature sources about spinel characteristies and its use for producing the ceramies and refractories as well unmolded one has been presented.

Алюмомагнезиальная шпинель является перспективным огнеупорным материалом, используемым в тепловых агрегатах как в самостоятельном виде, так и в виде добавки при изготовлении магнезиальных огнеупоров. Шпинель $MgAl_2O_4$ – единственное стехиометрическое соединение в системе MgO – Al_2O_3, остальные продукты взаимодействия, 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 [1].

Отсутствие легкоплавких эвтектик в системе MgO – Al_2O_3 обусловливает исключительное значение ее для технологии огнеупоров и керамики. Чистая шпинель MgAl2O4 и ее твердые растворы с оксидами алюминия или магния обладают очень высокой шлакоустойчивостью, это привлекает материаловедов при разработке огнеупоров для металлургии

Смеси магнезиальной шпинели с периклазом или корундом могут быть использованы для изготовления шпинельных, шпинельно-периклазовых и шпинельнокорундовых огнеупоров с температурой плавления не ниже 1925 ^oC (в отсутствие примесей).

Постоянная кристаллической решетки шпинели составляет 0,8086 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 ^oC. Твердость шпинели по шкале Мооса 8…9. Плотность шпинели зависит от способа получения, в среднем, она составляет 3,58 г/см^3 [2].

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 [3].

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 [4].

Алюмомагнезиальную шпинель получают в основном совместным плавлением глиноземистого и магнезиального сырья, 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 плавленым материалам, а в некоторых случаях при применении особых условий изготовления – даже более высокие [5]. Легирующие добавки, ускоряющие реакцию шпинелеобразования и улучшающие спекание, тоже различные.

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. [6].

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 (периклазошпинель), что было эффективно с точки зрения спекания шпинельного материала, который образуется с увеличением объема и разрыхлением структуры [7].

Оксид магния в этом случае способствует 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 – непосредственно в футеровке во время ее эксплуатации), что положительно сказывается на заполнении крупных пор основного огнеупора. В такие материалы вводился и тонкодисперсный глинозем. Получаемая вторичная шпинель из-за отсутствия идеального смешения формовочной массы, содержит, кроме шпинели, свободный оксид магния и свободный глинозем. Во время службы такой футеровки наблюдалось резкое повышение служебных свойств и уменьшение износа материала [8].

Однако в последние годы отличительной особенностью для шпинельного сырьевого материала как плавленого, 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. [8 – 10]). 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.

При содержании свободного глинозема при взаимодействии со шлаком, в состав которого всегда входит оксид кальция образуется гексаалюминат кальция CA6, 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 [11, 12].

При получении плотных тугоплавких материалов, применяемых, например, в качестве матричных систем и наполнителей огнеупорных бетонов для черной и цветной металлургии, все больше используют исходные ультрадисперсные порошки одного или двух оксидов в виде нанопорошков (размер частиц меньше 100 мкм). Отличительной чертой напорошков 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 [13].Для получения нанопорошков в качестве компонентов для синтеза шпинели можно использовать соли или гидраты алюминия и магния [14] . Гидраты, например, при обжиге разлагаются с выделением оксидов. Последнее обусловливает высокую активность а, следовательно, и образование шпинели при более низких температурах [15].

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.

Основные области применения шпинельсодержащих бетонов в черной металлургии: бетонные массы индукционных печей для создания футеровок

стен и подин; кирпичи, бетонные массы саморастекающие массы торкрет массы гнездовые блоки сталеразливочных и промежуточных ковшов для создания футеровок стен и подин; блоки и бетонные массы вагонеток туннельных печей по обжигу магнезиальных изделий для создания футеровок подин; блоки бетонные массы мертели печей цветной металлургии для создания футеровок стен; сталеразливочные стаканы стаканы-дозаторы – футеровка вкладышей стаканов и их внутренних покрытий.

Одна из важных областей использования шпинели – формованные огнеупоры для шлакового пояса и бетоны для сталеразливочных ковшей. Одним из требований службы таких материалов является их высокая инертность, термостойкость, низкая инфильтрация расплавами, оптимальные теплофизические свойства. Последние параметры регулируются направленным изменением пористости огнеупора. для монолитной футеровки. Современные шпинельсодержащие тиксотропные материалы созданы специально для создания монолитной футеровки. В процессе эксплуатации они не подвергаются сильной фильтрации шлаков и стали, что 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-массами, ремонтными бетонами и др.) без каких-либо расслоений. Это позволяет выдерживать большое количество теплосмен, что для металлургических агрегатов имеет важное значение [16].

До сих пор актуальным остается применение вяжущих при изготовлении масс и изделий, которые улучшают синтез шпинели. В качестве таких добавок часто используют хлориды и сульфаты магния. В качестве добавок, улучшающих свойства шпинельных бетонов широко применяют магнезиаполи- 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 обожженных огнеупоров.

Существуют и саморастекающиеся шпинельсодержащие бетоны, в которых в качестве отвердителей используются новые бесцементные глиноземистые вяжущие: реактивный глинозем, табулярная шпинель и связка нового поколения – гидравлический глинозем Alphabond, производство фирмы Alcoa [17].

Австрийской фирмой DIDIER налажен выпуск безобжиговых шпинельобразующих бетонов шпинельного состава [18]. Этот вид огнеупоров также применяется в сталелитейной промышленности. Основные виды материалов, которые выпускаются фирмой, - это тиксотропные бетонные смеси для сталь-

ковшей. По сравнению с предыдущими поколениями таких бетонов, последние обладают следующими свойствами: меньшими влагопотребностью и величиной пор материала, более высокой прочностью, высокой термостойкостью, устойчивостью к агрессивным расплавам.

Таким образом , шпинель может служить как главным наполнителем, так и добавкой для улучшения свойств неформованных огнеупоров.

Список литературы: **1**. *Кайнарский И.С.* Процессы технологии огнеупоров. – М.:Металлургия, 1969.- 552 с. **2**. *Стрелов К.К., Мамыкин П.С.* Технология огнеупоров. - М.: Металлургия, 1978. - 376 с. **3**. Ko. Y.-C. Influence of the characteristics of spinels on the slag resistance of Al_2O_3*MgO and Al_2O_3-Spinel castables // J. Am. Ceram. Soc. 83 [9] (2000). **4.** Материалы фирмы Plibroco (Европа), доложенные на семинаре "Огнеупоры и огнеупорные материалы АО "Динур" для металлургического производства". - Первоуральск, июль, 1997. **5**. *Sarcar R., Banerjee G.* Effect of composition variation and fineness on the densification of MgO-Al_2O_3 compacts // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. № 19. P. 2893 – 2899. **6.** *Mashio R.D., Fabbri B., Fiori C.* Industrial applications of refractories containing magnesium aluminate spinel // Industrial Ceramics, 1988, 121 - 126. **7.** *Serry M.A., Zawarah M.F.M., Telle R.* Properties of commercial MgO-Al2O3 refractories as related to their phase composition and microstructure // CFI: Ceram. Forum Int. 1998. V. 75, № 3. C. 114-19. **8.** *Футэйя М., Мики Т., Конита Ю.* Применение глиноземошпинельного бетона в стенах сталеразливочного ковша // Тайкабуцу Рефракториез. 1996.- 48.- № 1.- С. 611. **9.** *Окагути Ю., Кагути С., Каваками С.* Подавление проникновения шлака в глиноземистый бетон путем введения шпинели. // Тайкабуцу Рефракториез. 1988. - Т. 40.- № 10. - С. 42. **10.** *Хино Т., Кониси К., Ватанабэ С.* Результаты применения в сталеразливочных ковшах глиноземошпинельного бетона с малой теплоемкостью // Дзайре то пупорэсу. 1996. - Т. 8. - № 4. - С. 940. **11.** *A. Yamaguchi,* "Consideration on Improving Corrosion-Resistance of Refractories," Taikabutsu Overseas, 13 [4] 3-7 (1993). P. Korgul, D. R. Wilson, and W. E. Lee, "Microstructural Analysis of Corroded Alumina-Spinel-Castable Refractories," J. Eur. Ceram. Soc., 17, 77-84 (1997). **12.** S. Sumimura, T. Yamamura, Y. Kubata, and T. Kaneshige, "Study on Slag Penetration of Alumina-Spinel Castable"; pp. 97-101 in Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR '93) (Sao Paulo, Brazil, 1993). **13.** *De Hosson J. T. M., Hooijmans J., Popma R.* Sintering behavior of nanoceramic coatings //Surface Engineering, 2000. V. 16. № 2. P. 245 – 249. **14.** *Семченко Г.Д.* Золь- гель процесс в керамической технологии .- Харьков.- 1997. **15.** High-Surface-Area Alumina Ceramics Fabricated by the Decomposition of Al(OH)3 / *Z.Y. Deng, T.i Fukasawa, M. Ando, G.J. Zhang, and T. O. Synergy* (Japan) // *J. Amer.* Cer. Soc. V. 84. № 3. 2001. **16.** *Антонов Г.И., Щербенко Г.Н., Пятикоп П.Д.* Получение керамически синтезированной магнезиально-глиноземистой шпинели для сводовых огнеупоров // Огнеупоры. 1972.- № 2.- С. 41 - 49. **17.** *Givan, G. V.* u.a.: Harten and Brennen hochreiner calciumaluminatgebundener Tabulartoner de Betone // Am. Ceram. Soc. Bull., V. 54 (1975) 8, S. 710 - 713. **18.** Рекламные проспекты фирмы DIDIER / Изд-во DIDIER Werke. 1996.

Поступила в редколлегию 16.09.06.