

К. т. н. **В. Г. Бабашов** (✉), **В. Г. Максимов**, **В. В. Бутаков**

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ), Москва, Россия

УДК 666.76:661.846.22

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ ПОРОШКОВ ОКСИДА МАГНИЯ НА СПЕКАНИЕ ПРЕССОВОК

Исследованы состав и морфология керамического материала на основе оксида магния и их влияние на его теплофизические и физико-механические свойства. Установлено, что при использовании разных исходных прекурсоров матричный компонент обладает одинаковыми морфологическими особенностями и представляет собой кубический оксид магния. На экспериментальных образцах исследовано влияние вида прекурсора и способа формования на физико-механические свойства.

Ключевые слова: оксид магния, синтез керамических прекурсоров, термостойкость, прессование, керамический композиционный материал.

ВВЕДЕНИЕ

Производство огнеупоров имеет большое значение для развития таких отраслей народного хозяйства, как металлургия, машиностроение, энергетика, основанных на высокотемпературных процессах. В последние годы наблюдается активная модернизация горячих цехов, которая определяет развитие огнеупорных материалов, являющихся необходимой составной частью выплавки и высокотемпературной обработки силикатов, металлов, сплавов и других материалов. Концепция развития огнеупорной отрасли включает производство энергосберегающих огнеупоров с повышенной экологической безопасностью и износостойкостью, получаемых из доступного сырья и позволяющих осуществлять переработку использованных изделий [1–7].

Наиболее распространенным видом огнеупорных материалов является оксидная керамика. Количество оксидных соединений с температурой плавления выше 1800 °С не столь велико. Наиболее распространенными огнеупорными материалами, применяемыми в горячих производствах, стали материалы на основе оксидов алюминия и магния. Их широкое применение обусловлено высокой термостойкостью и доступностью сырья для изготовления. Керамика

из оксида магния (периклаза) имеет более высокую температуру плавления по сравнению с корундовой керамикой (2800 °С). В отличие от кислой керамики периклаз, являясь основным оксидом, имеет хорошую стойкость к различным щелочным средам и расплавам.

Магнийсодержащие огнеупоры получили широкое распространение в черной металлургии: из магнезита выполняют под и стены мартеновских, электросталеплавильных и ферросплавных печей, стены и другие узлы мартеновских печей. Кроме того, из магнезиальных огнеупоров изготавливают сталеразливочные изделия, например стаканы и плиты для шиберных затворов сталеразливочных ковшей большой вместимости. Магнезитом также футеруют миксеры для хранения чугуна в сталеплавильных цехах.

В тиглях из периклаза (MgO) можно с высокой степенью чистоты плавить такие металлы, как железо, цинк, алюминий, олово, медь, а также тяжелые редкоземельные металлы. По своим прочностным свойствам спеченный MgO, как при низких, так и при высоких температурах несколько уступает корунду и диоксиду циркония. Кроме того, MgO при высоких температурах склонен к летучести и гидратации на воздухе, поэтому практическая температура применения периклаза на воздухе составляет 2000–2200 °С, а в восстановительной среде и вакууме лишь около 1700 °С. Для обеспечения требуемых эксплуатационных свойств высокотермостойкой керамики на основе MgO разработчики проводят исследования по подбору исходных компонентов огнеупоров и технологий их обработки.

Важным фактором, влияющим на свойства магнезиальных огнеупоров, является химиче-



В. Г. Бабашов
E-mail: viam29@mail.ru

ский состав и кристаллическая структура исходных порошков. В работе [8] были исследованы порошки периклаза различной зернистости, выпускаемые фирмами России, Ирландии, Китая и Японии. Порошки этих фирм различались по химическому составу и методу получения (спеченные и электроплавленные). В результате исследований сделан вывод о приемлемости порошков спеченного периклаза. Также положительно была оценена возможность получения плавильных тиглей из крупнокристаллического плавленного периклаза методом изостатического прессования [9].

Качество огнеупоров на основе MgO повышают также путем введения добавок в исходный порошок или путем создания изделий, сочетающих различные виды оксидной керамики. Отмечены такие варианты огнеупоров для тиглей, как сочетание алюмооксидной основы и покрытия из алюмомагнезиальной шпинели [10]. Такое сочетание достигается путем изготовления алюмооксидного огнеупора пористостью 20–25 %, его пропитки водным раствором соли магния и последующего нанесения прокаленного MgO. При окончательном обжиге при 1600–1700 °C на поверхности изделия формируется барьерный слой из алюмомагнезиальной шпинели.

Шпинель представляет собой минерал $MgO \cdot Al_2O_3$ и может быть также использована для производства огнеупоров. Температура плавления шпинели может колебаться от 1900 до 2100 °C в зависимости от присутствия примесей. Наличие в минеральном сырье примесей Fe_2O_3 , CaO, SiO_2 и др. вызывает снижение температуры плавления. Отсутствие в природе сырья, пригодного для получения чистой шпинели, препятствовало ее широкому использованию, однако существующие на сегодняшний день технологии получения оксидов алюминия и магния дают возможность получения высокотермостойкой конструкционной керамики на основе шпинели. В литературе имеются также сообщения о получении и успешном применении огнеупоров шпинельнопериклазового состава [11–13].

На качество получаемых огнеупоров оказывает влияние множество факторов: наличие добавок в исходной шихте, технологии помола, обжига, прессования и спекания [14–16]. В процессе использования магнезиальных огнеупоров в плавильном производстве на них воздействует множество физических и химических факторов. Наиболее критическими являются термические напряжения, течение расплава металла, вызывающее износ керамики, и реакция огнеупора со шлаком.

В частности, добавки существенно влияют на спекание периклазовой керамики, при этом их действие зависит от характера их взаимодействия с MgO. Наибольшее влияние на спекание

MgO оказывают добавки, образующие с периклазом эвтектики или нестехиометрические твердые растворы внедрения или замещения. В частности, добавки ZrO_2 , Al_2O_3 , вводимые в количестве до 8 %, улучшают спекание электроплавленного MgO при температуре обжига образцов 1600–1750 °C [17–19]. В частности, в охранном документе Sumitomo Metal Industry и Toshiba Ceramics Company [19] предложен огнеупор для разливки стали, содержащий 87–89 мас. % смеси электроплавленного MgO и тонкомолотого порошка высокочистого периклазового клинкера и 11–13 мас. % порошка ZrO_2 в виде бадделеитового песка с размерами частиц не более 500 мкм. Полученную смесь перемешивают и затем прессуют на гидравлическом прессе под давлением 1,6–2,4 т/см² с последующим обжигом при 1650 °C в атмосфере окружающей среды. Данный способ позволяет улучшить спекаемость смеси и получить при относительно невысокой температуре спекания огнеупорный продукт, например, для шибберного затвора, с пониженной пористостью и высокой прочностью.

В настоящей работе были исследованы состав и морфология керамического материала на основе MgO и их влияние на его теплофизические и физико-механические свойства.

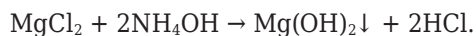
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовано влияние состава, морфологии образцов керамического композиционного материала (ККМ) на основе MgO, синтезированных при разных режимах, и их влияние на физико-механические свойства. Рентгенофазовый анализ (РФА) состава проводили на дифрактометре ДРОН-ЗМ при $2\theta = 20 \div 80$ град, анализ структуры — с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi S-405A (Япония) в режиме регистрации вторичных электронов на изломах образцов, расположенных плоскопараллельно друг другу. Исследовано влияние условий синтеза при разных давлении прессования и температуре обжига на состав и морфологию образцов MgO.

Для проведения исследований влияния вида прекурсора, не содержащего побочных примесей, на свойства керамического материала, были выбраны три вида порошков оксида магния: товарный MgO, MgO, синтезированный из $MgCl_2$ по реакции ионного обмена с водным аммиаком и по реакции ионного обмена с карбонатом натрия.

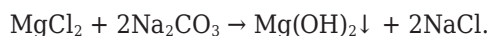
Синтез MgO из $MgCl_2$ с участием водного аммиака был получен из близкого к насыщению водного раствора (36 мас. %) хлорида магния. В приготовленный водный раствор, находящийся в полипропиленовом стакане, при перемешивании с использованием пропеллерной мешалки

добавляли водный аммиак, взятый в стехиометрическом количестве относительно реакции:



Полученный в виде суспензии $\text{Mg}(\text{OH})_2$ отфильтровывали при помощи колбы Бунзена и воронки Бюхнера, промывали дистиллированной водой и повторно фильтровали. Для получения MgO влажный гидроксид магния обжигали в электрической печи сопротивления при 1350°C в течение 2 ч. Этим достигались химическое превращение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в чистый MgO , а также агломерация частиц порошка MgO .

Синтез MgO из MgCl_2 с участием Na_2CO_3 проводили следующим образом. Готовили близкий к насыщению водный раствор (36 мас. %) MgCl_2 в полипропиленовом стакане с использованием пропеллерной мешалки. В другом стакане готовили близкий к насыщению водный раствор (12 мас. %) Na_2CO_3 . В приготовленный водный раствор MgCl_2 вливали раствор Na_2CO_3 , взятый в количестве 10 %-ного избытка относительно стехиометрического соотношения компонентов, участвующих в реакции



Полученный в виде суспензии $\text{Mg}(\text{OH})_2$ также отфильтровывали при помощи колбы Бунзена и воронки Бюхнера, промывали дистиллированной водой от хлорида натрия и повторно фильтровали. Для получения MgO влажный гидроксид магния обжигали в электрической печи сопротивления при 1350°C в течение 2 ч.

В качестве матричного порошка использовали товарный оксид магния по ГОСТ 4526–75 со средним размером частиц 0,2 мкм, содержащий кубическую модификацию MgO без рентгенографически заметных примесей. Однако по результатам проводимых исследований ясно, что заготовки, полученные из этого сырья, испытывают весьма высокую (до 40 %) усадку при обжиге, что значительно повышает их склонность к растрескиванию и короблению. Причины усадки — существенная гидратация и карбонизация порошка MgO . При этом процессы гидратации и карбонизации неизбежны при хранении порошкового MgO .

Для устранения примесей карбоната и гидроксида магния использовали MgO , подвергнутый регенерирующему обжигу в электрической печи сопротивления при 1350°C в течение 2 ч. Этим достигались химическое превращение карбоната и гидроксида магния в чистый MgO , а также агломерация частиц порошка. При этом уменьшалась чрезмерная активность порошка к спеканию, которая в дальнейшем вызывала бы высокую усадку и коробление прессовок из MgO при термообработке. Увеличение размера зерен материала, вызываемое снижением активности к спеканию и, как следствие, более продолжи-

тельным высокотемпературным обжигом, в данном случае не является недостатком, так как материал предназначен для использования при высоких температурах, при которых предпочтительным является использование грубозернистой керамики.

Полученные тремя способами обожженные порошки MgO мололи в шаровой мельнице объемом 5 л в среде изопропилового спирта в течение некоторого времени при каскадном режиме. Загрузку мельницы проводили из расчета отношения масса корундовых шаров : масса размалываемого порошка не менее чем 1 : 4. После отделения целевого продукта от спирта на вакуумном фильтре осадок промывали объемом изопропанола, равным объему осадка, и сушили. Промывание изопропанолом проводили для исключения слипания порошка MgO в прочные агрегаты, возникающие при сушке его спиртовой суспензии. Все высушенные порошки, по данным РФА, представляли собой кубическую модификацию MgO без заметных примесей.

Для получения образцов на основе MgO с минимальным количеством пор его синтез осуществляли прессованием заготовок с последующим обжигом. Приготовление пресс-порошка для полусухого прессования проводили следующим образом. В сосуд с 3 л дистиллированной воды устанавливали пропеллерную мешалку с частотой вращения 1200 об/мин. Затем в суспензию порционно добавляли полученный ранее матричный порошок в количестве 500 г; каждую порцию вводили только после полного размешивания предыдущей. После завершения этого процесса продолжали перемешивание и в полученную суспензию вводили 10 %-ный водный раствор ПВС в количестве 1 %. После завершения перемешивания и извлечения мешалки смесь выливали в равный объем изопропанола и размешивали вручную до получения однородной массы, а затем отстаивали. Водно-изопропанольный раствор удаляли с полученного творожистого осадка декантацией. Осадок заливали изопропанолом в количестве 2 л на 1 кг массы, перемешивали и после выдержки 30–40 мин фильтровали под вакуумом. Полученную массу сушили на воздухе до остаточной влажности 7–10 %. В процессе сушки массу несколько раз разминали для устранения склеивания в сплошной труднодробимый блок. Высушенный продукт измельчали в ступке до прохода через сито с размером ячейки 0,5–0,8 мм. Таким образом, получали пресс-порошок, который в дальнейшем использовали для прессования. Использование данного способа позволяет обеспечить равномерное распределение малого количества весьма вязкого при рабочих концентрациях ПВС, выступающего в роли временной технологической связки. Заготовки прессовали в стальной пресс-форме с двусторонним прило-

жением усилий прессования. Давление прессования от 60 до 170 МПа.

Практически все способы получения керамических материалов основаны на процессах спекания, протекающих по твердо- или жидкофазовому механизму [20–23]. Спекание MgO протекает по твердофазовому механизму, который предполагает, что возникновение контактов между частицами порошка с последующей агломерацией частиц и образованием прочного беспористого тела происходит за счет диффузии ионов, составляющих кристаллическую решетку MgO без образования жидкой фазы на границах между спекаемыми частицами. Такой механизм спекания предполагает применение жестких условий обжига материалов: температуры выше 1500 °С и предварительного прессования заготовок для формирования между частицами большого числа контактов. Материалы из MgO, получаемые при указанных ниже давлениях прессования и температурах обжига, деформируются и растрескиваются после обжига. При этом материалы, полученные при давлении прессования выше 110 МПа, также склонны к растрескиванию, что связано с возникновением перепрессовочных трещин. Отпрессованные заготовки обжигали от 1500 до 1700 °С.

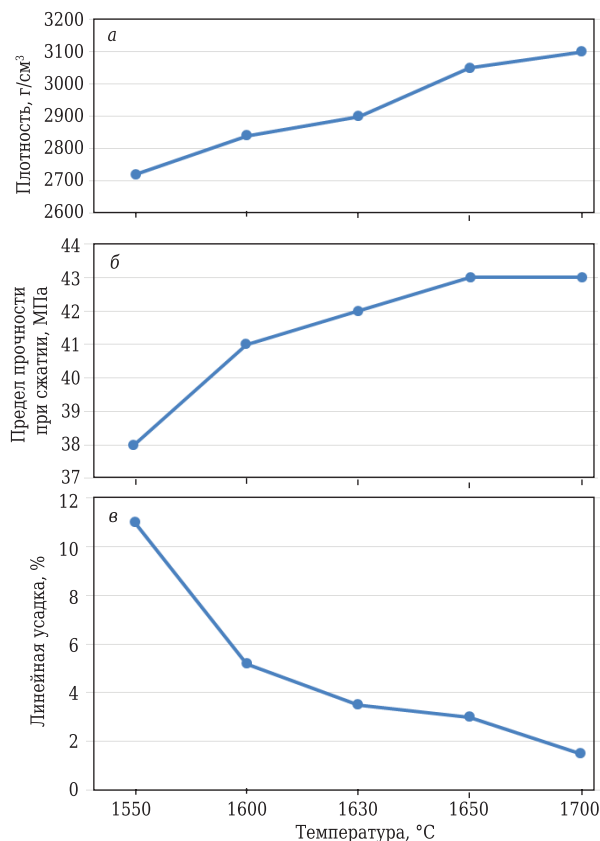


Рис. 1. Зависимости плотности (а), предела прочности при сжатии (б) и линейной усадки при 1730 °С (в) от температуры обжига при изготовлении матричного компонента ККМ

Результаты обжига заготовок показали, что все три типа матричных компонентов не содержат заметных примесей. Однако у матричных компонентов, полученных из $MgCl_2$ двумя способами, наблюдается заметно меньший предел прочности при сжатии после обжига: у матричного компонента, полученного из товарного MgO, он составляет 50 МПа, а у матричных компонентов из $MgCl_2$ 30 МПа.

Результаты влияния температуры обжига на плотность, предел прочности при сжатии и линейную усадку матричного компонента после термообработки при 1730 °С в течение 1 ч показаны на рис. 1.

Установлено, что максимальный предел прочности материала достигается при температурах обжига выше 1600 °С. Эти данные в целом коррелируют с изменением плотности образцов материала, которая увеличивается при повышении температуры обжига и достигает 3050–3100 кг/м³ при 1650–1700 °С. При этом зависимость линейной усадки материалов от температуры обжига практически линейно и ожидаемо уменьшается до 1,5 % при 1700 °С.

Плотность полученных материалов на основе MgO составляет 3050–3100 кг/м³, что ниже теоретически достижимой (для монокристаллического MgO 3620 кг/м³) и может свидетельствовать о наличии в материале пористости.

По данным РФА, в матричном компоненте ККМ присутствует только кубический MgO без примесей (рис. 2).

Структура всех исследуемых образцов представляет собой матрицу из MgO, в которой присутствуют спеченные зерна-частицы MgO и межзеренные поры. Размер спеченных зерен соответствует размеру частиц MgO в исходных порошках и составляет 0,2–1 мкм (рис. 3).

Оксидный материал имеет равномерную структуру без заметных трещин (см. рис. 3, а, б). На изломе спеченные частицы, из которых состоит керамический материал, имеют оплавленную поверхность (см. рис. 3, в). При этом материал имеет поры размерами до 10 мкм (см. рис. 3, г). Установлено, что при использовании промыш-

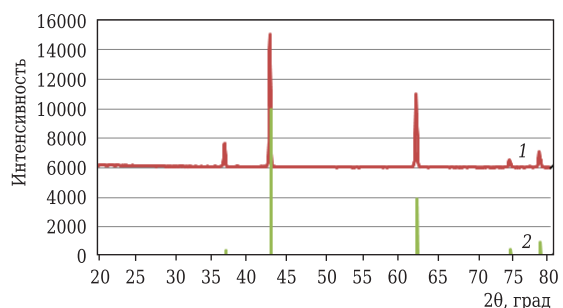


Рис. 2. Рентгенограмма образца (1) и штрих-рентгенограмма кубического MgO (78-0430 PDF 2) (2)

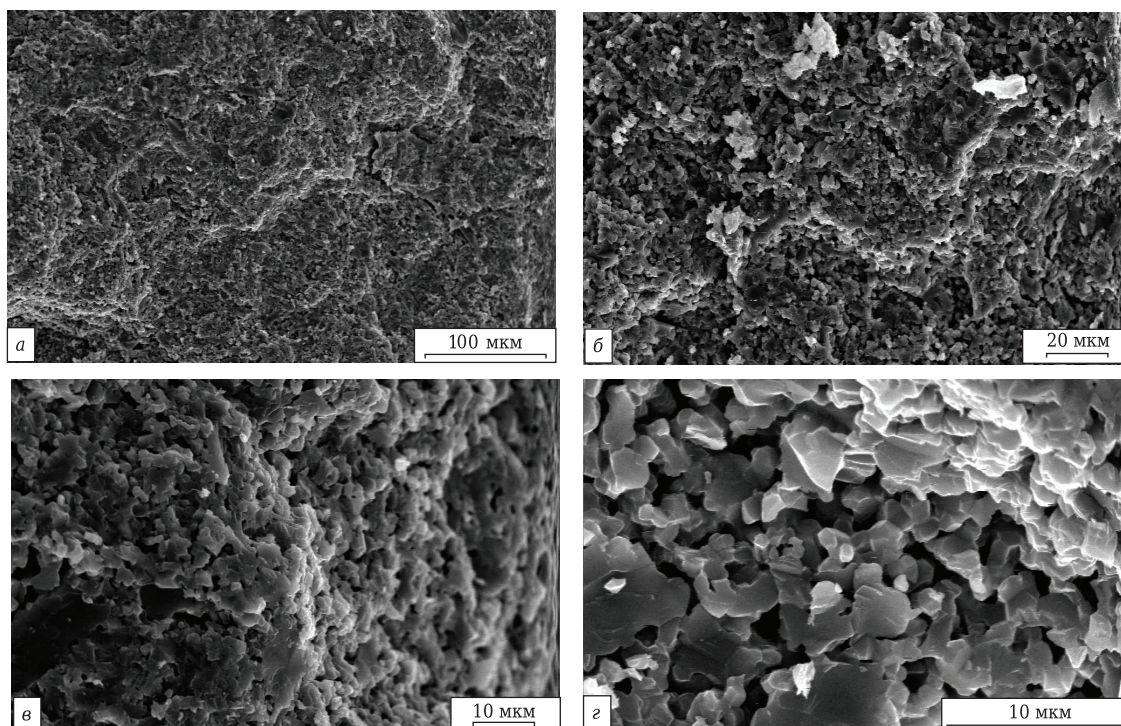


Рис. 3. Микроструктура образцов материала на основе MgO, полученного прессованием при давлении 110 МПа и обжиге при 1600 °С

ленного MgO в качестве прекурсора для образцов спеченного материала в них отсутствует нарушение структуры, что, несомненно, влияет на изменение их теплофизических и физико-механических свойств. Образцы не имеют трещин и обладают равномерной пористостью, что является причиной их достаточно высокого предела прочности при сжатии (до 43 МПа) и низкой усадки в обжиге при 1700 °С (до 1,5 %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Состав и морфология спеченного материала на основе MgO, полученного из промышленно производимого товарного порошка MgO, не оказывает существенного влияния на его теплофизические и физико-механические свойства. Для дальнейших исследований был выбран следующий прекурсор для синтеза керамического материала: товарный порошок MgO по ГОСТ 4526–75 со средним диаметром частиц 0,2÷1 мкм, подвергаемый регенерирующему обжигу в электрической печи сопротивления при 1350 °С в течение 2 ч. В дальнейшем на основании результатов настоящей работы возможно изучение влияния способа изготовления материала на его свойства.

Библиографический список

1. **Каблов, Е. Н.** Материалы нового поколения — основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России / Е. Н. Каблов // Интеллект и технологии. — 2016. — Т. 14, № 2. — С. 16–21.

2. **Кононов, В. А.** Размышления о кризисе в огнеупорной отрасли / В. А. Кононов // Новые огнеупоры. — 2014. — № 3. — С. 75–86.

3. **Каблов, Е. Н.** Синтез, структура и свойства алюмосиликатной стеклокерамики, модифицированной оксидом циркония / Е. Н. Каблов, А. С. Чайникова, Н. Е. Щеголева [и др.] // Неорганические материалы. — 2020. — Т. 56, № 10. — С. 1123–1129.

4. **Каблов, Е. Н.** Радиопрозрачная стеклокерамика на основе стронцийалюмосиликатного стекла / Е. Н. Каблов, Д. В. Гращенков, Н. Е. Щеголева [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2016. — № 6. — С. 31–37.

5. **Бабашов, В. Г.** Пористая керамика для фильтрации расплавов металлов и горячих газов (обзор) / В. Г. Бабашов, Н. М. Варрик, Т. А. Карасева // Электрон. науч.-техн. журн. Труды ВИАМ. — 2020. — Т. 90, № 8. — Ст. 6. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 08.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-54-63.

6. **Истомин, А. В.** Переработка отходов производства высокотемпературного теплозащитного материала / А. В. Истомин, С. Г. Колышев // Электрон. науч.-техн. журн. Труды ВИАМ. — 2021. — Т. 95, № 1. — Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 08.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-97-104.

7. **Бабашов, В. Г.** Исследование неравномерности прочностных свойств высокотемпературных ККМ / В. Г. Бабашов, В. Г. Максимов, В. В. Бутаков, С. Г. Колышев // Электрон. науч.-техн. журн. Труды ВИАМ. — 2021. — № 6. — Ст. 012. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 08.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-6-123-134.

8. **Тарасовский, В. П.** Исследование свойств зернистой огнеупорной керамики из порошков плавного и спеченного периклаза / В. П. Тарасовский, Б. Л. Крас-

ный, В. В. Рыбальченко [и др.] // Сб. «Актуальные проблемы порошкового материаловедения. Материалы международной научно-технической конференции, посвященной 85-летию со дня рождения академика В. Н. Анциферова»: под ред. А. А. Ташкинова. — 2018. — С. 356–361.

9. **Красный, Б. Л.** Возможность применения высококачественного плавного периклаза в технологии изготовления тиглей для вакуумно-индукционной плавки / Б. Л. Красный, К. И. Иконников, В. С. Аниканов [и др.] // Литье и металлургия. — 2019. — № 3. — С. 60–64.

10. **Пат. 2001896 Российская Федерация.** Способ изготовления огнеупорных тиглей и подставок / Гиндулина В. З., Плетнёв П. М., Павлова В. И., Фёдоров В. Е., Корпачева А. И. — № 5008506/33; заявл. 25.11.91; опубл. 30.10.93, Бюл. № 39–40.

11. **Пат. 2124487 Российская Федерация.** Периклазошпинельный огнеупор / Савченко Ю. И., Шубин В. И. — № 98105790/03; заявл. 06.04.98; опубл. 10.01.99.

12. **Пат. 2148049 Российская Федерация.** Шпинельно-периклазоуглеродистый огнеупор / Чукай А. М., Гореев Н. Г., Шатилов О. Ф., Бибаев В. М., Гущин В. Я., Коптелов В. Н., Фролов О. И., Спесивцев С. В., Елкина Т. Б. — № 97118321/03; заявл. 30.10.1997; опубл. 27.04.2000, Бюл. № 12.

13. **Аксельрод, Л. М.** Разработка новых огнеупорных материалов для вращающихся печей цементной промышленности / Л. М. Аксельрод, О. Н. Пицук, И. Г. Маряев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 1. — С. 10–14.

14. **Лидин, Р. А.** Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева; 3-е изд. под ред. Р. А. Лидина. — М.: Химия, 2000. — 480 с.

15. **Кингери, У. Д.** Введение в керамику. 2-е изд. / У. Д. Кингери. — М.: Издательство литературы по строительству, 1967. — 576 с.

16. Химическая технология керамики: уч. пособие для вузов / под ред. И. Я. Гузмана. — М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. — 496 с.

17. **Pat. 3808014 USA.** Refractory magnesia. — № 328490; filed 31.01.73; publ. 30.04.74.

18. **Pat. 3232762 Japan.** Magnesia-containing refractory. — № 2843690; filed 09.02.90; publ. 16.10.91.

19. **Pat. 2003246669 Japan.** Magnesia-based refractory. — № 2002047635; filed 25.02.2002; publ. 02.09.2003.

20. **Матренин, С. В.** Техническая керамика / С. В. Матренин, А. И. Слосман. — Томск: изд-во ТПУ, 2004. — 74 с.

21. **Бакунов, В. С.** Особенности спекания оксидной керамики / В. С. Бакунов, Е. С. Лукин // Стекло и керамика. — 2011. — № 7. — С. 9–13.

22. **Бучилин, Н. В.** Влияние режима обжига на структуру и свойства высокопористых керамических материалов на основе муллита / Н. В. Бучилин, Г. Ю. Люлюкина, Н. М. Варрик // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. — 2017. — № 5. — Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 08.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-4-4.

23. **Гегузин, Я. Е.** Физика спекания; 2-е изд., перераб. и доп. / Я. Е. Гегузин. — М.: Наука, 1984. — 312 с. ■

Получено 20.09.21

© В. Г. Бабахов, В. Г. Максимов,
В. В. Бутаков, 2022 г.


НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Aluminium China 2022 — международная выставка алюминиевой промышленности

6–8 июля 2022 г. Шанхай, Китай, Shanghai New International Expo Centre (SNIEC)

Ведущая в Азии платформа для поиска, обучения, создания сетей для всей цепочки алюминиевой промышленности, охватывающая сырье, полуфабрикаты и готовую продукцию для разных отраслей применения алюминия, а также сопутствующее технологическое оборудование, аксессуары, вспомогательные и расходные материалы.

 中国国际铝工业展览会
ALUMINIUM CHINA

6-8 JULY 2022 Shanghai New International Expo Centre

ALUMINIUM CHINA

www.expomart.ru

