С. Г. Каризанги 🖾, А. Немати, А. Шахраки

Шарифский университет технологии, отделение материаловедения и инжиниринга, г. Тегеран, Иран

удк 666.762.32+666.762.62].017:532.934(55) ВЛИЯНИЕ НАНОДОБАВКИ Fe₂O₃ НА ПЛОТНОСТЬ И СТОЙКОСТЬ К ГИДРАТАЦИИ MgO-CaO-OГНЕУПОРОВ

Исследовано влияние нанодобавки Fe_2O_3 на уплотнение и стойкость к гидратации MgO-CaO-огнеупоров. Нанодобавку Fe_2O_3 вводили в состав образцов MgO-CaO-огнеупоров в количестве 2, 4, 6 и 8 мас. %. Стойкость к гидратации определяли по изменению массы образцов через 72 ч при 25 °C и относительной влажности 95 %. Результаты показали, что при увеличении количества нанодобавки Fe_2O_3 до 8 мас. % кажущаяся плотность образцов возрастала до 3,14 г/см³, а открытая пористость снижалась на 8,20 %. У образца без нанодобавки увеличение массы через 72 ч составило 1,68 %, а затем резко снизилось до 1,27 % при увеличении количества нанодобавки Fe_2O_3 . Нанодобавка Fe_2O_3 обусловила образование некоторых легкоплавких фаз, таких как C_2F (2CaO·Fe $_2O_3$), CF (CaO·Fe $_2O_3$) и C₃A (3CaO·Al $_2O_3$). Образовавшиеся легкоплавкие фазы распределяются вокруг зерен CaO и MgO и, таким образом, способствуют уплотнению MgO-CaO-огнеупоров.

Ключевые слова: MgO-CaO-огнеупоры, гидратация, уплотнение, нанодобавка Fe₂O₃, жидкая фаза.

введение

чистема MgO-CaO (рис. 1) характеризуется высокими температурами ликвидуса и солидуса по всему диапазону 100 % MgO - 100 % СаО, поскольку эвтектическая точка в двойной системе CaO-MgO находится на уровне 2370 °C [1]. МдО-СаО-огнеупоры считаются разновидностью бесхромовых огнеупоров, подходящих для использования взамен MgO-Cr₂O₃-огнеупоров [2], и широко применяются в цементных вращающихся печах и сталеразливочных ковшах благодаря высокой температуре плавления [1-5], отличной термостойкости [2, 4] и хорошей стойкости к воздействию основных шлаков [1]. Кроме того, MgO-CaO-огнеупоры хорошо удаляют примеси из расплавленной стали, поэтому являются одними из самых эффективных огнеупоров для производства чистых марок стали [3, 6]. В последние годы вместе с ужесточением требований по чистоте расплавленной стали растет озабоченность защитой окружающей среды и нехваткой сырьевых ресурсов, поэтому MqO-CaO-материалы стали одними из самых привлекательных благодаря низкой стоимости и наличию больших запасов сырья для их производства [4].

Однако применение MgO-CaO-огнеупоров ограничивается их низкой стойкостью к гидратации [4, 7-11], поскольку присутствовавшая в них свободная известь способна легко вступать

в реакцию с водой [8-10]. Стойкость к гидратации материалов, содержащих свободную известь, можно увеличить путем их обработки в атмосфере СО₂, в результате чего на поверхности СаО образуется плотный слой, который защищает зерна CaO от гидратации [9]. Снизить гидратацию можно также введением в состав MgO-CaO-огнеупоров добавки оксидов металлов, таких как Fe₂O₃ [1, 12], CuO [13], SiO₂ [1] и V₂O₅ [14], которые вступают в реакцию с известью с образованием легкоплавкой фазы, или введением добавки ZrO₂ [3, 5] для образования стойких тугоплавких соединений с СаО. Однако возникающие при этом жидкоплавкие фазы значительно снижают огнеупорность и шлакоустойчивость таких огнеупоров [1, 11-14]. Стойкость MgO-CaO-огнеупоров к гидратации можно также улучшить с помощью карбонизации поверхности и покрытий из фосфата [9].

Сообщается [1, 7, 11], что добавка Fe₂O₃ способна улучшить свойства MgO-CaO-огнеупоров, однако снижает их огнеупорность. Следовательно, необходимо уменьшить количество добавки Fe₂O₃. В последние годы в огнеупорной промышленности начали применять нанотехнологии. Стойкость огнеупоров значительно улучшилась благодаря высокой удельной поверхности и хорошей дисперсии наночастиц в структуре огнеупора, а также способности их вступать в реакиии [5]. Цель настоящей работы — исследование влияния нанодобавки Fe₂O₃ на плотность и гидратационную стойкость MqO-CaO-огнеупоров. Следует отметить, что исследование проводили с применением очень малого количества добавки Fe₂O₃, что стало возможным благодаря использованию нанотехнологий.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Химический состав исходных материалов (доломит и оксид магния) приведен в табл. 1. В состав шихты для опытных образцов входили 35 мас. % СаО и 2, 4, 6 и 8 мас. % нанодобавки Fe₂O₃. Химический состав нанодобавки Fe₂O₃ (~85 нм), мас. %: P₂O₅ 0,17, K₂O 0,16, MnO 0,14, Fe₂O₃ 98,99, Na₂O 0,17, CaO 0,19, MgO 0,18. Исходные компоненты перемешивали, а затем прессовали в брикеты под давлением 90 МПа. Брикеты сушили при (110±5) °С в течение 24 ч и спекали при 1650 °С в течение 3 ч. Спекание проводили в электропечи при скорости нагрева 3 °С/мин до 1100 °С, а затем при скорости нагрева 3 °С/мин до окончательной температуры спекания.

Кажущуюся плотность *BD* и открытую пористость *AP* образцов определяли по закону Архимеда в ксилоловой среде. Для оценки стойкости к гидратации каждый образец измельчали до прохода через сито № 40 (~425 мкм). После взвешивания образец помещали в чашку Петри, а затем в камеру при 25 °С и относительной влажности 95 %. Далее образцы взвешивали несколько раз. Стойкость к гидратации определяли по уравнению

Стойкость к гидратации =
$$\frac{M_2 - M_1}{M_1}$$
 ·100,

где M_2 — масса образца после теста на гидратацию; M_1 — масса исходного образца.

Микроструктуру образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (SEM, Cambridge, S360), совмещенного с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром (EDS) марки 5480 IXRF. Фазовый анализ спеченного продукта осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра (XDR) марки «Jeol-8030», Си K_{α} -излучение, 25 кВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Уплотнение

На рис. 2 показано влияние нанодобавки Fe₂O₃ на *BD* и *AP* образцов, спеченных при 1650 °C в течение 3 ч. Замечено, что *BD* увеличивалась постепенно, а *AP* снижалась по мере увеличения количества нанодобавки Fe₂O₃; при достижении этого количества 8 мас. % *BD* увеличивалась до 3,14 г/см³, а *AP* снижалась до 8,20 %. Это означает, что нанодобавка Fe₂O₃ способствует спеканию и уплотнению образцов MgO-CaO-огнеупоров. Кроме того, нанодобавка Fe₂O₃ обеспечивает спекание CaO-MgO-материалов благодаря образованию некоторых жидкоплавких фаз, таких как C₂F, CF и C₃A, что облегчает перенос массы через них.

Рис. 2. Влияние количества нанодобавки Fe_2O_3 на AP и BD образцов MgO-CaO-огнеупоров

Фазовый состав и микроструктура

На рис. З показаны рентгенограммы образцов без добавки, с 2 и 8 мас. % нанодобавки Fe₂O₃. В образце без добавки MgO и CaO являются основными кристаллическими фазами. В образцах с 2 и 8 мас. % нанодобавки Fe₂O₃ обнаружены следующие кристаллические фазы: MgO, CaO, C₂F, Ca₃A и CAF; CaO вступил в реакцию с нанодобавкой Fe₂O₃ с образованием C₂F, Ca₃A и CAF с низкой температурой плавления (<1450 °C) [1].

Таблица 1.	Химический состав ис	ходных материалов, мас. %
------------	----------------------	---------------------------

P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al_2O_3	CaO	MgO	$\Delta m_{ m npk}$
Оксид магния								
0,15	0,45	0,20	0,80	0,60	1,60	2,70	93,20	0,30
Доломит								
0,18	_	0,20	0,70	0,60	8,20	55,48	34,20	0,44

50

Фазы С₂F и Са₃A при температуре спекания 1650 °С находятся в расплавленном состоянии и являются источником образования стеклофазы в структуре огнеупора. При наличии нанодобавки Fe₂O₃ в MgO-CaO-огнеупора выше 1500 °C по границам зерен образуется жидкая фаза; это способствует спеканию материала [6]. Увеличение содержания нанодобавки обусловливает образование большего количества жидких фаз между зернами. Следовательно, увеличивается смачиваемость зерен и, соответственно, происходит рост зерен в результате растворения и осаждения. Количество стеклофазы увеличивается по мере роста концентрации добавки.

На рис. 4 показана типичная микроструктура поверхности излома образцов с разным содержанием нанодобавки Fe₂O₃. В образце без добавки много пор (точка D). На границах зерен и в тройной точке фазовой диаграммы кроме зерен MgO (темно-серый цвет) и CaO (светло-серый) наблюдается некоторое количество легкоплавких фаз (точка С) как следствие присутствия примесей в исходных материалах (см. рис. 4, а). При исследовании образцов с помощью EDS (табл. 2) фазы не были обнаружены. Были найдены только элементы, так что исследования с помощью XRD и EDS подтверждают тот факт, что некоторые легкоплавкие фазы, образующиеся при взаимодействии СаО (имеющегося в доломите) с такими примесями, как Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, дают алюминат кальция, феррит кальция, алюмоферрит кальция и т. д. (см. рис. 4, б). В микроструктуре образцов (см. рис. 4, б-г) обнаружены MgO (темно-серая область), СаО (светло-серая область) и легкоплавкие фазы (белая зона). Размер зерен образца без добавки составляет

4,5 мкм, между зернами имеются поры. При увеличении количества добавки до 8 мас. % размер зерен повышается до 15 мкм, а количество пор и их размер уменьшаются. Судя по микроструктуре MgO-CaO-образца, спеченного с 8 мас. % нанодобавки, рост зерен очень значителен. Стеклофаза равномерно распределяется между зернами CaO и MgO.

Таблица 2. Результаты EDS-анализа элементов в образцах (см. рис. 4)

Элемент	Массовая доля элемента, мас. %, в точке				
	Α	В	С		
0	38,20	22,42	69,35		
Mg	61,56	-	1,56		
Si	-	-	2,96		
Ca	-	57,19	15,15		
Fe	-	19,80	1,70		
Al	-	-	9,10		
Au	0,24	0,59	0,18		

Рис. 3. Рентгенограммы образцов MgO–CaO-огнеупоров без добавки (*a*) и с нанодобавкой Fe₂O₃ в количестве 2 (б) и 8 мас. % (*в*): 1 — CaO; 2 — MgO; 3 — Ca(OH)₂; 4 — Ca₃Al₂O₆; 5 — Ca₂Fe₂O₅; 6 — Ca₂Al_{1,38}Fe_{0.68}O₅ (CAF)

Рис. 4. SEM-изображения поверхности образцов без добавки (*a*) и с нанодобавкой Fe₂O₃ в количестве 2 (*б*), 4 (*в*) и 8 мас. % (*г*)

Стойкость к гидратации

На рис. 5 показано влияние содержания нанодобавки Fe₂O₃ на стойкость MgO-CaO-образцов. Огнеупоры на основе периклаза и CaO подвергаются во влажной атмосфере гидратации. В этом случае зерна порошка разрушаются, материал превращается в пыль, на огнеупорном изделии образуются трещины [8, 11, 13, 14]. Для устранения этого явления предлагаются разные ме-

Рис. 5. Влияние содержания нанодобавки Fe₂O₃ на гидратацию образцов

тоды, включая покрытие зерен CaO и MgO по границам некоторыми фазами, а также снижение пористости системы. При этом воздействие влаги на CaO и MgO снижается [1-4, 7, 11, 14]. Из рис. 5 видно, что увеличение массы образцов MqO-CaO-огнеупоров заметно снизилось при введении нанодобавки Fe₂O₃. У образца без добавки увеличение массы через 72 ч составило 1,6 %. Увеличение массы образцов резко снижается по мере роста количества нанодобавки Fe₂O₃, что обусловлено ростом зерен, уменьшением расстояния между зернами и пористости. Степень гидратации зависит от поглощения воды на поверхности границ между зернами. Удельная поверхность зерен снижается вместе с их ростом, и именно это в конечном итоге является причиной повышения стойкости к гидратации. Известно, что стойкость к гидратации СаО-содержащих материалов (с высоким содержанием и CaO, и MgO) в большой степени зависит от содержания свободного СаО в материале и его микроструктуры [5]. При введении в состав огнеупора нанодобавки Fe₂O₃ повышение

Библиографический список

52

1. **Kashaninia**, **F.** Improving hydration resistance of magnesia-doloma refractories by iron oxide addition / *F. Kashaninia*, *H. S. Arpoolaky*, *R. Naghizadeh* // Iranian Journal of Materials and Science & Engineering. — 2011. — Vol. 8, \mathbb{N} 4.

2. **Zhang, H.** Defect study of MgO–CaO material doped with CeO_2 / H. Zhang, H. Zhao, J. Zhen // Journal of the

его стойкости к гидратации происходит по следующим причинам:

 первая — из-за увеличения плотности, так как при введении нанодобавки Fe₂O₃ уменьшаются пористость огнеупоров и их активная удельная поверхность соприкосновения с влажной средой;

– вторая — при увеличении количества нанодобавки Fe₂O₃ содержание свободного CaO в огнеупоре еще более снижается (поскольку происходит превращение свободного CaO в некоторые легкоплавкие фазы, которые обладают более высокой стойкостью к гидратации, чем CaO) и, таким образом, улучшается стойкость огнеупора к гидратации;

– третья — известно, что реакция гидратации всегда начинается в зонах дефекта кристалла. Поэтому границы между зернами, особенно тройные точки, являются слабыми зонами для гидратации. При введении нанодобавки Fe₂O₃ образуются некоторые легкоплавкие фазы, такие как C₂F, CAF и Ca₃A, расположенные на границе зерен и на тройной точке зерен CaO и MgO, которые усиливают гидратационную стойкость огнеупоров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования влияния нанодобавки Fe₂O₃ на микроструктуру и гидратационную стойкость MgO-CaO-огнеупоров, содержащих 35 мас. % CaO, показали следующее:

◆ плотность MgO-CaO-огнеупоров увеличивается при введении нанодобавки Fe₂O₃ при 1650 °C благодаря образованию некоторых легкоплавких фаз, таких как C₂F, CAF и Ca₃A, что способствует уплотнению при спекании жидкой фазы;

◆ спекание в присутствии нанодобавки Fe₂O₃ дает снижение пористости и больший размер зерен CaO и MgO;

♦ стойкость MgO-CaO-огнеупоров к гидратации заметно улучшается при введении нанодобавки Fe₂O₃ благодаря ее активному влиянию на снижение содержания свободного CaO в огнеупоре из-за уплотнения и изменения микроструктуры;

◆ гидратационная стойкость MgO-CaOогнеупоров с меньшим количеством нанодобавки Fe₂O₃ улучшается благодаря повышению удельной поверхности частиц огнеупоров.

Advances in Materials Science and Engineering. — 2013. — Vol. 20. — P. 1–5.

 Pang, C. Effect of zircon on sintering, composition and microstructure of magnesia powder / C. Pang, N. Li, B. Han // Journal of Science of Sintering. — 2009. — Vol. 41. — P. 11–17.
 Yin, H. Effect of MgO coating on hydration resistance of MgO-CaO clinkers / H. Yin, Y. Ma, J. Yan // Journal of Materials Science Forum. — 2011. — Vol. 695. — P. 324–327.

5. *Chen, M.* Improvement in performance of MgO–CaO refractories by the addition of nano-sized ZrO_2 / M . *Chen, C. Lu, J. Yu //* J. Europ. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27. — P. 4633–4638.

6. *Ghosh, A.* Sintering behavior and hydration resistance of reactive dolomite / *A. Ghosh, H. S Tripathi //* Journal of Ceramic International. — 2012. — Vol. 38. — P. 1315–1318.

7. Lee, J. Effect of Fe_2O_3 additions on the hydration resistance of CaO / J. Lee, H. Cole, S. Lee // Journal of Ceramic Processing Research. — 2012. — Vol. 13, No 5. — P. 646–650.

8. **Suvorov, S. A.** Water-resists lime-magnesia clinker / S. A. Suvorov, M. I. Nazmiev, R. S. Polovinkina // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 5. — P. 38–40.

9. *Chen, Min.* Effect of Porosity on Carbonation and Hydration of CaO Material / *Min Chen, Nan Wang, Jingkun Yu, Akira Yamaguchi //* J. Europ. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27. — P. 1953–1959.

10. *Khlebnikova, Y.* Methods for determining hydration resistance of Refractories / *Y. Khlebnikova, A. E. Zhukovskaya, A. N. Seliovanova //* Refractories and Industrial Ceramics. — 2007. — Vol. 48. — P. 2–6.

11. **Yeprem**. Effect of iron oxide addition on the hydration resistance and bulk density of doloma / *Yeprem* // J. Europ. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27. — P. 1651–1655.

12. *Chester, J. H.* Refractories production and properties */ J. H. Chester //* The Metals Society. — 1983.

13. **Ghosh, A.** The effect of CuO addition on the sintering of lime / A. Ghosh, T. K. Bhattacharay, B. Mukherjee, S. K. Das // Ceramic International. — 2011. — Vol. 27. — P. 201–203.

14. **Ghosh**, **A.** Densification and properties of lime with V_2O_5 additions / A. Ghosh, T. K. Bhattacharay, B. Mukherjee, S. K. Das // Ceramic International. — 2004. — Vol. 30. — P. 2117–2120.

г. Обнинск

Получено 13.12.2015 © С.Г.Каризанги, А. Немати, А. Шахраки, 2016 г. © Пер. — **С.Н.Клявлина** (ОАО «Комбинат «Магнезит»), 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ХХІ международная научно-техническая конференция: «Конструкции и технологии получения изделий

из неметаллических материалов»

Ростех РТ Химкомпозит

Уважаемые коллеги!

Приглашаем вас принять участие в XXI международной научно-технической конференции, которую проводит ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина. Адрес: г. Обнинск, ул. Курчатова, д. 21, помещение НОУ ДПО «ЦИПК».

Основные тематические направления:

- 1. Полимерные композиционные материалы и конструкции
- 2. Керамика со специальными свойствами

5-7 октября 2016 г.

- 3. Стекло и оптические покрытия
- 4. Ремонт конструкций из полимерных композиционных материалов
- 5. Управление инновационными процессами

Тезисы докладов будут опубликованы в сборнике трудов конференции.

Технические секретари:

Тел. (484)399-67-55 – Климакова Любовь Анатольевна (секция 1)

Тел. (484)399-68-87 – Куликова Галина Ивановна (секция 2)

Тел. (484)399-67-12 – Каплунова Алла Михайловна(секция 3)

Тел. (484)399-67-89 – Соколова Александра Владиславовна (секция 4)

Тел. (484)399-65-63 – Петракова Екатерина Сергеевна (секция 5)

Регистрационный взнос участника конференции 3000 руб.,

для учащихся школ и вузов участие бесплатное.

Для участия в конференции необходимо до 15 июня 2016 г. направить в адрес оргкомитета заявку на участие в конференции и тезисы докладов.

Подробная информация размещена на сайте www.technologiya.ru