

УДК 666.76+620.192.45

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Г. В. КУКОЛЕВ, И. И. НЕМЕЦ, А. И. НЕСТЕРЦОВ

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОКИСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 25 III 1971)

В нашей работе ⁽¹⁾ были указаны возможные пути улучшения свойств высокоогнеупорных окисных материалов. Известно, что структура материалов оказывает весьма большое влияние на их свойства ^(2, 3). С целью достижения высоких показателей сопротивления термическому разрушению, плотности и прочности мы исследовали влияние типа шпинелеобразующих добавок на структурообразование периклазовой керамики. Для изготовления образцов использовали: спеченную рапную окись магния (95,7% MgO) крупной (3—0,2 мм) и тонкодисперсной (частицы менее 60μ) фракций; вибромолотый технический глинозем ГА-85 (99,6D Al₂O₃) с частицами мельче 15μ и пудру металлического алюминия ПАК-3 (82% Al; 13,4% Al₂O₃) с размером частиц 2—3μ.

Взаимодействие рапной окиси магния с техническим глиноземом и пудрой металлического алюминия исследовалось методами * д.т.г., рентгенографического, рационального химического и петрографического анализов. На поверхности алюминия в среде сухого кислорода уже при 20° С образуется окисная пленка барьерного типа. Окисление алюминия протекает медленно до 300°, а выше — скорость окисления увеличивается. При 600° скорость окисления со временем уменьшается, а после плавления (657°) несколько возрастает при дальнейшем повышении температуры ⁽⁴⁾. Окисная пленка на алюминии до 690—700° имеет аморфное строение. При 700° происходит переход из аморфного состояния в кристаллическое и на электрограммах появляются четкие кольца γ-Al₂O₃ ⁽⁵⁾. При таком модификационном превращении Al₂O₃, образовавшийся в условиях низкотемпературного окисления металлического алюминия, скорость реакции ее с MgO в твердой фазе резко возрастает.

На дериватограмме смеси стехиометрического состава MgO с Al (рис. 1а) наблюдаются экзотермические эффекты, соответствующие выгоранию жировой добавки, покрывающей частицы алюминиевой пудры (275°), окислению алюминия (620°) и двум процессам — вторичному окислению расплавленного алюминия и образованию шпинели (915°). Двойственная природа экзотекста при 915° идентифицируется кривой ТГ и рентгенографическими данными (рис. 2а), резкое увеличение массы характерно для процесса окисления, а образование MgAl₂O₄ после нагревания при 900° четко выявляется рентгенографически. Эндотермический эффект при 635° характеризует плавление еще не окислившегося металлического алюминия.

В стехиометрической по составу смеси, полученной из MgO и технического глинозема (рис. 1б), отсутствует эффект образования шпинели, причем отсутствие шпинелеобразования при 900° подтверждается и рентгенографически (рис. 2б).

* Рентгенограммы сняты Н. М. Панасенко, дериватограммы — В. Ф. Аннапольским

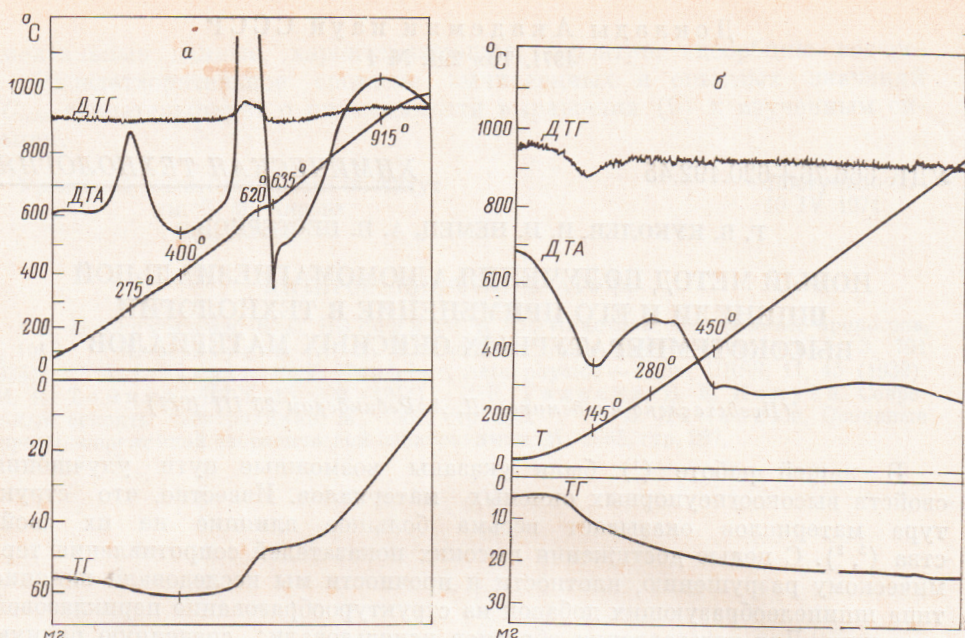


Рис. 1. Дериватограммы образцов шпинельного состава. Скорость нагрева образца 10 град/мин. а — рапная MgO с Al; б — рапная MgO с Al_2O_3

Высокая активность алюминиевой пудры к взаимодействию с MgO по сравнению с техническим глиноземом использовалась нами для интенсификации спекания алюмомagneзильной шпинели и периклазошпинельной керамики. Замена части глинозема в исходной смеси эквивалентным количеством (до 4%) алюминия активизирует процесс спекания шпинельной керамики (табл. 1).

При добавлении такого же количества (4%) алюминиевой пудры к спеченной MgO достигается наибольшая плотность и термостойкость получаемых периклазовых огнеупоров. В этом случае энергия активации спекания MgO (78,5 ккал/моль) уменьшается (до 60,2 ккал/моль) больше, чем при использовании эквивалентного количества Al_2O_3 (66,9 ккал/моль).

Шпинелеобразующие добавки (Al_2O_3 и $Al_{мет.}$) наносили и закрепляли на крупных зернах спеченной рапной MgO для упорядоченного распределения легирующей фазы — шпинели в периклазовой матрице. Этот метод при реакционном спекании компонентов ($Al + O_2 + MgO \rightarrow MgAl_2O_4$) оказался наиболее эффективным для улучшения свойств периклазовых огнеупоров (6).

Таблица 1

Влияние частичного введения дисперсного алюминия взамен Al_2O_3 на свойства шпинельной керамики стехиометрического состава *

Свойства **	Без добавки алюминия	Содержание металлического алюминия в смеси, %			
		2	4	6	8
Объемный вес, г/см ³	3,15	3,32	3,37	3,25	3,15
Пористость, %					
открытая	1,3	0,7	4,7	1,4	3,9
истинная	12,5	10,0	6,0	9,2	12,0
Линейная усадка в обжиге, %	12,5	12,2	12,7	12,0	11,3

* 71,8% Al_2O_3 и 28,2% MgO.

** После обжига при 1750°.

Заготовки из смесей указанных составов прессовали при удельном давлении 1500 кг/см^2 . Для упорядоченного распределения в смеси и закрепления шпинелеобразующих добавок крупные зерна спеченной MgO пропитывали 1% керосина, затем смачивали 5% водного раствора лигносульфонатов (ССБ) плотностью $1,23 \text{ г/см}^3$, после чего последовательно смешивали сначала со шпинелеобразующей добавкой, а затем с дисперсной окисью магния.

Пропитка керосином позволяет равномерно распределить раствор ССБ, а следовательно, и закрепить шпинелеобразующие добавки на крупных зернах окиси магния. Образцы спекали в газокамерной печи при температуре до 1750° с выдержкой 6 час. при этой температуре.

Образец обожженной рапной MgO состоит из округлых и угловатых агрегатов зерен периклаза, окруженных мелкими кристаллами MgO и тонкими пленками силикатов, главным образом мервинита ($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$). Поры размером $0,03\text{--}0,35 \text{ мм}$ неправильной формы расположены преимущественно внутри зерен периклаза. Добавка окиси алюминия к рапной MgO (состав II) приводит к образованию участков (величиной $0,24\text{--}0,6 \text{ мм}$) идиоморфных и гипидиоморфных кристаллов шпинели размером $4\text{--}20 \text{ м}$, неравномерно распределенных между агрегатами зерен периклаза. Размер кристаллов периклаза возрастает с $40\text{--}70$ до $70\text{--}120 \text{ м}$. Поры размером $0,05\text{--}1,3 \text{ мм}$ неправильной формы и локализованы на границах зерен периклаза.

Структура образцов состава III, в отличие от II, весьма плотная, поры встречаются редко, имеют неправильную форму, размер их $0,01\text{--}0,15 \text{ мм}$. Шпинель находится в виде тонких пленок вокруг зерен периклаза и эмульсионных выделений в зернах MgO . Размер кристаллов периклаза $60\text{--}100 \text{ м}$.

Введение алюминиевой пудры в качестве шпинелеобразующей добавки способствует заданному распределению шпинели в структуре материала и позволяет значительно улучшить свойства периклазовых огнеупоров (табл. 2).

Харьковский политехнический
институт

Поступило
22 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Куколев, И. И. Немец, Г. Б. Добровольский, Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по высокотемпературной химии силикатов и окислов, «Наука», 1968, стр. 18. ² П. А. Ребиндер, Тр. совещ. по теоретическим основам технической мелиорации грунтов, МГУ, 1961. ³ П. А. Ребиндер, Сборн. Физико-химич. механика дисперсных структур, Изд. АН СССР, 1966. ⁴ Г. В. Ларинов, Вторичный алюминий, М., 1967. ⁵ М. В. Мальцев, Ю. Д. Чистяков, М. И. Цыпин, ДАН, 99, № 5, 813 (1954). ⁶ И. И. Немец, Г. В. Куколев и др., Авт. свид. СССР № 210006, Бюлл. изобр., № 5, 175 (1968). ⁷ В. И. Даукнис, К. А. Казакиявичюс, В. Л. Юренас, Тр. АН ЛитССР, сер. Б, 3 (58), 205 (1969).