

**Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования**

**«Санкт-Петербургский государственный технологический
университет растительных полимеров»**

80-летию СПбГТУРП посвящается

А.В.Гропянов, И.С.Михайлова

**Высокотемпературная керамика
на основе элементов II группы**

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2011

УДК 666(075)

ББК 35.41

Г 878

Гропянов А.В., Михайлова И.С. Высокотемпературная керамика на основе элементов II группы: учебное пособие/ СПбГТУРП – Спб., - 2011 - 61 с.

Учебное пособие предназначено для студентов II курса нехимических специальностей и составлено в соответствии с разработанными программами по дисциплинам «Общая химия», «Материаловедение». В пособии представлены современные технологии производства и свойства огнеупорных и керамических материалов. Содержатся результаты патентного поиска за последние годы по данной проблеме. Пособие позволит учащимся пополнить свои знания по вопросам технологии материалов.

Рецензенты: канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии СПб ГТУРП Г.Ф.Пругло; д-р. хим. наук, проф., зав. кафедрой «Химии и технологии воды» СПбГТУ Самонин В.В.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия.

Редактор и корректор Т.А.Смирнова

Техн. редактор Л.Я.Титова

Темплан 2011 г., поз. 75

Подп. к печати 14.11.11. Формат 60x84/16. Бумага тип.№ 3.

Печать офсетная. Объем 4,0 печ.л., 4, уч.-изд.л. Тираж 100 экз.

Изд.№ 75. Цена “С.” Заказ.

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, Спб., ул.Ивана Черных, 4

© Санкт-Петербургский
государственный технологический
университет растительных
полимеров, 2011

© Гропянов А.В., Михайлова И.С.

Введение

Темпы развития современной жизни предполагают использование новейших материалов с заранее обеспеченными свойствами. Возможность создания их опирается на высокотехнологичные процессы.

Курс материаловедения предполагает изучение не только свойств и способов получения различных материалов, но и технологий

Как известно, по химическим признакам огнеупорную керамику подразделяют на кислую, нейтральную и основную (ГОСТ 28874-90). Такое деление удобно для понимания их поведения при высоких температурах в разных средах и, соответственно, для последующего применения. Например, кислые огнеупоры нельзя использовать там, где они могут подвергаться воздействию плавильной пыли и шлака основного характера.

В настоящей работе рассматриваются процессы технологии получения, а также службы высокотемпературной керамики и огнеупоров, относящихся к основному типу. Это материалы и изделия, в которых главная составляющая представлена оксидами металлов главной подгруппы II группы Периодической системы Д.И. Менделеева, т.е. оксидами щелочно-земельных металлов. Их производство базируется как на месторождениях природного сырья, так и на техногенных продуктах (например, оксид магния из морской воды).

Следует отметить, что ранее систематические работы по рассматриваемому вопросу практически не проводились. В литературе имеются лишь отрывочные сведения о составе и операциях изготовления конкретных изделий, а также о результатах их использования в том или ином случае. Это связано с высокой гидратационной способностью таких огнеупоров, особенно высокоосновных, где главная составная часть представлена оксидом кальция. Заметим, что, несмотря на высокую стойкость в ряде агрегатов черной и цветной металлургии, их применение ограничено вследствие сложностей при изготовлении и дальнейшем использовании.

Общая характеристика элементов IIА- подгруппы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)

Во IIА - подгруппе Периодической системы находятся элементы бериллий, магний, кальций, стронций, барий и радий. Кальций, стронций, барий и радий имеют общее групповое название – щелочноземельные элементы.

На последнем энергетическом уровне атомов этих элементов имеются два s – электрона (табл. 1).

Таблица 1

Энергетические характеристики атома

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Электронная конфигурация	[He]2s ²	[Ne]3s ²	[Ar]4s ²	[Kr]5s ²	[Xe]6s ²	[Rn]7s ²
Атомный радиус, пм	112	160	197	215	218	235
Энтальпия ионизации, кДж/моль						
$\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^{+1}$	899	738	590	549	503	-
$\text{Э}^{+1} \rightarrow \text{Э}^{+2}$	1757	1451	1145	1064	965	-
Электроотрицательность	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9	0,97

Вниз по группе радиусы атомов закономерно растут; энтальпии ионизации атомов и электроотрицательность вниз по группе уменьшаются. По сравнению со щелочными элементами первые энтальпии ионизации атомов существенно выше, а вторые – ниже. Это свидетельствует о склонности элементов IIА- группы к образованию двухзарядных катионов.

Электроотрицательность бериллия существенно выше, чем электроотрицательность магния и других элементов. Ее значение характерно для элементов, оксиды и гидроксиды которых проявляют амфотерные свойства.

Единственная степень окисления атомов элементов IIА – подгруппы равна (+2). Исходя из значения электротрицательности, полярность химической связи уменьшается сверху вниз. Особенно заметно это в случае бериллия. Для него образование ионных связей не характерно, и с анионами кислот он образует полимерные соединения или комплексы с ковалентными связями. У остальных элементов IIА- подгруппы сверху вниз наблюдается увеличение степени ионности в бинарных соединениях [1].

Природные формы

Магний и кальций относятся к наиболее распространенным элементам земной коры. Стронций и барий встречаются реже, а бериллий считается редким элементом. Радий – чрезвычайно редкий и рассеянный элемент.

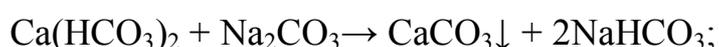
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Место по распро- страненности	48	8	5	23	19	84
Содержание в земной коре, %	$6 \cdot 10^{-4}$	2,0	3,4	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	10^{-10}

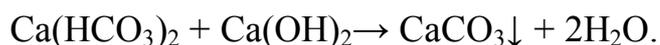
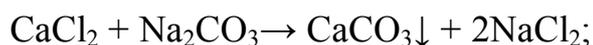
Из-за высокой химической активности элементы IIА- подгруппы в свободном виде не встречаются.

Соли кальция и магния содержатся в соленой и пресной воде. Именно эти катионы обуславливают «жесткость» воды.

При кипячении воды, содержащей гидрокарбонаты кальция и магния ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$), образуется накипь, состоящая из карбонатов этих элементов (CaCO_3 , MgCO_3). В состав накипи могут входить также сульфаты кальция, поскольку растворимость этой соли понижается при нагревании. Образование накипи приводит, в частности, к нарушению работы водных котлов и теплосетей.

Для устранения жесткости воды используют кипячение, добавление карбоната натрия или гидроксида кальция, что приводит к осаждению малорастворимых карбонатов:





В литосфере элементы IIА- подгруппы находятся главным образом в виде силикатов и алюмосиликатов, а также карбонатов и сульфатов.

Ниже перечислены основные природные минералы (табл.2)

Таблица 2

Природные минералы

Бериллий	$2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$, (Be_2SiO_4),	фенакит
	$3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$	берилл зеленовато-голубой – аквамарин зеленый - изумруд
Магний	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	карналлит
	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	олевин
	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	шпинель
	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	талък
	MgCO_3	магнезит
Кальций	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	анортит
	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	волластонит
	CaCO_3	Кальцит (известняк, мрамор, мел)
	CaSO_4	гипс
Стронций	SrSO_4	целестин
	SrCO_3	стронцианит
Барий	BaSO_4	барит

Химические свойства соединений элементов IIА – подгруппы

Кислородные соединения

Известно несколько типов кислородных соединений элементов. Все элементы IIА – подгруппы образуют оксиды состава MeO . Это термически устойчивые соединения с очень высокими и сравнительно близкими по величине температурами плавления (табл. 3).

Их можно получить сжиганием соответствующего металла в кислороде или термическом разложением карбонатов, гидроксидов, нитратов и других солей элементов ПА – подгруппы.

Оксид бериллия (имеющий самую высокую электроотрицательность из всех элементов ПА – подгруппы) относится к амфотерным, оксиды остальных элементов являются основными. Химическая активность оксидов возрастает от бериллия к барию.

Таблица 3

Некоторые характеристики оксидов ПА

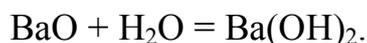
	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
$\Delta H_{\text{обр.}}^0$, кДж/моль	-609	-602	-635	-591	-548
$\Delta G_{\text{обр.}}^0$, кДж/моль	-580	-569	-604	-560	-520
$t_{\text{пл.}}^0$, °С	2580	2825	2614	2650	2020

Непрокаленный оксид бериллия гигроскопичен, адсорбирует до 34% (мас.) воды. При температуре выше 1000 °С реагирует с парами воды с образованием газообразного гидроксида. Оксид бериллия, прокаленный при температуре, не превышающей 500 °С, легко взаимодействует с кислотами, труднее – с растворами щелочей, а прокаленный при $t > 727$ °С – лишь со фтороводородной кислотой, горячей концентрированной серной кислотой и расплавами щелочей. Оксид бериллия устойчив к воздействию расплавленных лития, натрия, калия, никеля и железа.

Реакционная способность оксида магния также зависит от температуры его получения. Оксид магния, приготовленный при 500 – 700 °С, легко реагирует с разбавленными кислотами и водой с образованием соответствующих солей или гидроксида магния, поглощает диоксид углерода и влагу из воздуха. Оксид магния, полученный при 1200 – 1600 °С, характеризуется кислотостойкостью и водостойкостью.

Оксиды магния щелочно-земельных элементов с растворами щелочей не реагируют.

Оксиды щелочно-земельных элементов взаимодействуют с водой с образованием гидроксидов:



Эти оксиды поглощают из воздуха не только пары воды, но и диоксид углерода:

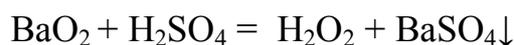


При нагревании оксида бария в присутствии кислорода при температуре ниже 600⁰С образуется устойчивый пероксид бария при невысоких температурах, который при нагревании выше 800⁰С разлагается на оксид бария и кислород:



Таким образом можно выделять кислород из атмосферного воздуха без использования низких температур.

Пероксид бария мало растворим в воде, подвергается гидролизу. Его используют, в частности, для лабораторного получения пероксида водорода:



Устойчивость пероксидов понижается вверх по группе (для бериллия пероксид неизвестен). Их получают действием пероксида водорода на гидроксиды соответствующих элементов. При получении пероксида магния концентрация пероксида водорода должна быть не менее 30 %.

Для щелочно-земельных элементов получены также кристаллические надпероксиды состава $\text{M}(\text{O}_2)_2$, а для стронция бария – озониды $\text{M}(\text{O}_3)_2$, однако эти соединения крайне неустойчивы.

Гидроксиды

Вниз по группе растворимость гидроксидов постепенно увеличивается, и гидроксид бария уже относят к щелочам – хорошо растворимым сильным основаниям (табл.4):

Произведение растворимости

	Be(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂
Растворимость при 20 °С, г/100г воды	-	-	0,160	0,81	3,89
ПР	$8,0 \cdot 10^{-23}$	$6,8 \cdot 10^{-12}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$		$3,2 \cdot 10^{-4}$

В ряду гидроксидов элементов IIА – подгруппы от бериллия к барию наблюдается усиление основных свойств. Малорастворимый гидроксид бериллия является амфотерным. Он вступает в реакции как с кислотами, так и со щелочами с образованием солей, в которых бериллий входит в состав катиона или аниона, соответственно:



В обоих случаях происходит смещение равновесия вправо:



При добавлении кислоты ионы гидроксония реагируют с гидроксидионами в насыщенном растворе:



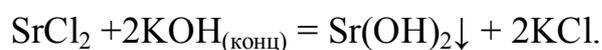
понижая концентрацию ионов OH⁻. При достаточной концентрации катионов оксония весь остаток растворяется. В щелочном растворе избыток гидроксид – ионов связывает катионы бериллия в гидроксокомплексы [Be(OH)₄]²⁻, и при достаточном количестве гидроксид – ионов осадок также растворяется.

Гидроксокомплексы магния можно получить лишь при действии горячих концентрированных щелочей на его гидроксид. Щелочно-земельные элементы гидроксокомплексов не образуют.

Несмотря на малую растворимость гидроксидов магния и щелочно-земельных элементов, их насыщенные растворы имеют $pH > 7$ за счет появления заметного количества гидроксид – ионов в результате фазового равновесия:

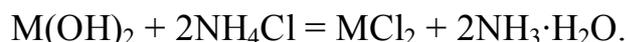


Гидроксиды магния, кальция и стронция выпадают в осадок при действии на водные растворы солей водных растворов гидроксида калия и натрия в условиях, исключающих доступ к реагентам диоксида углерода (для предотвращения образования примеси малорастворимых карбонатов). В случае стронция необходимо использовать концентрированные растворы:



Гидроксид бериллия выделить таким образом сложно, так как он легко реагирует даже с небольшим избытком щелочи, поэтому для получения гидроксида бериллия на его соль действуют раствором аммиака. В таком растворе гидроксид – ионов недостаточно для образования гидроксокомплексов.

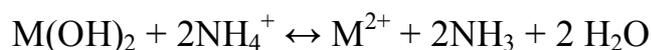
Растворимость гидроксида бериллия самая низкая; его нельзя перевести в раствор действием солей аммония. Для других малорастворимых гидроксидов элементов ПА – подгруппы это возможно:



Растворение происходит, так как соли аммония создают в растворе кислотную среду за счет гидролиза:



Для реакции



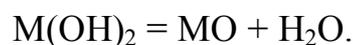
можно рассчитать константу равновесия K_c . Она вычисляется по формуле

$$K_c = [M^{2+}][NH_3]^2 / [NH_4^+]^2 = PP \cdot K_a^2 / K_w^2,$$

где K_a - константа кислотности для катиона аммония, K_w - ионное произведение воды.

Константа равновесия K_c равна -0,02 для Mg и $2,6 \cdot 10^{-14}$ для бериллия. Хотя в обоих случаях $K_c > 1$, при избытке катиона аммония растворение гидроксида магния происходит, а гидроксид бериллия не растворяется даже в насыщенном растворе хлорида аммония.

Гидроксиды элементов IIА – подгруппы термически неустойчивы и при нагревании разлагаются:



Гидроксиды щелочно-земельных элементов довольно агрессивны и обладают разъедающим действием. Особенно это относится к гидроксиду бария, имеющему тривиальное название «едкий барит» .

Кристаллохимические особенности оксидов металлов II группы

Число химических соединений, образующих класс простых и сложных оксидов с температурой плавления выше 2000°C , весьма ограничено. Как было сказано выше, наибольшей распространенностью и доступностью выделяются оксиды магния и кальция, которые в природе в чистом виде практически не встречаются, но наиболее просто могут быть получены путем термолиза, главным образом карбонатов. В огнеупорной промышленности широкое применение находят оксид магния (периклаз) и «грязный» доломит с высоким содержанием примесей оксидов кремния и железа, алюминаты магния и кальция, цирконат кальция. Благодаря широкому применению оксидов магния и кальция в производстве щелочей, цемента и стекла, их диаграммы фазового равновесия с другими оксидами также исследованы достаточно полно [2, 3], что в значительной мере облегчает анализ возможности их использования в производстве огнеупоров.

Несмотря на то, что MgO и CaO образуют однокристаллические структуры, их электронное строение, которым собственно и определяются все свойства, далеко не идентично. Это можно проиллюстрировать графической зависимостью некоторых, наиболее важных свойств от главного квантового числа валентных электронов (рис.1 – 6) [2-5].

Как видно из этих рисунков, группу собственно щелочно-земельных металлов составляют наиболее близкие по свойствам Ca, Sr, Ba, Ra. Соединения Be и Mg, особенно Be, должны отличаться амфотерностью. Так, широко известны бериллаты и фторбериллаты [4, 5], оксогидраты магния, магнезиды и т.п. соединения [8]. На рис.1-6 приведены зависимости свойств оксидов элементов IIА группы от главного квантового числа.

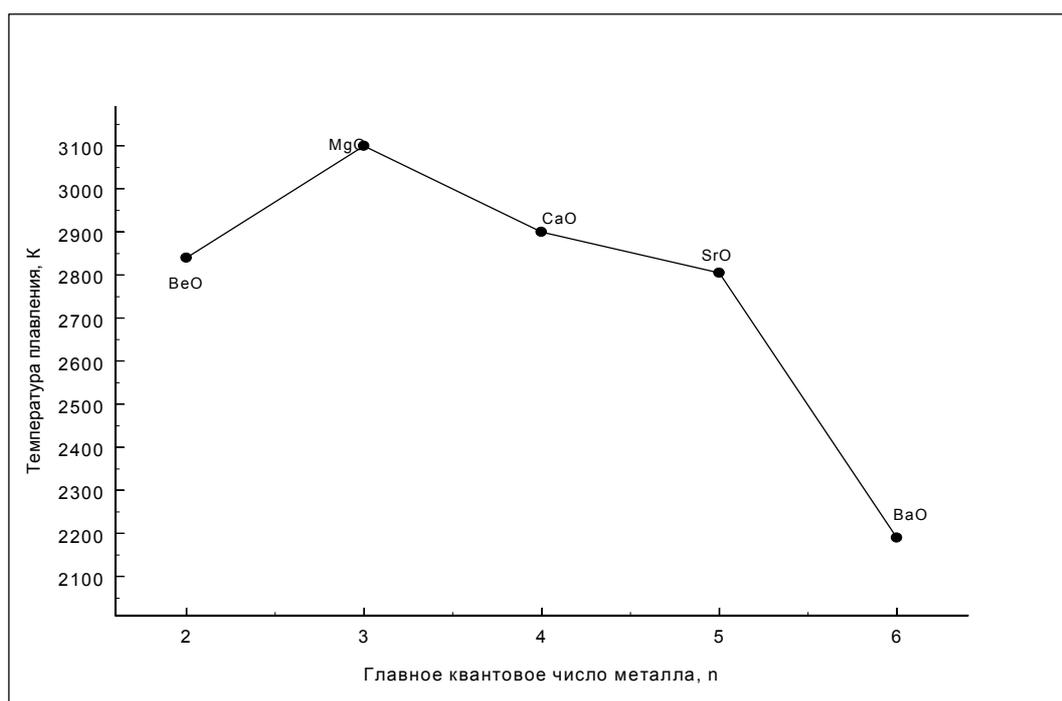


Рис.1. Зависимость температуры плавления MeO от главного квантового числа

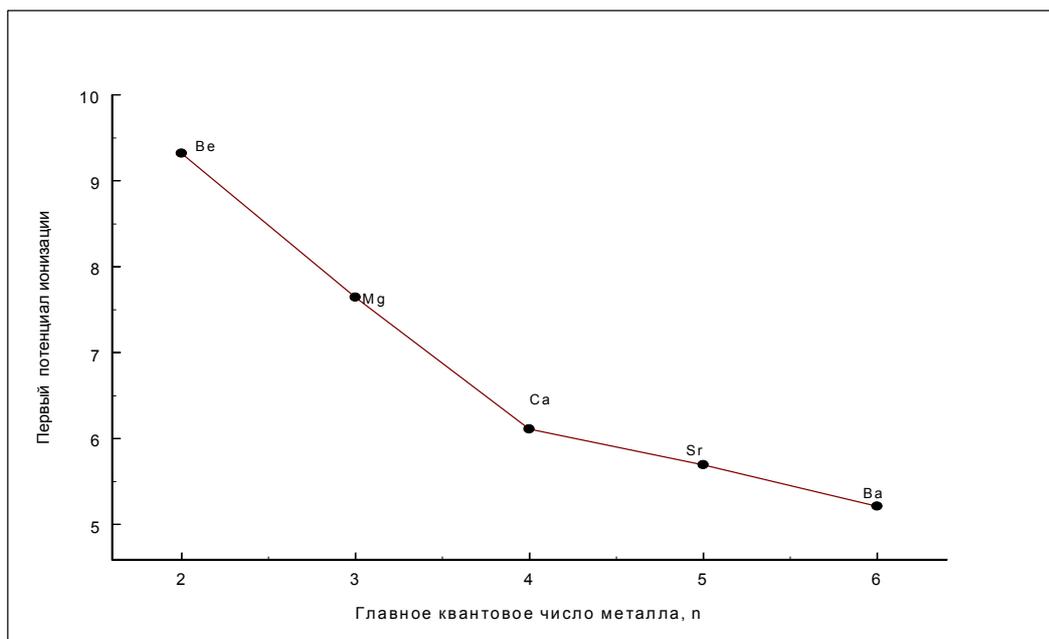


Рис.2. Зависимость первого потенциала ионизации металла от главного квантового числа

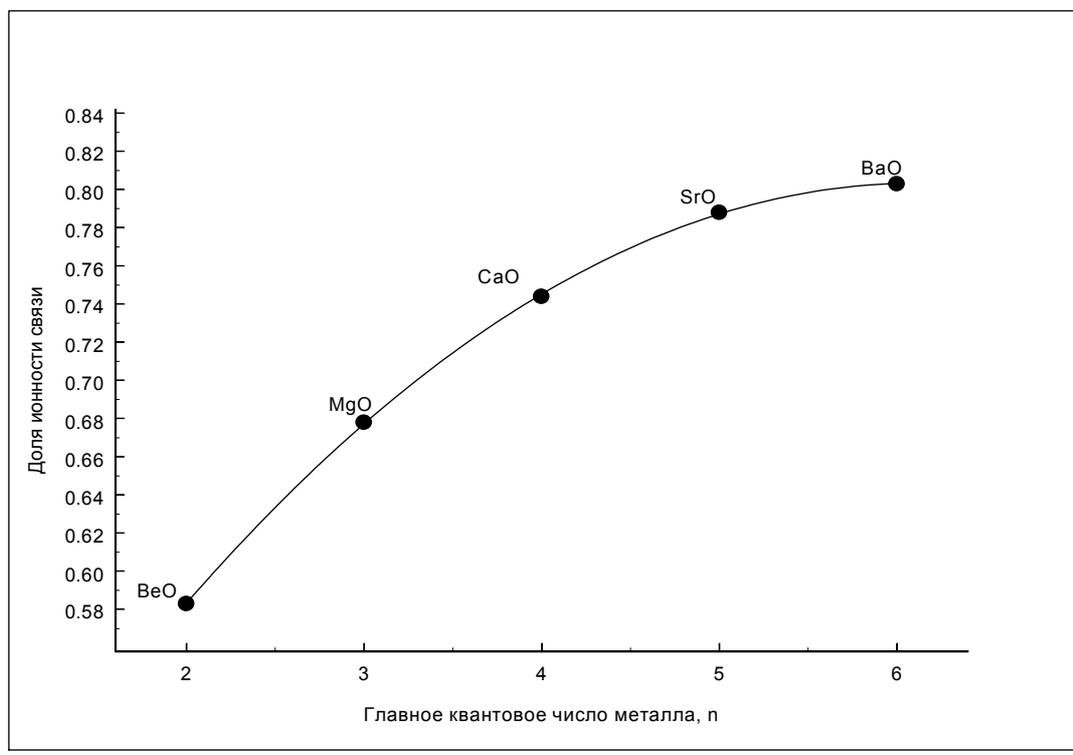


Рис.3. Зависимость доли ионности связи в соединении MeO от главного квантового числа

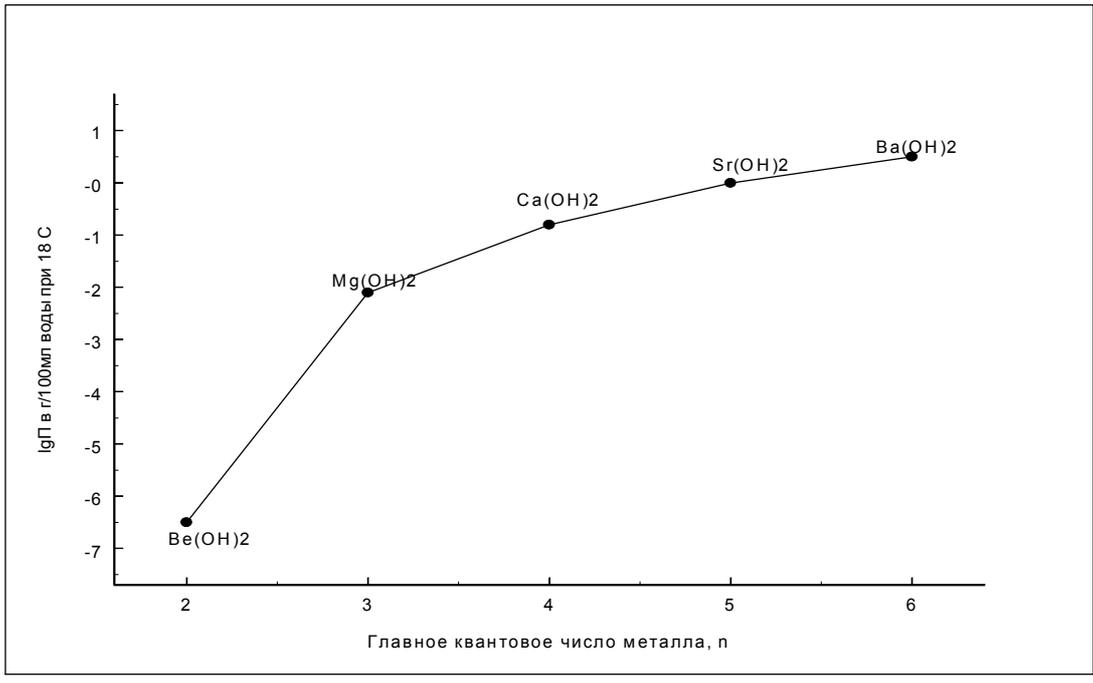


Рис.4. Зависимость растворимости $Me(OH)_2$ от главного квантового числа

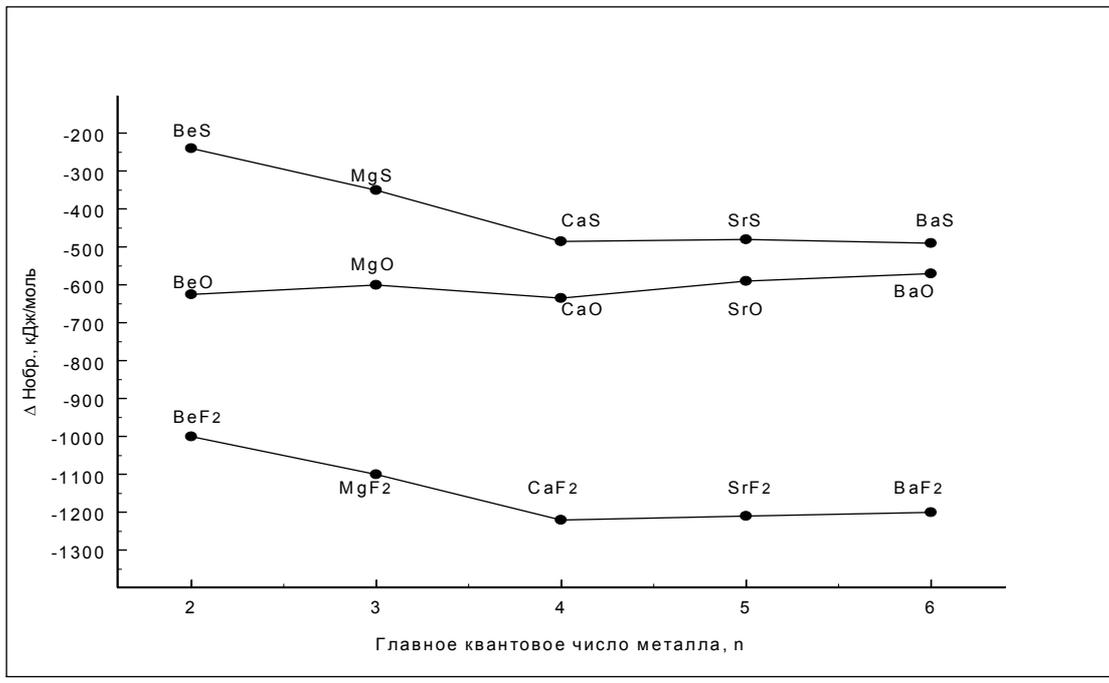


Рис.5. Зависимость сродства Me к кислороду, сере, фтору от главного квантового числа

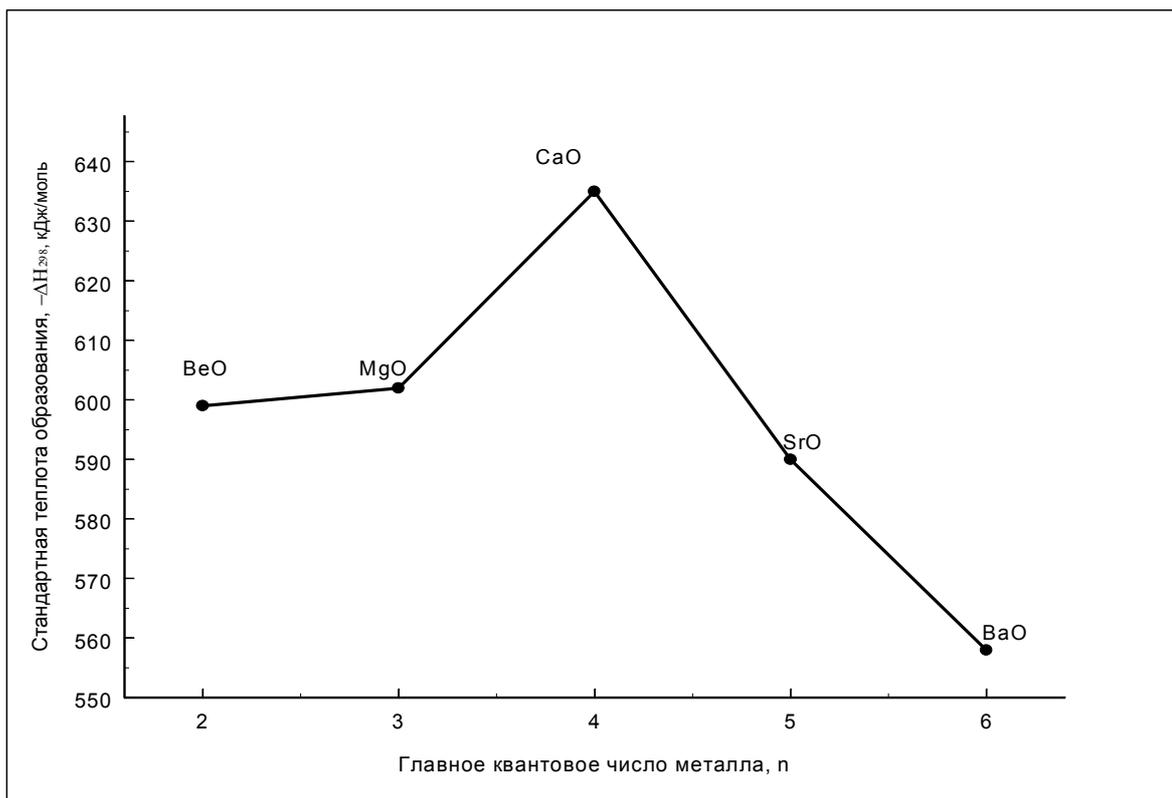
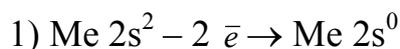


Рис.6. Зависимость стандартной теплоты образования MeO от главного квантового числа

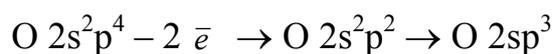
Объяснить эти явления и ход изменений свойств соединений металлов II группы можно на основе современной модели конденсированного состояния вещества [6]. Согласно этой модели, валентные электроны образуют устойчивые электронные конфигурации, в том случае, если электронный уровень заполнен либо полностью, либо наполовину. К таким конфигурациям относятся полностью заполненные квантовые состояния s^2 , s^2p^6 , d^{10} , f^{14} полностью вакантные квантовые состояния p^0 , d^0 , f^0 и наполовину заполненные квантовые состояния sp^3 , d^5 , f^7 . Причем наибольшей устойчивостью отличается химическая связь, образованная sp^3 , d^5 , f^7 – состояниями. С увеличением главного квантового числа стабильность конфигураций, образованных $s^x p^y$ -состояниями уменьшается, а d-состояниями возрастает.

Чисто ковалентная связь между атомами бериллия или магния с кислородом формируется путем передачи двух 2s электронов металла от одного (1) другому (2) по схеме:



Четыре sp^3 – орбитали атома 2 Me образуют с атомом кислорода структурный тетраэдр $[\text{MeO}_4]$, а пустая $2s^0$ -орбиталь 1 Me заполняется неподеленной парой электронов одной из sp^3 -орбиталей атома кислорода. Тетраэдры $[\text{MeO}_4]^{4-}$ соединяются друг с другом через атомы кислорода.

Наложение 2s- и 2p-зон у бериллия определяет сильную акцепторную способность (получение чистого бериллия, как известно, сопряжено с очень большими трудностями). По этой причине формирование ковалентной связи Be-O и в меньшей мере Mg-O может происходить по донорно-акцепторному механизму. Донор - атом кислорода, акцептор – атом Me:



В ходе таких электронных переходов образуются наиболее стабильные наполовину заполненные sp^3 -состояния, доля которых в BeO выше, чем в MgO. В результате BeO и MgO должны образовывать структуры вюрцитного типа, в которых атомы металла находятся в тетраэдрическом окружении атомов кислорода, а атомы кислорода – в тетраэдрическом окружении атомов металла.

Резонанс (суперпозиция) ионного и ковалентного типа связей приводит, в частности, к полиморфизму BeO [4, 7, 8]. В MgO достаточно увеличена роль ионной составляющей при значительной доле ковалентной (рис.3). Именно поэтому MgO отличается наибольшей температурой плавления среди оксидов металлов II группы (рис.1).

Приведенные выше схемы электронного строения с образованием ковалентной связи оказываются неприемлемыми для Ca, у которого 4s-зона отделена от 3p-зоны 3d-зоной. Поэтому и доля ковалентной связи у CaO существенно ниже, чем у MgO, но может, в принципе, формироваться путем

вовлечения в химическую связь d-зоны с образованием d^3s гибридных орбиталей. Однако роль и стабильность их меньше, чем sp^3 -орбиталей. Поэтому у CaO температура плавления ниже, чем у MgO (рис.1).

Ионная составляющая химической связи формируется путем передачи от атома Me к атому кислорода двух внешних s-электронов с образованием соответственно Me^{2+} и O^{2-} .

В дальнейшем, при переходе к SrO, BaO, RaO химическая связь приближается к чисто ионному типу. Она в этом ряду ослабляется, так как с увеличением главного квантового числа доля стабильных d^{10} -конфигураций, не принимающих участия в создании химической связи, возрастает, а доля $s^x p^y$ -конфигураций уменьшается, в результате чего межатомное расстояние в этих оксидах увеличивается. Это влечет за собой монотонное понижение температуры плавления и других свойств, характеризующих прочность химической связи (рис.1 – 6), которая уменьшается. На рис.7 и 8 показаны фрагменты кристаллической структуры оксида бериллия и оксида кальция, как это принято в классической кристаллографии.

Для сравнения можно отметить, что аналогичные приведенному выше электронные переходы характерны для электронного строения $\alpha-Al_2O_3$, в котором атом алюминия за счет суперпозиции $3s^2$ и $3sp^3$ -состояний оказывается шестивалентным. Октаэдры $[AlO_6]^{3-}$ соединены друг с другом общей гранью. В BeO и MgO тетраэдры $[BeO_4]^{4-}$ или $[MgO_4]^{4-}$ имеют общее ребро (рис.9). На рис. 10 показано взаимное расположение группы CO_3^{2-} , Ca и Mg в доломите.

Изменение свойств оксидов металлов II группы под влиянием изменения ионной и ковалентной составляющих отражает изменение их электронного строения с увеличением главного квантового числа валентных электронов (табл.1).

Из этого следует, что при близких температурах плавления MgO и CaO последний должен показывать свойства сильного основания, т.е. проявлять высокую химическую активность к большинству химических соединений,

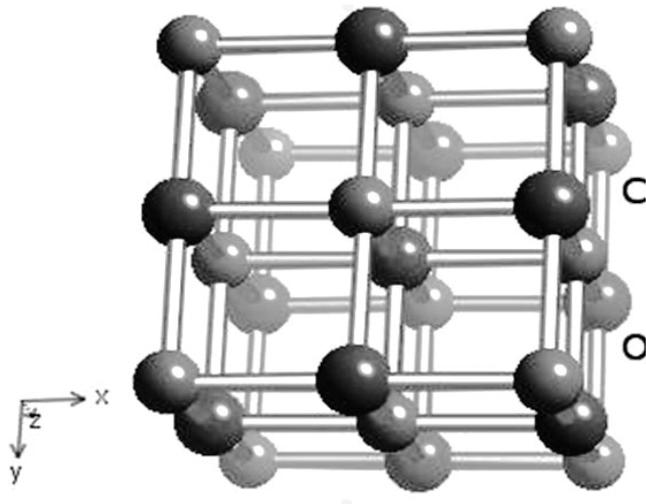


Рис.7. Фрагмент структуры CaO типа NaCl (у MgO, SrO, BaO – аналогично).

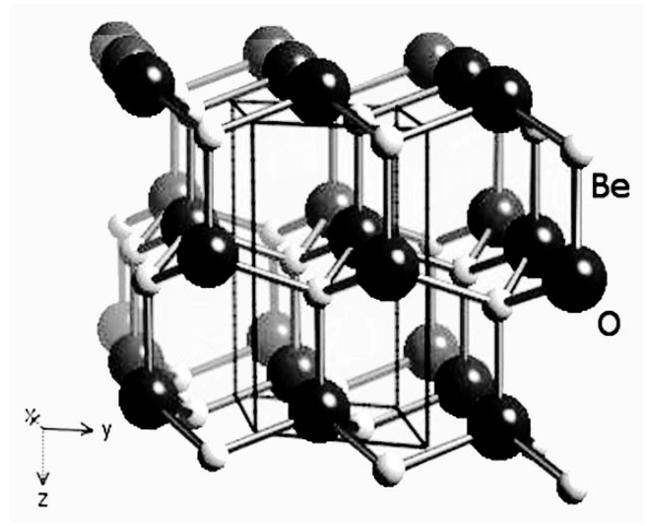


Рис.8. Фрагмент структуры BeO (структура типа вюрцита).

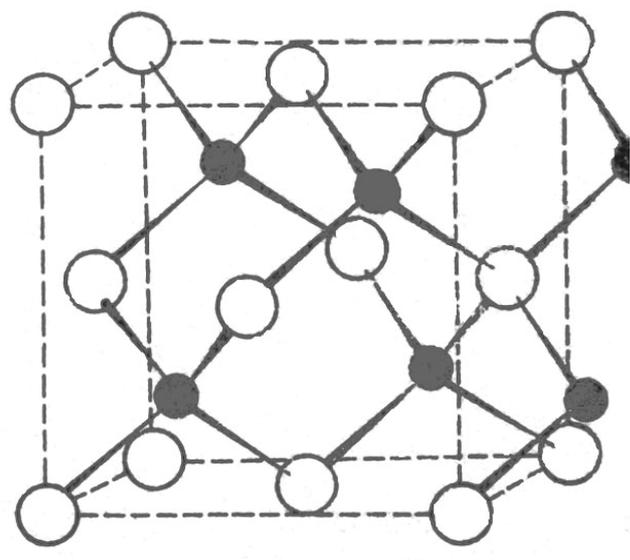


Рис.9. Фрагмент структуры BeO или MgO (структура цинковой обманки)

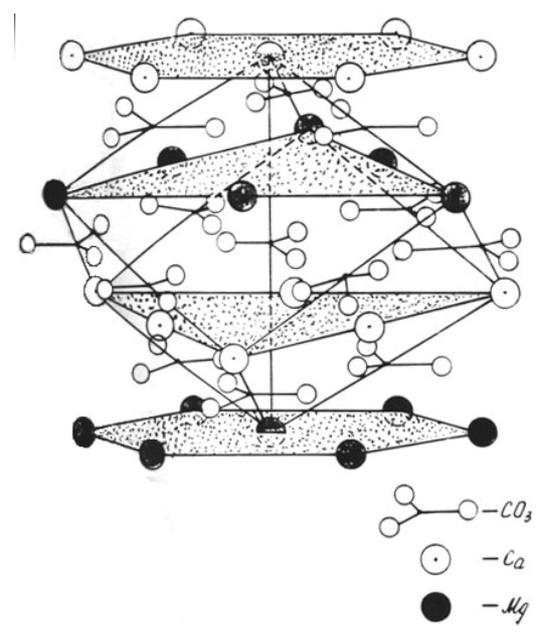


Рис.10. Фрагмент структуры доломита

образуя с ними соли. Об этом свидетельствуют диаграммы фазовых равновесий CaO [2], где оксид кальция с большинством оксидов ведет себя как сильное основание, образуя по несколько легкоплавких солей. В отличие от CaO, MgO образует больше тугоплавких соединений, например форстерит (Mg_2SiO_4), шпинель и т.п.

Сравнительная характеристика свойств оксидов металлов II группы

Таблица 5

Свойство	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
1	2	3	4	5	6
Молекулярная масса, кг/кмоль	25,012	40,311	56,078	103,619	153,339
Содержание кислорода, мас. %	63,97	39,68	28,83	15,44	10,43
Сингония	Гексагональная (α) Тетраэдрическая (β)	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая
Тип структуры	ZnS(α) TiO ₂ (β)(>2350K)[11]	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
Энергия кристаллической решетки, кДж/моль	4521,7 [4]	3935,6 [4]	3571,3 [4]	3257,33 [4]	3081,485 [4]
Доля ионной связи (расчет по С.С. Бацанову)	0,59	0,63	0,76	0,79	0,80
Температура плавления, К	2840±12 [8]	3100±20 [8]	2900±10 [8]	2805±15[8]	2190 [4] возгоняется
Плотность, кг/м ³	3020 [8]	3400 [8]	3280 [8]	4700 [8]	5720 [4]
КТР, $\alpha \cdot 10^6$ (среднее в интервале 298-2273 К)	10,9 [8] 5,4 [7]	15,5 [8] 11,7 [7], 13,4 [8]	14,49 [8]	13,3 [8]	Н.д.
Ионный радиус по Полингу, нм	0,032 [4]	0,065 [4]	0,098 [4]	0,113 [4]	0,135 [4]
Характеристическая температура Θ , К	830 [8]	939 [8] 630 [4]	635,6 [8]	441,4 [8]	Н.д.
Энтальпия образования ΔH_{298}^0 , кДж/моль	-559,131 [4]	-602,229 [4]	-635,514 [4]	-590,757 [4]	-553,076 [4]
Энтропия образования ΔS_{298}^0 , Дж/(моль·град)	14,109 [4]	26,921 [4]	39,775 [4]	54,428 [4]	70,338 [4]

Окончание табл. 5

1	2	3	4	5	6
Теплопроводность λ , Вт/(м·К) при 373 К для беспор. керамики	219,807 [4]	36,006 [4]	15,240 [4]	40 [4]	6 [4]
Модуль нормальной упругости при 298 К, беспористой керамики E , ГПа	356,97 [4]	295,19 [4]	181 [4]	н.д.	н.д.
Модуль сдвига при 298 К, G , ГПа	100,03 [4]	130 [4]	74 [9]	н.д.	н.д.
Коэффициент Пуассона μ	0,38 [6]	0,36 [6]	0,22 [6]	н.д.	н.д.
Параметр Грюнейзена, 298 К	н.д.	1,55 [17]	н.д.	н.д.	н.д.
Прочность при сжатии беспористого вещества при 293 К, МПа (микрорист.)	782,04 [6]	137,2 [11]	н.д.	н.д.	н.д.
Прочность при изгибе беспористого вещества при 293 К, МПа	178,36 [6]	89,18 [6]	н.д.	н.д.	н.д.
Прочность при растяжении беспористого вещества при 293 К, МПа	144,55 [6]	96,0 [6]	н.д.	н.д.	н.д.
Коэффициент трещиностойкости K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	3,2-4,0 [8]	1,0-1,9 [8]	н.д.	н.д.	н.д.
Термостойкость, 1500÷298 К, воздух, теплосмен	25-30 [10]	1-3 [8]	н.д.	н.д.	н.д.
Твердость по Моосу	9 [10]	5,5 [10]	4,5 [10]	3,5 [10]	3,3 [10]
Энергия активации ползучести, кДж/моль	238 [10]	250-270 [10]	270 – поликр. [10]	н.д.	н.д.

Ионным кристаллам типа NaCl присущ центральный характер сил сцепления [8], в отличие от оксидов металлов II группы (CaO, MgO, SrO, см. табл.1). Это свидетельствует о не чисто ионном взаимодействии, а о значительном вкладе ковалентной составляющей.

В то же время, высокое сродство к кислороду (рис.5), величина теплоты образования (табл.1) и данные таблицы 2, показывающие оценку устойчивости систем металл-огнеупор, позволяют сделать вывод о том, что CaO должен быть наиболее устойчив к расплавленным металлам (таб. 6).

Таблица 6

Сравнительная устойчивость систем Me-O по разности теплот образования

Огнеупор	Теплота образования, кДж		Отношение разности теплот образования на 1 моль кислорода огнеупора и металла к теплоте образования огнеупора, %								
	на 1 моль вещ-ва	на 1 моль кислорода	Fe	Cu	Pb	Cr	Mn	Ti	Zr	U	Th
CaO	635,2	635,2	57,5	76,9	65,5	41,3	38,6	28,2	14,9	15,4	-8,8
MgO	610,5	610,5	55,8	75,4	64,1	38,9	36,1	25,2	11,0	12,0	-13,2
BeO	565,2	565,2	52,1	74,4	61,2	34,1	31,0	19,3	4,6	4,6	-2,2
Al ₂ O ₃	1687,4	562,3	52,2	73,9	60,9	33,6	30,5	18,9	4,0	4,2	-3,4
SiO ₂	870,9	435,4	37,9	66,4	50,6	14,4	10,5	-4,8	-19,0	23,4	-58,6
ZrO ₂	1080,7	540,3	50,0	73,0	59,3	31,0	27,8	15,5	0	5,8	-7,8

Именно эти свойства оксида кальция создают предпосылки для применения его в качестве высокоэффективного огнеупора.

Основные физико-химические характеристики CaO

Основные физико-химические свойства CaO и его аналогов приведены в табл. 1.

Сравнивая величины микротвердости оксидов металлов II группы, можно отметить, что микротвердость CaO существенно ниже MgO и тем более BeO. Следовательно, CaO должен быть более «пластичным», иметь большую подвижность структуры и, соответственно, лучше спекаться при высоких температурах. При этом спекающие добавки должны выбираться с осторожностью, так как даже в небольших количествах могут существенно снизить огнеупорность и температуру деформации под нагрузкой. Меньшая плотность CaO по сравнению с MgO (почти на 6,5%) позволяет на эту же величину снизить массу огнеупорной конструкции.

Оксид кальция – изолятор, который приобретает при высоких температурах ионную проводимость. CaO при высоких температурах способен к насыщению кислородом в кислородсодержащей атмосфере, или к потере кислорода – в вакууме. В зависимости от состава и температуры среды может возникать нестехиометрия по кислороду и значительная электронная проводимость. Наибольшая доля ионной проводимости соответствует интервалу 1050-1100°C, при 1200°C минимум электропроводности соответствует парциальному давлению кислорода $5,6 \cdot 10^{-4}$ ат. В переносе участвуют катионы и анионы.

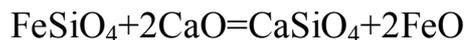
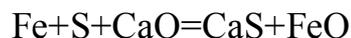
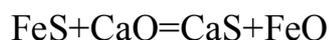
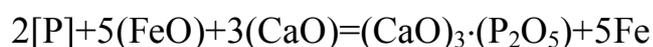
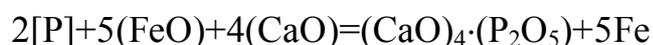
Основной характер оксида кальция обуславливает его высокую химическую активность. При высоких температурах оксид кальция легко реагирует с амфотерными и кислыми оксидами, образуя легкоплавкие соединения и эвтектики. Так, температуры ликвидуса составляют около 1400°C в двойных системах CaO с SiO₂, Al₂O₃, около 1200°C в двойной системе CaO-Fe₂O₃, ниже 1200°C в тройной системе CaO-Al₂O₃-SiO₂.

Температуры интенсивного взаимодействия с молибденом и вольфрамом составляют около 1900-1950°C, с танталом и ниобием – около 1750°C. В среде инертного газа (аргона) эти температуры несколько повышаются. Однако CaO проявляет высокую стойкость к расплавам Th, Pt,

Pd, Yb, La, Ce, U, Pu, Ti. Очень высока стойкость оксида кальция к расплавленным сталям различных марок, особенно высоколегированным, золоту. Есть сведения о высокой стойкости CaO к расплавленному литию и его парам.

При температурах ниже температуры дегидратации портландита (~560°C) и декарбонизации CaCO₃ (~900°C) CaO интенсивно поглощает водяные пары и CO₂ из воздуха. Вначале образуется двойной кристаллогидрат кальция (CaO·2H₂O), затем гидроксид кальция (Ca(OH)₂), а затем его карбонат (CaCO₃) [1, 3]. Ни высокотемпературный обжиг, ни плавление, ни плазменная обработка не устраняют гидратацию вообще, однако, способны снизить её скорость.

Большой интерес для описания закономерностей гидроксидирования известковых клинкеров на керамической связке (с добавкой диоксида титана). Интерес представляют сведения о взаимодействии оксида кальция с веществами, присутствующими в расплавленной стали (при температурах 1600-1750°C):



Таким образом, в случае применения CaO в качестве огнеупора его интенсивное взаимодействие с примесями, находящимися в металле, должно способствовать их удалению в шлак.

По многим физико-химическим показателям MgO есть данные (см. табл.1), в то время как большинство свойств CaO не исследованы.

На рис. 11 приведена диаграмма фазового равновесия системы MgO-CaO [2], которая имеет важное значение для рассмотрения технологии известковых и известково-периклазовых огнеупоров.

Наиболее современной и подробной представляется эта система по Домену (рис.11). Эвтектика имеет состав 67 мас.% CaO и 33 мас.% MgO и плавится при 2370°C. Твердые растворы образуются как со стороны CaO, так и со стороны MgO. Предельная концентрация MgO в CaO т.р. (т. р. - твердый раствор) при эвтектической температуре составляет 17 мас.%, а предельная концентрация CaO в MgO т.р. при этой же температуре составляет 7,8 мас.%. Область твердых растворов резко сужается с понижением температуры, и ниже 1600°C растворимость становится незначительной.

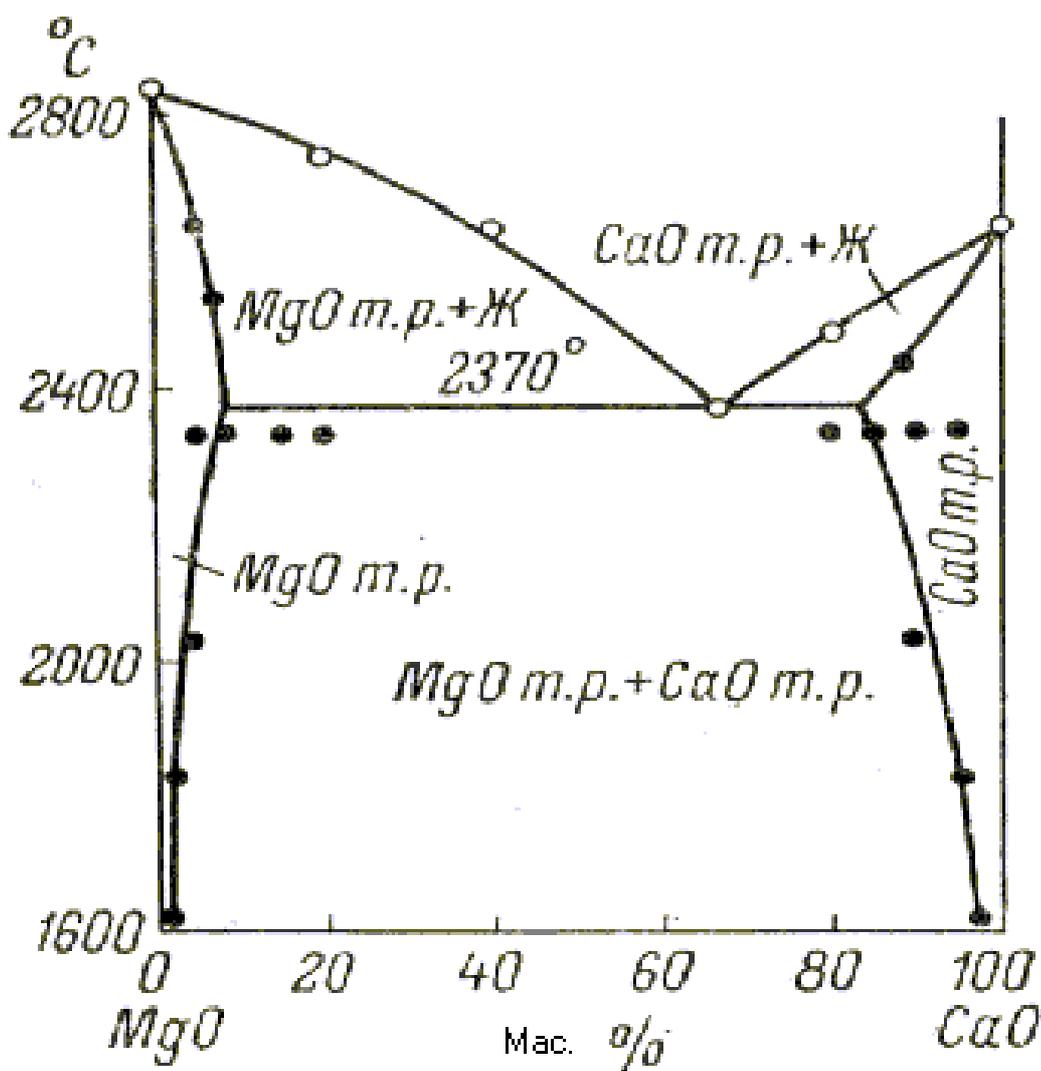


Рис.11. Диаграмма фазового равновесия в системе MgO-CaO

В табл.7 приведены некоторые основные, известные ранее сравнительные термомеханические характеристики огнеупоров из системы MgO-CaO.

Таблица 7

Сравнительные характеристики огнеупорных изделий системы
MgO-CaO

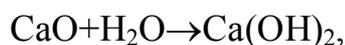
Свойство	Огнеупор на основе		
	MgO	CaO	MgO-CaO из доломита
Содержание основного компонента, не менее, мас. %	94	96	59
Значение открытой пористости (для плотного изделия), %	<20	<10	17
Огнеупорность, °С	>2000	>2000	>2000
Предел прочности при сжатии, МПа	>40	80	70
Температура начала деформации под нагрузкой $T_{0,6}$ °С	>1650	>1650	>1650

Таким образом, из данных табл. 3 видно, что основные огнеупоры на основе оксида кальция не должны уступать, а по целому ряду характеристик даже превосходить огнеупоры на основе оксида магния.

В дальнейшем будут рассмотрены технологии производства каждого типа огнеупорных материалов.

Особенности технологии основных огнеупоров

Основной особенностью известьсодержащих материалов, создающей значительные затруднения при их производстве и применении в промышленном масштабе, является низкая устойчивость к гидратации, точнее к гидроксигированию. В результате контакта свободной извести с водой или водяными парами (которые в значительном количестве содержатся в воздухе и в атмосфере пламенных печей) при температурах до 460°С протекает химическая реакция:



которая сопровождается увеличением объема материала почти в 1,5-1,7 раза и его последующим разрушением. Это обстоятельство должно быть принято во внимание при разработке условий конкретных технологических решений на этапах получения, хранения, транспортировки и применения изделий.

Другой особенностью технологии, как правило, является ее многостадийность, что связано с необходимостью перевода сырьевых материалов, представляющих собой карбонаты или гидраты в оксиды путем обжига или электроплавки. В результате такой операции получают продукт, называемый клинкером. Он служит исходным материалом для изготовления обожженных или безобжиговых изделий. В первом случае из шихты необходимого зернового состава проводили формование полуфабриката на безводной связке, а затем его высокотемпературный обжиг. Во втором случае аналогичного состава шихту смешивают с органической связкой (пек или смола), формуют изделия, а затем термообрабатывают их паром при 300-400°C. Кроме того, клинкер используется в технологии неформованных огнеупоров для приготовления бетонов, торкрет-масс, обмазок, набивных масс и т.д. Во всех случаях многостадийность производства является причиной увеличенной стоимости получаемого продукта, которая должна окупаться его повышенной стойкостью в службе.

Необходимо особо отметить, что фактически специализированные производства известьсодержащих огнеупоров отсутствуют. При изготовлении опытных партий таких материалов то или иное предприятие обычно использует схемы и оборудование доломитовых и магнезиально-доломитовых производств с соответствующим уточнением технологических режимов отдельных переделов.

Сырьевая база и потребление

Кальций, главным образом в составе сульфатов и карбонатов (CaSO_4 , CaCO_3), является наиболее распространенным в природе по сравнению с другими металлами второй группы; далее по распространенности следует магний. Более или менее доступные источники сырья для получения высококачественных (чистых) огнеупоров из MgO (периклаза) неуклонно

исчерпываются. Это создает необходимость либо включать в эксплуатацию обогащение, либо работать на все более «грязном» сырье, что ухудшает конечные свойства не только огнеупора, но и вырабатываемого с его использованием металла. В то же время, запасы природно-чистых мелов, известняков и доломитов в России очень велики (табл.8).

Таблица 8

Запасы сырья (тыс. т) для огнеупоров CaO-MgO
(данные Гос. баланса на 1990г.)

Полезное ископаемое	Количество месторождений	A+B+C ₁	C ₂
Доломит CaCO₃· MgCO₃	30	2420000	380000
Главнейшие месторождения доломита			
Данковское	1	750000	5500
Лисьегорское	1	136000	1120
Саткинское	1	335000	11400
Большая Гора	1	106000	545
Магнезит MgCO₃	12	542000	1717000
Главнейшие месторождения магнезита			
Саткинское	1	197000	22500
Тальское	1	70000	24000
Савинское	1	275000	1700000
Дунит MgCO₃·2H₂O	2	100000	52000
Брусит	1	3514	1220
Известняк	57	6620000	1600000
Мел	н\д	8000000	10000000
Главнейшие месторождения мела			
Шебекинское (Белгород)	1	1500000	н\д
Латненское	1	1000000	н\д

В табл. 8: А – наиболее разведанная и изученная часть месторождения, В – проведена детальная разведка, С₁ – предварительно разведанная часть, С₂ – приблизительно разведанная часть месторождения.

Ярким и показательным примером богатства России мелами может служить Курская магнитная аномалия (КМА), где общие запасы мела

превышают 2,9 млрд. тонн. В табл. 9 для примера приведены данные химического состава мелов только Белгородской области; практически все мела отличаются очень высокой чистотой.

Таблица 9

Химический состав мелов Белгородской области
(по данным В.К. Татарина и М.С. Шиманской – БелгТАСМ)

Месторождение	Категория	Содержание в мас. %		
		CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃
Логовское (Нижнее)	2 – 1	97,5 – 99,2	0,02 – 1,00	0,20 – 0,30
Логовское	2 – 1	96,9 – 99,7	0,01 – 0,02	0,44 – 0,86
Шебекинское	2 – 1	95,7 – 99,8	0,31 – 4,12	0,09 – 0,71
Петропавловское	2 – 1	95,1 – 99,3	0,60 – 3,44	0,06 – 1,98
Засосновская	2 – 1	96,3 – 97,7	0,34 – 0,58	0,18 – 0,54
Логовское (Верхнее)	2	96,0 – 97,0	1,40 – 2,50	0,40 – 0,60
Валуйское	2	96,1 – 97,7	3,20 – 3,54	0,70 – 0,84
Волоконовское	3 – 1	93,7 – 98,7	2,24 – 5,36	0,47 – 1,90
Белгородское (полигон)	2	94,0 – 95,7	3,90 – 4,02	0,95 – 1,00
Белгородское	4 - 12	97,3 – 99,4	0,64 – 2,92	0,10 – 1,42

Известково - периклазовые (с применением доломитов) огнеупоры продолжают оставаться в числе наиболее распространенных в металлургии и цементной промышленности стран Запада [11-13].

Известково - периклазовый кирпич являлся до последнего времени преобладающим огнеупором в рабочей футеровке сталеразливочных ковшей: доля его в футеровке стен составляла 33%, днища – 44%; наблюдается значительный рост его доли. Из 19 опрошенных в 1989-1990 гг. металлургических предприятий Западной Европы на 16 использовали кирпич из доломита (как на углеродной связке, так и прямосвязанный) [14].

Огнеупорные компании Западной Европы и США, как правило, используют природный доломит в чистом виде, получая его от добывающих компаний в виде высокообожженного (при 1800-1980°C) клинкера. Производители огнеупоров Японии изготавливают известково-

периклазовые огнеупоры из синтетических клинкеров, в том числе плавленных, применяя как композиции на основе природных магнезитов и доломитов, так и комбинируя в требуемых соотношениях химически чистые оксиды магния и кальция.

Мировое производство высокообожженного известково-периклазового клинкера из природного сырья составляет 1,5 млн.т/год; крупнейшими его поставщиками являются фирмы Западной Европы и США [15]. В Западной Европе доломит добывают и обрабатывают в Англии, Бельгии, Германии, Испании, Италии.

Наряду с вышеизложенной информацией, касающейся производства и потребления известково - периклазовых огнеупоров, существует мировая тенденция постоянного интереса к известковым огнеупорам, что вызвано главным образом громадными мировыми запасами сырья – CaCO_3 при одновременном сокращении мировых запасов магнезитов.

Получение клинкера спеканием и плавлением

Основные требования, предъявляемые к качеству спеченного известкового и известково-периклазового клинкера (т.е. полуфабриката), используемого для изготовления высокостойких огнеупоров – максимально приближенная к теоретической плотность и минимальное содержание примесей; однако в большинстве работ CaO спекают с добавками. В табл. 3 приведены составы и температурные режимы обжига огнеупорных масс на основе оксида кальция.

По литературным данным известно, что с увеличением количества добавки керамика уплотняется, также увеличивается стойкость такой керамики к шлакам.

В табл. 10 приведены данные по технологии производства огнеупорных клинкеров на основе карбоната кальция.

Технологии производства клинкеров на основе карбоната кальция

Получение известково-хромитовых огнеупоров путем добавки к известняку Cr_2O_3 и хромсодержащего шлама в количестве 3-15 и 5-30 мас.% соответственно. Оптимальная добавка 15 мас.% шлама.	Обжиг образцов проводили при 1300-1500°C с выдержкой 2 часа
Спекания оксида кальция в изотермических условиях	Спеканию при 1100°C подвергали предварительно прокаленные (при 700°C) порошки CaO
Масса на основе извести с повышенной гидратационной устойчивостью содержащая кроме CaO оксид хрома и бентонитовую глину	
Получение известково-хромитового клинкера, для синтеза которого может быть использована смесь CaO, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , синтезированного оксихромита кальция, Cr_2O_3 и концентрат хромовых руд.	Смесь подвергают помолу и обжигают при 1200-1600°C. Из полученного клинкера изготавливают формованные изделия и неформованные массы.
Известково-периклазового клинкер с добавкой к доломитовому порошку 3-4% известкового молока (Ca(OH) ₂).	Полученную смесь обжигают при 1800-1900°C до высокоплотного состояния
Состав CaO-клинкера, который содержит >98,0 мас.% CaO. Средняя плотность 3,16 г/см ³ и размер кристаллов > 40 мкм.	Такой клинкер получают путем двустадийного обжига сначала при 1250-1450°C и потом, после брикетирования - при 1700°C.
Спекание CaO с добавкой оксида кобальта, данная добавка образует с оксидом кальция неравновесную жидкую фазу.	Спекание в интервале температур 1600-1700°C
Присутствие четырехкальциевого ферроалюмината, а на тот же процесс в восстановительной среде влияет оксид железа.	Опыты проводились в интервале температур от 900 до 1900°C.

Спекание мелов и известняков

Таблица 11

№	Содержание CaCO ₃ , % + добавки	Начальный размер кристаллов, мкм	Температура обжига, °С	Конечный размер кристаллов мкм	Плотность после обжига, кг/м ³	Пористость, %
1	98,3	-	1500	8-9	2960	8
2	98,3+1% CaF ₂	5-7	1500	15-20	3280	1
3	98	-	1600	-	2750	11
4	98+1-2% TiN	-	1700	-	3270	1
5	>98	-	1)1250 2)1700	>40	>3160	2
6	>96	-	>1600	-	>3200	2
7	>98	-	1550	-	2660	12

Из табл.11 ясно видно, что без введения спекающих добавок или применения двустадийного обжига получить высокоплотный оксид кальция методом спекания CaCO₃ при температурах ниже 1700°С до сих пор никому не удалось.

В табл. 12 иллюстрируются два главных вывода: чем чище исходный доломит, тем труднее он спекается и что увеличение температуры обжига доломита не всегда приводит к увеличению плотности. Второй факт вызван по видимому сильным испарением оксида магния при высоких температурах. Также видно, что вопросу роста зерен оксидов кальция и магния при их совместном присутствии уделено недостаточное внимание.

Режимы спекания доломитов

№ п/п	Содержание $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, % (+добавки сверх 100%)	Начальный размер кристаллов, мкм	Температура обжига, °С	Конечный размер кристаллов мкм	Плотность после обжига, кг/м ³	Пористость, %
1	97,6	8	1600 1750	- -	2550 3040	22 11
2	96,3	7	1600 1750	- -	2660 3080	18 11
3	98,0	5	1600 1750	- -	1720 2650	29 18
4	96,8	-	1600 1750	- -	2080 3100	26 11
5	98,39	6	1400 1500 1600	10 14 19	2900 3150 3220	12 9 8
6	97,30	5	1750	10	3240	8
7	99,35 с 1% CaF_2	3,3-4,5 (CaO) 3,3-4,5 (CaO)	1500 1500	4,5-5(CaO) 8-10(CaO)	2960 3110	13 11
8	99,64+1% Fe_2O_3	-	1450	-	3250	9
9	99,0+0,5 Fe_2O_3	1,5	1650 2 часа	3,8-MgO 4,7-CaO	3400	3
10	99,0+0,5 CeO_2	1,5	1650 2 часа	3,0-MgO 6,0-CaO	3400	3
11	99,0+0,5 TiO_2	1,5	1650 2 часа	3,5-MgO 5,0-CaO	3360	3
12	98,14	0,7-2	1900 4 часа	3-10	3200	6

В таблице 13 приведена сравнительная характеристика производимых огнеупорных материалов на основе доломитов разных месторождений.

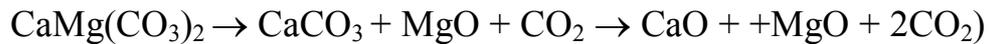
Характеристика огнеупорных материалов на основе доломитов разных месторождений

Состав материала	Основные технологические операции и свойства огнеупорного материала
1	2
Клинкера из доломита [16]	Рассмотрено влияние атмосферы в печном агрегате на плотность клинкера после обжига. Отмечается, что при обжиге в восстановительной атмосфере кажущаяся плотность клинкера из доломита меньше, чем при той же температуре, но в окислительной атмосфере.
Высокоплотного брикета из Лисьегорского доломита получают при температурах не превышающих 1500°С. Использовали порошок из шаровой мельницы, содержащий не более 20% фракции 0,6 мм. При помоле в шихту вводили 1 мас.% Fe ₂ O ₃ и 0,5 мол.% специальной добавки [17].	Шихта увлажняется до 10% влажности и брикетируется. Шихта содержала 55 % СаО. Обжиг проводили при 1450°С с выдержкой 2 часа. Плотность брикета после обжига составила 3,29 г/см ³ . В течение 6 месяцев после обжига у брикета, хранящегося в атмосфере цеха, гидратация не наблюдается.
В США разработан способ обжига трудноспекающихся доломитов в куске, предусматривающий добавку к сырью 10% мелкозернистых гидроксидов кальция и магния в соотношении 1:1 [18].	Этот способ позволяет без применения компонентов с низкой температурой плавления получить уже при температурах 1400-1500°С порошок с плотностью ~ 3,10 г/см ³ , а при 1600°С – 3,21 г/см ³ для Вашингтонского доломита и 3,37 г/см ³ для

	<p>Пенсильванского доломита. Указанный эффект достигается за счет заполнения межзеренных пор доломита, активным к спеканию тонкодисперсным материалом. Кроме того, гидроксиды кальция и магния модифицируют микроструктуру спеченного клинкера из доломита, способствуя снижению пористости и росту зерен.</p>
<p>Фирма «Dolomitwerke GmbH» разработала и применяет технологию получения плотнospеченного клинкера из чистого природного доломита</p>	<p>Обжиг клинкера в виде брикета, изготавливается как из одного доломита, так и из смеси его в заданном соотношении с магнезитом или известняком. В качестве добавки предусматривается введение гидроксидов кальция и магния, а также пыли, уловленной электрофильтрами.</p>
<p>Согласно [19], для изготовления плотнospеченного клинкера из труднospекающегося доломита первоначально производится совместный тонкий помол сырья фракции меньше 6 мм и уловленной в электрофильтрах пыли после печей, взятых в соотношении 70:30.</p>	<p>Из полученной смеси на прессе, производительностью 10 т/час, изготавливают брикеты миндалевидной формы объемом по 10 см³, которые загружают на колосниковую решетку подогревателя типа «Леполь», установленную перед вращающейся печью. На решетке материал декарбонизируется при температуре 1200°С и упрочняется до такой степени, что не разрушается при последующем обжиге во вращающейся печи. Температура обжига составляет 2000°С. Средняя</p>

	<p>плотность такого клинкера - $3,24 \text{ г/см}^3$. Одним из важнейших преимуществ этого способа является решение проблемы отходов, в частности - отходов пылеуноса, что теснейшим образом связано с проблемой экологической безопасности производства.</p>
<p>Рекомендуемая польскими специалистами [20] технология получения плотноспеченного порошка из доломитов с низким содержанием примесей, используемых в огнеупорном производстве, предусматривает двустадийный обжиг сырья.</p>	<p>Полученный на первой его стадии при сравнительно низкой температуре декарбонизированный материал измельчают и брикетируют. Брикетты на второй стадии технологии подвергают высокотемпературному обжигу.</p>
<p>Периклазо-известковый порошок, обогащенный 30-70% магнезита</p>	<p>На фирме «Dolomitwerke» периклазоизвестковый клинкер получают обжигом во вращающейся печи при температуре 1900°C брикета, изготовленного из тонкомолотой (92,5% фракции меньше 90 мкм) смеси 48% немецкого сырого доломита, 40% канадского крупнокристаллического магнезита и 12% полубоженного доломита.</p>

Активированное спекание путем двухстадийного обжига [21] хотя и приводит к получению высокоплотного клинкера при сравнительно низких температурах (рис. 12 и 13), однако не решает (а наоборот, усугубляет) другую немаловажную трудность технологии – необходимость сведения к минимуму контакта человека и окружающей среды с порошком и пылью CaO и Ca(OH)₂. Это связано с тем, что после первой стадии обжига



и гидратации необходим этап брикетирования CaO и Ca(OH)₂ перед вторым спекающим обжигом.

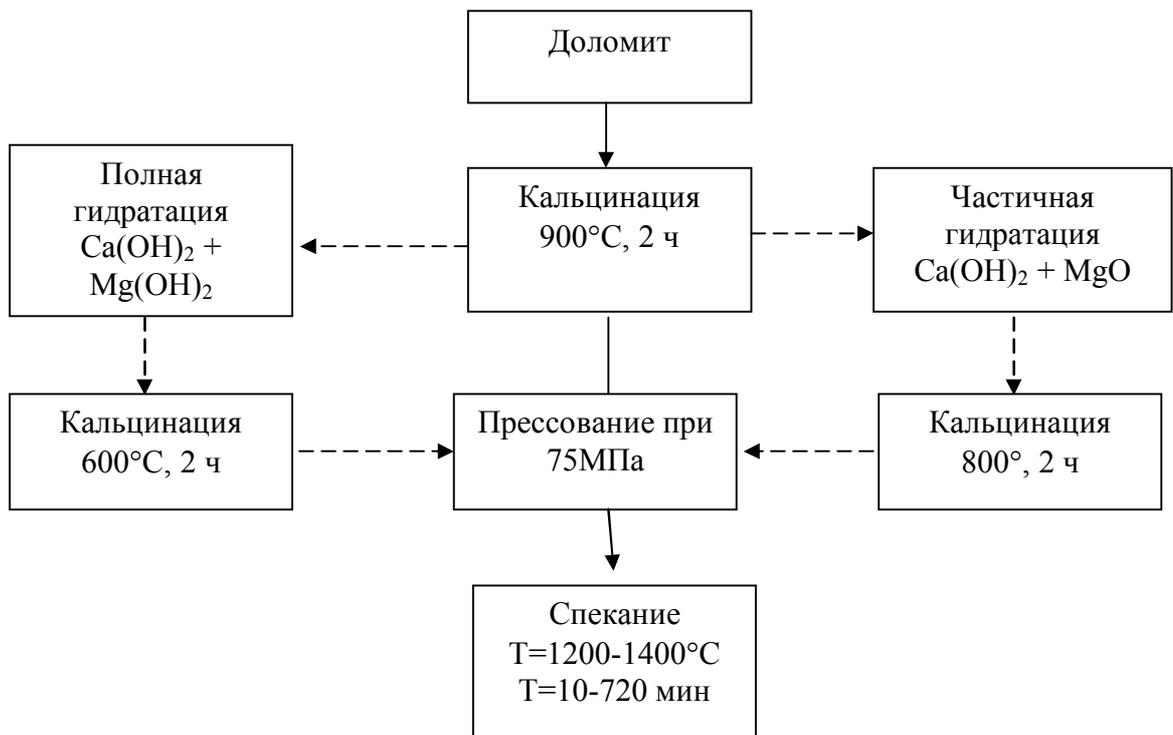


Рис. 14. Схема, показывающая три разных способа получения плотноспеченного клинкера, которые описаны в работе [21]

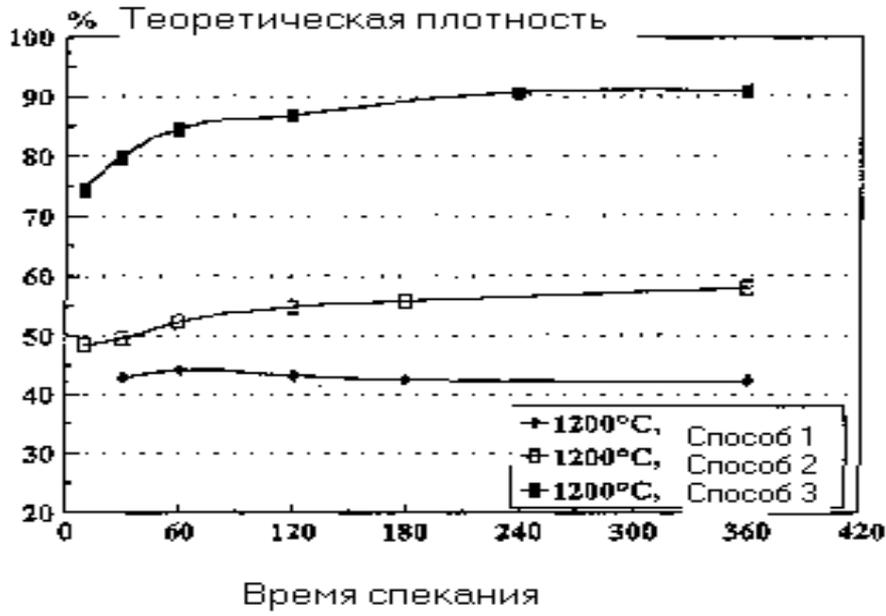


Рис. 15. Спекание доломита (способ 1), частично гидратированного (способ 2) и полностью гидратированного образца (способ 3) при 1200°C.

В патенте Великобритании описан способ изготовления металло- и шлакоустойчивых сфер (для последующего изготовления из них огнеупоров) из оксида кальция или смеси оксидов кальция и магния с добавкой оксидов алюминия, железа, титана и др. Метод заключается в электроплавке шихты, содержащей вышеупомянутые компоненты. Количество добавок не превышает 2,5 мас. %.

Кинетическое уравнение процесса спекания с учетом собирательной рекристаллизации в рамках реологической модели может быть представлено следующими формулами, когда $r-n \neq 1$

$$\text{для } n-r > 1: \quad \frac{dZ}{d\tau} = - \frac{a_2 \exp[-E_z / (RT)]}{(1 - a_1 \ln Z)^{a_3}} Z, \quad (1)$$

$$\text{для } n-r < 1: \quad \frac{dZ}{d\tau} = -a_2 \exp[-E_z / (RT)] Z (1 + a_1 \ln Z)^{a_3} \quad (2)$$

$$\text{где } a_1 = \frac{(n-r+1)B(1-P_0)D_{0l}\gamma_s}{9(n+1)D_{0z}\gamma} \left(\frac{\delta}{l_0}\right)^{n-r} \quad a_2 = 9 \frac{\gamma\delta^{r+1}D_{0z}}{(1-P_0)kTl_0^{r+1}}; \quad a_3 = \frac{r}{n-r+1};$$

если $r-n=1$, то:

$$\frac{dZ}{d\tau} = -a_2 \exp[-E_z / (RT)] Z^{1+a_1r}, \quad (3)$$

$$\text{где } a_1 = \frac{B(1 - P_0)\gamma_s D_{0l}}{\gamma D_{0z}} \left(\frac{l_0}{\delta} \right).$$

В вышеприведенных уравнениях (и далее по тексту) γ – удельная поверхностная энергия твердого тела на границе с газом, k – постоянная Больцмана; R – газовая постоянная; E_Z – энергия активации объёмной самодиффузии; E_l – энергии активации граничной самодиффузии; D_{0l} – предэкспоненциальный множитель в выражении для коэффициента граничной самодиффузии $D_l = D_{0l} \exp[-E_l / (RT)]$; D_{0z} – предэкспоненциальный множитель в выражении для коэффициента объёмной самодиффузии $D_z = D_{0z} \exp[-E_z / (RT)]$; T – температура, $Z = \frac{P}{1-P} \cdot \frac{1-P_0}{P_0}$ – параметр относительного сокращения объёма пор в ходе спекания; P – объёмная доля пор после спекания; P_0 – объёмная доля пор до спекания; l_0 – средний размер частиц исходного порошка; τ – время; δ – имеет смысл вектора Бюргера или межатомного расстояния; B – константа порядка нескольких десятков; γ_s – удельная поверхностная энергия на границе контакта зерен; r – определяется механизмом вязкого течения в ходе уплотнения; n – определяется механизмом движения границ зёрен в ходе собирательной рекристаллизации при спекании.

При возможных независимых значениях $n=1,2,3,4$ и $r=2,3,4$ следует обратить внимание на различие в поведении решений уравнения (1) при $r-n < 1$ и уравнения (2) при $r-n > 1$. Так, из уравнения (1) следует, что $dZ/d\tau \rightarrow 0, l \rightarrow \infty$, если $r-n < 1$. Это показывает, что при $r-n < 1$ спекание механизмом вязкого течения может осуществляться до конца, вплоть до $Z=0$. При этом поры, в большинстве своем расположенные на стыках и границах зерен, как бы «заплывают», уменьшаясь в размерах. Если же $r-n > 1$, то в соответствии с (2) $dZ/d\tau \rightarrow 0, l \rightarrow \infty$ при $Z \rightarrow Z_k = \exp(-1/a_1)$. В этом случае структура спекающегося материала должна характеризоваться наличием внутризеренной пористости тем отчетливой, чем Z ближе к Z_k . Это означает, что достижение $Z \leq Z_k$ не может осуществляться механизмом вязкого течения и уравнение (1) теряет смысл. Внутризеренная пористость

может уменьшаться иным механизмом, например в ходе повакансионного исчезновения пор путем объёмной диффузии вакансий.

В рамках реологической модели пористое тело, в котором $Z \leq Z_k$, можно рассматривать как Бингамову среду, в которой при осуществлении данного неравенства вязкое течение возможно только при давлениях, больших предельного напряжения сдвига. Повакансионное исчезновение («растворение») пор, находящихся внутри зерен, может сопровождаться тормозящими спекание явлениями коалесценции пор и образованием «отрицательных кристаллов».

Следовательно, конкретный вид кинетического уравнения спекания зависит от величины параметров, определяющих скорость вязкого течения r и скорость роста зерен n . Чем больше r , тем больше коэффициент вязкости и тем меньше скорость спекания. Чем больше n , тем меньше скорость роста зерен и тем больше скорость спекания. Важно также отметить, что скорость спекания существенно зависит от отношения D_{0l}/D_{0z} . Чем оно больше, тем меньше скорость спекания (скорость роста зерна превалирует над скоростью уплотнения). Естественно, чем больше D_{0z} и чем меньше размер частиц исходного материала, тем выше скорость спекания. D_{0z} можно увеличить введением спекающих добавок, а l_0 уменьшить измельчением. Именно эти обстоятельства и отражают уравнения (1) и (3). Кроме того, в зависимости от величины r - n и соотношения D_{0l}/D_{0z} , коэффициент a_1 по модулю может быть и очень большим и очень маленьким, а величина $|a_3| > 2/3$. По мере увеличения a_3 и уменьшения a_1 ($a_1 < 10^{-1}$), уравнение (1) вырождается в уравнение (3). Однако, при $a_1 \ll 1$ показатель степени при Z становится чисто

эмпирической величиной, равной $\frac{a_3 \ln(1 - a_1 \ln Z)}{\ln Z} \approx 1,01 \div 1,30$ в области $0,005 \leq Z \leq 0,8$. Если же при обработке экспериментального массива данных окажется, что $a_1 \gg 1$, то уравнение (1) вырождается в уравнение:

$$\frac{dZ}{d\tau} = - \frac{a_2 \exp[-E_z / (RT)]}{a_1^{a_3} l_0^{r+1} T (-\ln Z)^{a_3}} Z, \quad (4)$$

которое по форме не отличается от уравнения Ерофеева-Колмогорова-Авраами и в ряде случаев успешно применяется для описания

экспериментальных данных по спеканию. Если же $a_3 \gg 1$, то уравнение (1) по смыслу в точности соответствует уравнению (3).

В табл. 14 приведены результаты исследования кинетики спекания природночистых мелов, доломитов и магнезита в виде параметров кинетических уравнений (1 – 4)

Из данных табл. 14 приводят к следующим выводам по спеканию оксида кальция

1. Средние значения D_{0z}, D_{0l} находятся в пределах неточностей расчетов и погрешностей эксперимента для CaO одного и того же месторождения. Следовательно, основным механизмом спекания оксида кальция служит механизм объёмно-граничной самодиффузии.

2. Близость величин D_{0z} и D_{0l} , для CaO одинакового происхождения, указывает на то, что и уплотнение при спекании в ходе вязкого течения твердых тел (в данном случае CaO) и рост зёрен лимитируются одним и тем же механизмом. Если бы вязкое течение лимитировалось объёмной самодиффузией, а рост зёрен только граничной, то $D_{0z} / D_{0l} \cong 10^4$, в то время как из данных опыта следует, что это соотношение значительно больше и можно считать равным 1. По этой причине предположение о том, что $E_z \cong E_l$ приобретает не только теоретическое, но и экспериментальное обоснование, т.е. энергии активации процесса уплотнения и собирательной рекристаллизации определяются одной и той же величиной, которая наиболее близка энергии активации процесса ползучести [11].

Различие морфологии Белгородского и Латненского мелов и, особенно, различие в составе и количестве примесей определяет различие хода спекания CaO, полученного из них. Особенно это заметно в начале хода спекания, при сравнительно низких температурах. Это объясняется тем, что в Белгородском меле содержится примерно вдвое меньше примесей, чем в меле Латненского месторождения. Сложные алюмосиликаты кальция и натрия, их изоморфные соединения образуются в начале спекания и локализуются по границам зерен CaO, что препятствует диффузионным

Постоянные кинетических уравнений спекания материалов системы MgO-CaO.

Таблица 14

Исходный Материал	Материал и № урав.	$l_0 \cdot 10^6$, м	a_1	a_2, c^{-1}	a_3	n	r	E, кДж/моль	$D_{0z},$ м ² /с	$D_{0l},$ м ² /с
Читин. магнезит	MgO (2.3)	59,50	0,2328	$1,05 \cdot 10^5$	-	2,0	3,0	338,1	$4,17 \cdot 10^4$	28,5
		7,01	0,0294	$2,79 \cdot 10^6$	-	2,0	3,0	369,7	$2,14 \cdot 10^2$	0,157
Лисьегор. доломит	MgO+CaO (2.1)	9,02	64,5	$8,07 \cdot 10^3$	0,613	3,8	1,8	246,8	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^9$
		3,38	273,0	$1,2 \cdot 10^5$	1,23	3,2	2,3	298,7	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^6$
Мелехово- федот. доломит	MgO+CaO (2.1)	4,60	7,37	$1,6 \cdot 10^5$	2,23	1,9	2	248,1	$2,91 \cdot 10^{-4}$	227,0
Эвтектика	MgO+CaO (2.1)	39,4	0,37	$8,17 \cdot 10^{10}$	2,02	2	2	535,1	$9,25 \cdot 10^4$	$3,33 \cdot 10^8$
		18,7	0,032	$3,9 \cdot 10^{11}$	1	3	2	560,0	$4,72 \cdot 10^4$	$4,10 \cdot 10^{11}$
		10,0	0,17	$9,9 \cdot 10^{11}$	1	3	2	569,1	$1,89 \cdot 10^4$	$4,64 \cdot 10^{11}$
Эвтектика +1,5%TiO ₂	MgO+CaO+ 1,5%TiO ₂ (2.3)	58,04	0,922	$1,114 \cdot 10^6$	-	1	2	322,9	4,106	$1,06 \cdot 10^{-2}$
		50,40	1,245	$4,71 \cdot 10^6$	-	1	2	329,3	11,1	$4,5 \cdot 10^{-2}$
		10,40	2,062	$4,01 \cdot 10^8$	-	1	2	377,0	8,35	$2,71 \cdot 10^{-1}$
Белгород- ский мел	CaO (2.1)	3,2	0,304	$6,8 \cdot 10^9$	1,00	3,0	2,0	510,0	4,02	10,9
		2,8	0,283	$2,31 \cdot 10^{10}$	1,00	3,0	2,0	512,9	8,84	19,3
		1,9	0,425	$6,95 \cdot 10^{10}$	1,13	2,96	2,2	526,4	7,17	16,2
Латнен- ский мел	CaO (2.1)	3,5	0,250	$4,3 \cdot 10^{13}$	1,00	3,0	2,0	639,8	$3,4 \cdot 10^4$	$8,4 \cdot 10^4$
		3,3	0,339	$4,94 \cdot 10^{13}$	1,00	3,0	2,0	642,9	$3,3 \cdot 10^4$	$10,5 \cdot 10^4$
		2,2	0,467	$7,15 \cdot 10^{13}$	1,00	3,0	2,0	698,5	$2,16 \cdot 10^4$	$7,19 \cdot 10^4$

процессам, так как их перемещение крупными группами $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{2-}$, $[\text{SiO}_4]^{4-}$, содержащимися в двух- и трехкальциевых силикатах, требует большей энергии активации – до 900 кДж/моль. Число атомов в диффундирующей группе у СаО, полученного из Белгородского мела, соответствует 1,66, а у СаО из Латненского мела - 2,1. По этой причине и энергия активации у СаО, полученного из Белгородского мела, меньше, чем энергия активации у СаО, полученного из Латненского мела. Соответственно и коэффициенты диффузии в низкотемпературной и среднетемпературной области для СаО из Белгородского мела больше, чем для СаО из Латненского мела. Например, при 1800 К их величины составляют примерно 10^{-14} и $5 \cdot 10^{-15}$ м²/с соответственно. Особенно заметно различие в значениях D_0 , которые у СаО, полученного из Белгородского мела, примерно в десять тысяч раз меньше, чем у СаО, полученного из Латненского мела. В то же время количество примесей остается недостаточным для обеспечения хода спекания за счет образования жидкой фазы. В дальнейшем с повышением температуры, более интенсивный рост зёрен СаО, полученного из Белгородского мела, приводит к замедлению спекания. В конечном итоге, максимальная степень уплотнения и в том и в другом случае достигается при одних и тех же температурах (2070-2120 К). При этом в оксиде кальция из Белгородского мела только около 65% элементарных актов самодиффузии происходит парным перемещением ионов, скорее всего Ca^{2+} и O^{2-} , а 35% - отдельными молекулами СаО, в то время как СаО, полученный из Латненского мела, спекается за счет того, что парным перемещением ионов осуществляется до 100% элементарных актов самодиффузии.

Экспериментальные данные подтверждают известный из практики эмпирический вывод, что природные чистые мела, доломиты и магнезиты спекаются плохо, особенно «в куске». Исследование кинетики их спекания позволило установить причины этого.

1. При спекании «в куске» в ходе разложения карбонатов кальция и магния значительно увеличивается пористость, главным образом за счет увеличения истинной плотности (примерно на 20%) и удаления CO_2 (примерно на 30%)

2. Слишком малое количество жидкой фазы, образующейся в ходе спекания за счет содержащихся примесей и вторичной перекристаллизации CaO и MgO из расплава даже при высоких температурах не обеспечивает процесса жидкофазного спекания.

3. CaO спекается значительно медленнее MgO из-за того, что в MgO скорость образования границ зёрен в ходе уплотнения выше скорости их исчезновения в ходе собирательной рекристаллизации. Об этом же свидетельствуют и кинетические параметры, обеспечивающие вязкое течение.

4. По этим же причинам наихудшей спекаемостью отличается доэвтектический состав системы CaO-MgO, который образуется при спекании Лисьегорского доломита. Во-первых, он содержит наименьшее количество примесей, во-вторых, отличается наименьшими значениями коэффициента диффузии D_{Oz} наибольшими D_{Ol} . Это означает, что интенсивный рост зёрен ещё более снижает способность к вязкому течению. В Мелехово-Федотовском доломите примесей больше и на первом этапе его спекание протекает более интенсивно, а затем из-за интенсивного роста зерен замедляется диффузия по их границам. Образование твердых растворов в системе CaO-MgO также препятствует вязкому течению из-за напряжений кристаллической решетки, подвижность которой в случае гетеродиффузии уменьшается. В итоге получить плотноспеченный клинкер из Лисьегорского или Мелехово-Федотовского доломитов можно только путем его предварительного тонкого или даже сверхтонкого измельчения, или ведения добавок, которые резко увеличивают подвижность границ зёрен и не образуют с CaO гидратирующихся соединений (как например фаза титаната кальция).

5. Наиболее радикальным методом повышения плотности спеченного клинкера из доломитов служит их дошихтовка CaO ($CaCO_3$) до эвтектического состава. Спекание высокодисперсных эвтектик протекает более активно, главным образом, за счет снижения вязкости и перехода к зернограничному скольжению, которое становится возможным из-за возникновения зон контактного плавления на стыках зёрен CaO с MgO. В

результате интенсивное уплотнение эвтектики сопровождается нормальным ростом зёрен.

6. Во всех случаях интенсификация спекания может быть достигнута использованием предварительного тонкого измельчения исходных порошков до размера частиц, в среднем, менее 10 мкм. При этом для получения хорошо спеченного клинкера необходимы температуры не выше 2100 К, которые вполне осуществимы в современных противоточно-рекуперативных печных агрегатах, в частности шахтных печах.

На рис. 14 показаны принципиальные схемы производства известкового (известьесодержащего) клинкера.

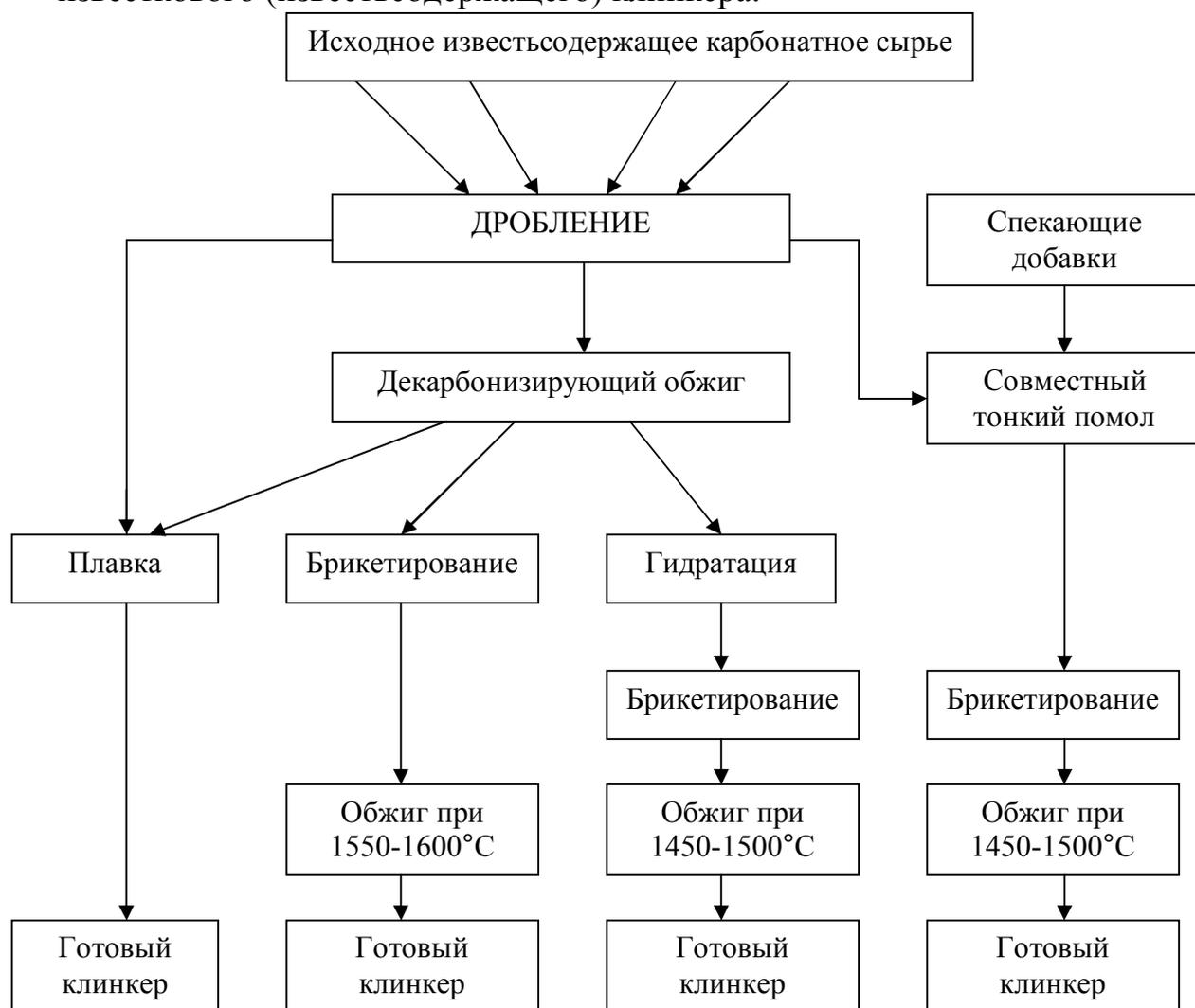


Рис. 16. Возможные технологические схемы производства известкового или известьесодержащего клинкера

Получение огнеупоров

Если учесть многостадийность технологий, а также высокую склонность известьсодержащих продуктов к гидратации на всех этапах от их получения до применения, то становятся ясными те сложности, с которыми приходится сталкиваться изготовителям и потребителям таких материалов.

Суммируя, можно отметить, что на настоящий момент в ряде работ предлагаются некоторые технологические и технические приемы, направленные на предотвращение или замедление гидратации. Эти решения могут быть разделены на несколько основных методов:

1. Введение в известьсодержащий материал добавок в виде оксидов, реагирующих в ходе обжига с CaO с образованием на поверхности его зерен не взаимодействующих с водой (или взаимодействующих медленнее, чем CaO) соединений. Кроме того, добавки снижают температуру спекания известьсодержащего сырья и увеличивают плотность конечного продукта. Такими добавками могут быть: Fe_2O_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 и т.д, а также их природные и синтетические комбинации [22].
2. Введение в известьсодержащий материал галогенидов кальция или магния, которые обеспечивают повышение плотности клинкера и увеличение размеров зерен CaO в спеченном материале.
3. Получение высокоплотных, крупнокристаллических клинкеров, низкая удельная поверхность которых снижает скорость гидратации не только по способам, указанным в п. 1 и 2, но и благодаря высокотемпературному обжигу специально приготовленного брикета или электроплавке.
4. Формирование на поверхности готового известьсодержащего клинкера или изделий гидрофобного неорганического слоя: карбоната или фосфата кальция.
5. Покрытие поверхности известьсодержащего клинкера или изделий безводными и водонерастворимыми органическими веществами - солями Ca и органических кислот, парафином, маслами, смолами, и т.е. введение соответствующей связки.

Однако, большинство изложенных выше способов на сегодняшний день не получили значительного практического распространения из-за сложности реализации процесса, необходимости загрязнения сырья посторонними веществами, дороговизны технологии. Кроме того, многие из предлагаемых способов не дают гарантированных сроков защиты от гидратации, а лишь замедляют процесс. Основной причиной этого служит недостаточная изученность химизма взаимодействия СаО с компонентами консервантов.

В производстве известьсодержащих огнеупоров, особенно известково-периклазовых большое распространение получил последний метод, причем часто применяются связующие на основе каменноугольного пека и фенольной смолы. Достоинство таких связок - высокая прочность изготовленных на них изделий. В некоторых случаях образованный связкой каркас способен сопротивляться давлению кристаллизации портландита, т.е. разрушению изделий, вызванному гидратацией.

Если сравнить стоимость известково-периклазовых огнеупоров на пековой (продукт лесохимической промышленности) и синтетической (фенольной) связке, то первая, как правило, на 10-20% ниже второй за счет различия в цене связующих (фенольные смолы почти в 6 раз дороже каменноугольного пека). С учетом же уровней стойкостей поставляемых изделий это различие для потребителей может достигать 25%.

С другой стороны, значительное содержание в пеке полициклических ароматических углеводородов канцерогенного воздействия (в первую очередь бензапирена) заставляют производителей огнеупоров отказываться от этого связующего.

Высокотемпературная обработка изделий на пековой связке позволяет снизить содержание в них бензапирена с 500 до 50 мг/кг, однако, высокие капиталовложения в установку такого оборудования сводят на нет экономию от низкой стоимости этих изделий.

В последние годы за рубежом на первый план вышли синтетические смолы, преимущественно фурановые и фенольные, при этом последние в виде двух разновидностей – новолачного и резольного типов – являются

лишь частью значительной группы термореактивных синтетических смол – меламиновых, мочевиновых, насыщенных полиэфирных, эпоксидных.

Опыт промышленного применения натуральных смол широко известен, однако, используемые смолы такого типа содержат ароматические соединения - бензол, толуол, ксилол, фенол, крезол, бензапирен, пиридин, а также гетероциклические соединения, имеющие азот или серу в бензольном кольце; это требует при работе с ними специальных мер безопасности.

Немецкая фирма «Zimmer & Schwartz GmbH» разработала комплексное связующее [23] на базе терпенизированной натуральной смолы с добавками парафиновых углеводородов типа воска, кислоты жирного ряда и углеводорода полиэтиленового ряда, а также химического связующего - фосфата, сульфата магния. Технология с использованием такого связующего обеспечивает эффективное обволакивание связкой зерен заполнителя и создает гидрофобный эффект, что позволяет без пропитки изделий обеспечить высокую (до 1 месяца) устойчивость их к гидратации.

Фирма «Zimmer & Schwartz GmbH» предлагает следующие технологические схемы с использованием своего связующего:

1. Шихту, состоящую из 80 мас.% зернистого известково-периклазового порошка и 20 мас.% тонкомолотой известково-периклазовой составляющей перемешивают (далее по тексту приведены доли сверх 100) с 3 мас.% фосфатной связки (фосфата алюминия) и нагревают до 80°C, затем вводят 5 мас.% добавки, состоящей из 65 мас.% натуральной смолы и 35 мас.% парафина. Смесь перемешивают при нагревании до получения темной окраски, свидетельствующей о полном обволакивании связкой всех частиц массы. Изделия формуют и термообработывают при 300°C. Срок хранения изделий - 1 месяц.

2. В шихту, содержащую 84 мас.% известково-периклазового зернистого порошка и 16 мас.% тонкомолотого известково-периклазового клинкера, добавляют (далее по тексту даны массовые доли сверх 100) 2,5 мас.% фосфата алюминия и 4,4 мас.% добавки, содержащей 70 мас.% натуральной смолы (шеллака) и 30 мас.% воска. Все компоненты перемешивают при 75°C,

прессуют изделия и термообработывают при 300°C. Изделия после термообработки могут храниться 1 месяц.

Аналогичное связующее, состав которого не раскрывается, с 1986 г. успешно использует фирма «Dolomitwerk, GmbH» для изготовления своих изделий марки «Sindoform C» [24]. Известно лишь, что состав имеет органическую основу и не содержит пек или фенольную смолу. Механизм действия связки - химическое взаимодействие с компонентами доломитовой шихты. Стоимость изделий на этой связке на 10% выше, чем пекосвязанных.

Исследования, проведенные в Институте огнеупоров, г. Бонн, показали перспективность использования в качестве связующего для известьсодержащих огнеупоров левулиновой кислоты [25]. Эта кислота является простейшей кетоновой кислотой ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COOH}$), поставляется в виде кристаллического порошка. Связующее представляет собой водный раствор левулиновой кислоты максимальной концентрации (во избежание введения в шихту большого количества воды) и добавляется в количестве ~3 мас.%. Спрессованные изделия твердеют при комнатной температуре за 7 часов, при 110°C за 4 часа и при 200°C за 3 часа. Главным преимуществом левулиновой кислоты является полное отсутствие токсичных выделений при нагревании и исключительно высокая связующая способность, достигаемая за счет образования прочной связи даже в трудносвязываемых углеродсодержащих материалах. Механизм ее действия заключается в образовании металлоорганической соли (левулината кальция или магния).

Австрийская фирма «Radex-Weischer AG» сообщает об успешных испытаниях связующего для известьсодержащих огнеупоров с фирменным названием «Milestone». Состав связующего фирма не раскрывает, известно лишь, что это органическое соединение практически не выделяет при разложении вредных соединений и образует не коксовый каркас, а прямые углерод-углеродные связи.

В Японии разработано органическое связующее с фирменным названием «Тирано», представляющее собой аморфный полимер с кремнийуглеродной связью. Полимер имеет сетчатую структуру и среднюю

молекулярную массу 5000, растворим в ксилоле, гексане и ряде других органических растворителей, имеет температуру размягчения более 300°C. Связующее хорошо зарекомендовало себя в огнеупорах основного состава, но свойства изделий не приводятся. Существуют составы с улучшенными свойствами на основе каменноугольного пека с дегтярной смолой.

Современное состояние проблемы связующих для известьсодержащих огнеупоров нельзя признать удовлетворительным прежде всего потому, что экологическая безопасность составов связок, предлагаемых в патентах, основана часто на заверениях заявителей, а не на основе исследований взаимодействия СаО с компонентами связующих, особенно при высоких температурах. Данные об экологических паспортах на такие связующие отсутствуют.

Использование известьсодержащих огнеупоров в металлургии

Области применения известьсодержащих огнеупоров напрямую связаны с характеристиками СаО как высокоогнеупорного оксидного материала, обладающего основными свойствами. Исходя из общих соображений, такие огнеупоры должны обладать высокой устойчивостью к воздействию расплавов основного типа. С другой стороны, они должны довольно активно взаимодействовать с компонентами, обладающими кислотными свойствами. При переходе таких примесей в огнеупор должно происходить рафинирование расплава металла. Действительно, подобное поведение известьсодержащих огнеупоров наблюдается на практике, о чем свидетельствуют литературные данные. Однако, необходимо подчеркнуть, что публикации о систематических исследованиях в этом направлении практически отсутствуют. Приводятся лишь отрывочные сообщения, поэтому в дальнейшем они рассматриваются в качестве примеров достижения тех или иных результатов.

Имеющиеся результаты трудно также использовать в аспекте установления оптимальной области их применения – изделия, элементы

футеровки, обмазки, набивные массы и т.д., поскольку сведений в литературе мало. Они получены часто в неизвестных условиях и трудно поддаются сопоставлению. Часто авторы намеренно скрывают необходимую информацию, ограничиваясь рекламными сведениями. Поэтому приведенные ниже примеры следует рассматривать как ориентировочные данные для уточнения их в систематических исследованиях.

Так, в Японии разработан метод производства высокочистых сплавов на основе железа, никеля и кобальта с добавкой алюминия или алюминиевого сплава с использованием известковых тиглей в неокислительной атмосфере или под вакуумом. Предлагаемый тигель содержит от 15 до 75 % свободной извести (остальное оксид магния). После плавки наблюдается полная очистка расплава от серы, фосфора, кислорода и азота, а в расплаве появляется остаточный кальций в количестве до 0,02 % и остаточный магний в количестве до 0,03 %.

Также приводятся сведения о высоком качестве титана или титановых сплавов, которые могут быть получены в известковом тигле высокой чистоты. Приведен состав известкового тигля: не менее 99 мас. % CaO, не более 0,1 мас. % SiO₂, не более 0,02 мас. % Fe₂O₃ и не более 0,5 мас. % других примесей.

В патентных журналах США приводятся данные об использовании тиглей из CaO для выплавки гамма - алюминидов титана с добавками ниобия, тантала, вольфрама и молибдена. В ходе плавки явно наблюдается сокращение содержания в расплаве кислорода, серы и азота.

Имеются ссылки на источники, в которых описан способ плавки титана в известковых тиглях и способ выплавки титанохромовых и титано-танталовых сплавов, показано, что оксид кальция оказывает рафинирующее воздействие на расплав.

В других патентах (США) указывается, что для выплавки титана в неокислительной атмосфере применяют печь, футерованную основным огнеупором, содержащим более 99 % CaO.

Приводится также способ производства высокочистой стали с применением огнеупора, содержащего 7-90 мас. % свободного CaO

(остальное – оксиды магния, титана, циркония, алюминия, хрома и карбид циркония). В результате применения такого огнеупора в агрегатах для разливки стали содержание примесей в стали составляет: менее 0,030 мас.% кислорода, менее 0,0150 мас.% азота, менее 0,003 мас.% серы, от 0,005 до 0,01 мас.% магния и от 0,025 до 0,01 мас.% кальция. Там же указывается, что наилучший захват примесей из стали осуществляется на расстоянии до 15 мм от поверхности огнеупора, а каждая кампания по очистке снижает содержание примесей в 1,5 – 2 раза.

Из изложенных данных видно, что везде рассматриваются процессы очистки расплавленных металлов от примесей с использованием известьсодержащей футеровки. На рис. 15 и 16 графически показано рафинирующее действие на расплав известьсодержащей футеровки по данным вышеупомянутого патента США. Наилучшими рафинирующими свойствами обладает футеровка, содержащая от 60 до 80 мас.% CaO (остальное – MgO). Такая футеровка позволяет снизить содержание в стали серы до 0,010 мас.%, кислорода до 0,003 мас.% и азота до 0,010 мас.%. Сталь для рафинирования подается в устройство (предположительно VOD) из сталь-ковша или промежуточного устройства.

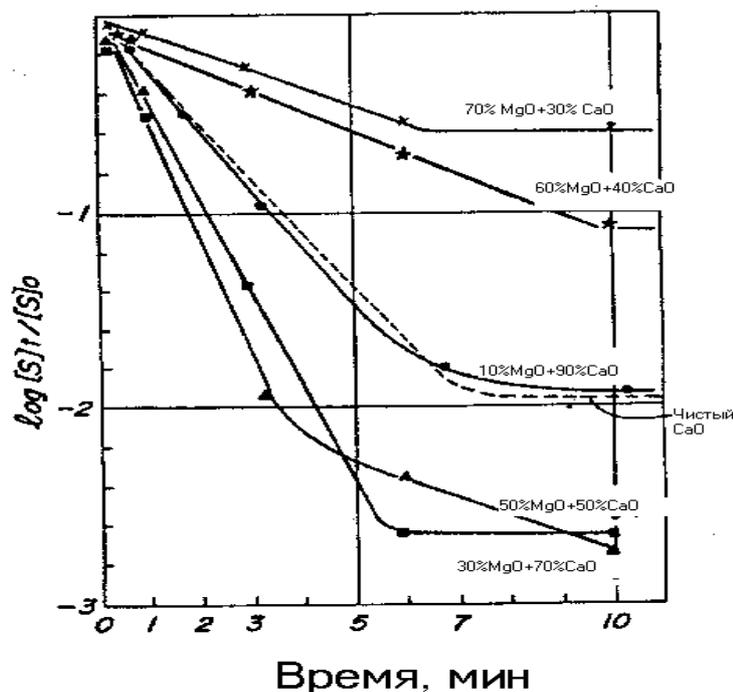


Рис. 15. Уменьшение содержания серы в стали при плавке с применением CaO-MgO футеровки

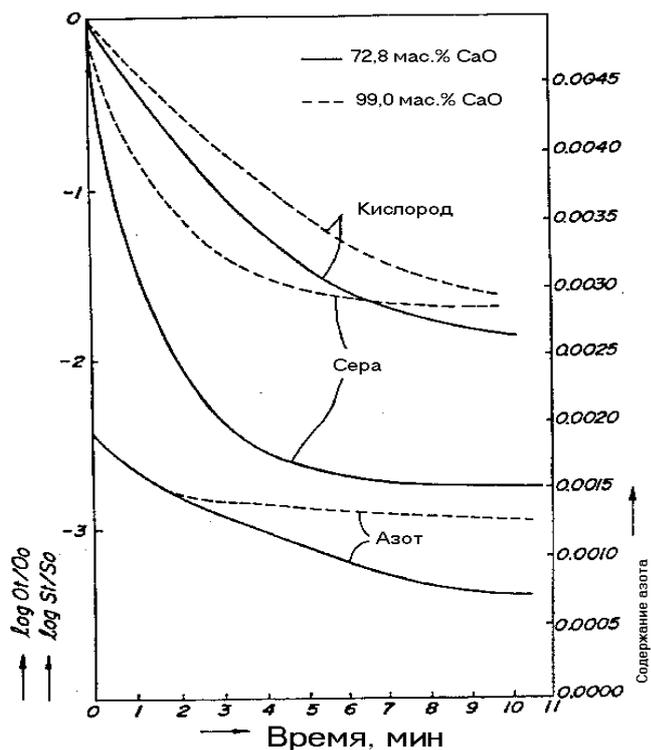


Рис. 16. Уменьшение содержания примесей кислорода, серы, азота в стали при плавке с применением CaO-MgO футеровки

Оказалось, что чистый оксид кальция как материал более химически активный, чем оксид магния, по данным вышеупомянутой работы, хуже рафинирует сталь, чем смесь CaO и MgO.

Китайскими исследователями проведено изучение влияния CaO-MgO футеровки на десульфуризацию стали. Количество CaO в футеровке варьировалось от 20 до 60 мас.%. Они утверждают, что увеличение времени контакта известьсодержащей футеровки с расплавленной сталью свыше 60 минут приводят к ресульфуризации, что довольно сомнительно.

Для ковшевых покрытий в черной металлургии используется известково-периклазовый клинкер, обогащенный оксидом кальция. Данный материал содержит 30-35 мас.% CaO и 45-55 мас.% MgO, менее 2 мас.% оксида алюминия, не более 7 мас.% оксида кремния и предназначен для так называемой ковшевой обработки стали, состоящей в её десульфуризации, а также в очистке стали от примесей оксидов кремния и алюминия. Кажущаяся плотность покрытия $\sim 1,8 \text{ г/см}^3$. Покрытие толщиной 30-50 мм наносилось

непосредственно на шамотный кирпич. Остаточное содержание оксида алюминия в стали было менее 80 ppm. Однако данные этой работы вызывают некоторые серьезные сомнения, особенно в области применения известьсодержащей массы непосредственно в контакте с шамотным кирпичом, а также сведения, что хотя затворенная перед употреблением водой масса и гидратируется, но в службе проходит реакция дегидратации без образования значительных трещин на поверхности покрытия.

Также известково-периклазовые (доломитовые) спеченные огнеупоров применяются для производства нержавеющей марок сталей по VOD-процессу. Схема VOD-футеровки показана на рис. 17.

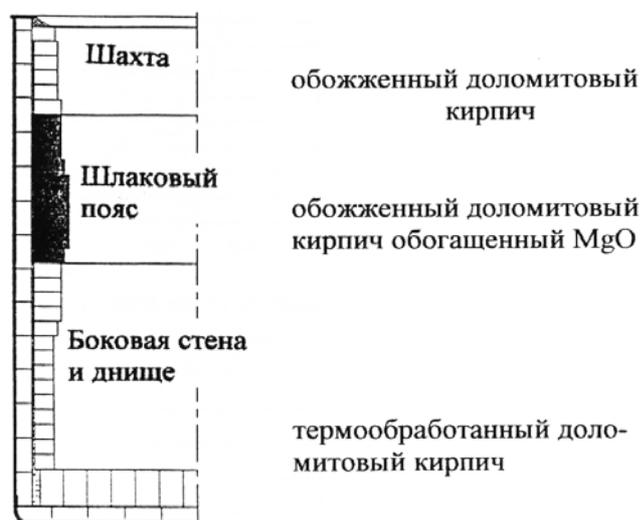


Рис. 17. Поперечное сечение типовой конструкции VOD-футеровки

Эксперименты, выполненные на различных заводах, показали, что для шлакового пояса и верхней части ковша лучше всего применять доломитовый прямосвязанный кирпич. Срок службы VOD-ковшей колеблется между 8 и 35 плавками и определяется химическим составом шлака, дополнительной усадкой при высокой температуре и термомеханическими свойствами огнеупора. Скорость износа меняется от 7 до 20 мм на плавку. Основные причины износа следующие:

- химическая, из-за разных шлаков, контактирующих с огнеупором. При этом состав шлака и огнеупора меняется как от плавки к плавке, так и в процессе плавки (табл. 15 – 16);

- термомеханическая, из-за необходимости проводить сильное перемешивание металла с инертным газом. Кроме того, инертный газ, проходя через пористую огнеупорную пробку, вызывает и механический износ, и растворение огнеупора;
- термическая, из-за высоких температур, достигающих к концу плавки 1800°C.

Основываясь на данных износа было разработано известково-периклазовое прямосвязанное изделие с улучшенными свойствами (табл.3):
CaO – 39,0 мас.%, MgO – 59,3 мас.%, кажущаяся плотность – 3,03 г/см³,
прочность сжатия при комнатной температуре – 70 МПа.

Таблица 15.

Некоторые характеристики шлака и огнеупорных кирпичей
на основе доломита

Расстояние от горячей поверхности	Шлак на поверхности	Используемый кирпич	
		0-10 мм	10-40 мм
Химический состав, мас.%			
SiO ₂	30.8	3.7	0.9
Al ₂ O ₃	5.4	1.4	0.3
Fe ₂ O ₃	1.5	0.8	0.6
Cr ₂ O ₃	1.6	0.2	-
CaO	34.9	37.8	38.8
MgO	22.6	55.5	59.2
Физические свойства			
Средняя плотность, г/см ³		3.12	3.03
Пористость, %		7	10

Таблица 16.

Некоторые показатели свойств стандартных и новых изделий

Свойства	Изделие	
	стандартное	новое
Химический состав, масс. %		
SiO ₂	0.6	0.9
Al ₂ O ₃	0.3	0.3
Fe ₂ O ₃	0.6	0.6
CaO	39.0	38.6
MgO	59.3	59.1
Средняя плотность, г/см ³	2.94	3.03
Кажущаяся пористость, %	14.5	10.0

Свойства	Изделие	
	Прочность при сжатии при комнатной температуре, МПа	55
Доп. усадка при 1700°C, 5 ч, %	0.90	0.55
Деформация под нагрузкой при высоких температурах $T_{0.5}$, °C	1540	1540

Для футеровки ковшей типа ASEA в производстве особочистых сталей применяется известково-периклазовый кирпич на углеродистом связующем. Участок футеровки, где применяют известково-периклазовый кирпич, приведен на рис. 18. Срок службы такой футеровки без ремонта составил один год, что соответствует 80000 тонн выпущенной стали.

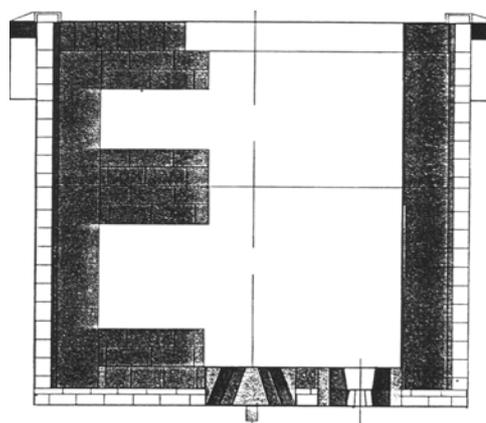


Рис. 18. Схема ковша ASEA с применением углеродсодержащего известково-периклазового кирпича

В литературе рассматривая общие вопросы сокращения потребления огнеупора на тонну стали при её ковшевой обработке (переплав вторичного черного металла), показывается необходимость применения известково-периклазовых огнеупоров в качестве рабочего слоя футеровки – стен ковша, контактирующего с расплавленным металлом. Одновременно упоминается, что присутствие в известково-периклазовом кирпиче некоторого количества CaF_2 положительно сказывается на десульфурующих свойствах футеровки. Особо в работе отмечается, что для повышения стойкости известково-периклазовой футеровки, необходимо правильно соблюдать режим её

разогрева. Первые пять часов разогрев ведут со скоростью 75 °С/ч, затем, до 1000°С со скоростью 120 °С/ч, далее с произвольной скоростью.

В Японии предложен способ переплавки щелочно-земельных металлов (или сплавов, их содержащих) в тигле, обмазанном с внутренней (рабочей) стороны футеровочным материалом на основе СаО. Содержание СаО в обмазке не менее 95 мас.%. Открытая пористость – 15 %. Такая обмазка в условиях эксплуатации при плавке вышеупомянутых металлов с использованием защитной неокислительной атмосферы проявляет высокую стабильность и не позволяет металлу проникать в материал тигля.

В тоже время рассмотрен способ выплавки редкоземельных металлов или сплавов на их основе в тиглях из СаО. Способ заключается в помещении в известковый тигель смеси из 25-80 мас.% фторида редкоземельного металла и балансового количества оксида редкоземельного металла и восстановлении металлов при температурах 900-1200°С. После восстановления температуру поднимают до 1400-1600°С для отделения металла от шлака. Патент Японии [26] защищает способ очистки бериллиевых и рениевых сплавов в атмосфере аргона с использованием тиглей с внутренней поверхностью из СаО. В очищаемом сплаве было следующее соотношение компонентов Cu-1,7Be-0,3Co. В качестве шлака использована смесь фторидов кальция и бария и оксида лития. Также могут быть очищены сплавы на основе кобальта и никеля.

В патенте Японии [27] заявлен способ изготовления и применения стакана-дозатора на основе СаО (до 60 мас.% свободной извести). Использование такого стакана-дозатора предполагается при разливке сталей, где он обеспечит отсутствие зарастания канала оксидом алюминия и при разливке некоторых цветных металлов.

На рис.19 показан разрез шибера затвора промежуточного ковша. Номерами 6, 10, 14, 12, 18, 22 показаны участки, контактирующие с металлом, в которых применен огнеупор из СаО с добавкой ZrO₂. Такой затвор не «зарастает» присутствующими в стали неметаллическими включениями.

Неофициальный американский рекорд по стойкости футеровки сталеразливочных ковшей установлен на мини-заводе фирмы «Томас Стил». Футеровка 45-тонного ковша, выполненная из известковопериклазового огнеупора фирмы «Дж. Е. Бэкер», простояла 260 наливов без промежуточных ремонтов. Толщина рабочего слоя футеровки составляла 127 мм.

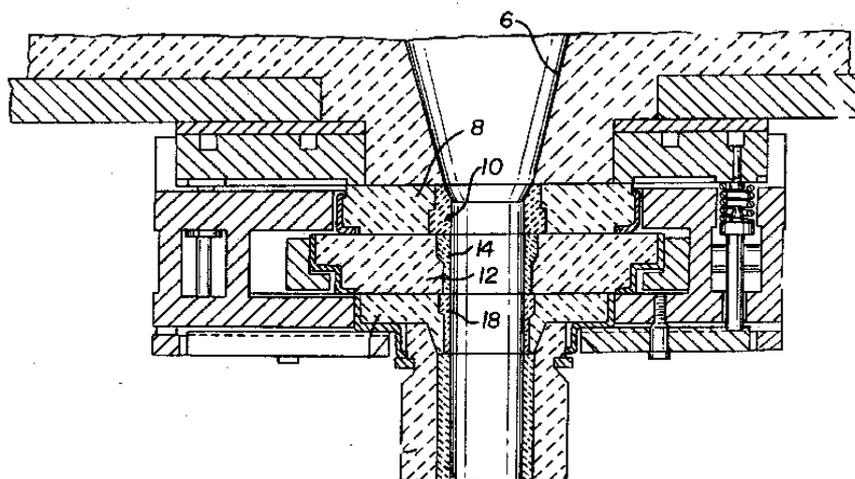


Рис.19. Шиберный затвор с применением огнеупора, содержащего CaO

Необходимо отметить, что существуют диаметрально противоположные мнения в вопросе применения известково-периклазовых огнеупоров для футеровки шлакового пояса ковшей. По-видимому, это вызвано различием в технологиях выплавки и разливки стали (т.е. химического состава шлаков), применяемых на разных заводах и в разных процессах обработки стали.

Фирмой «Nippon Steel Corporation» (Япония, г. Нагоя) представлена разработка монолитной футеровки шлакового пояса ковша внепечной обработки стали на основе известково-периклазового порошка. MgO-CaO-бетоном футеровали шлаковый пояс 270-тонного сталь-ковша. В своем составе клинкер содержал 82 мас.% MgO, 12 мас.% CaO, SiO₂ – 3 мас.%, остальное – Al₂O₃. По своему зерновому составу бетон состоял из известково-периклазовой крупнозернистой составляющей и тонкомолотой составляющей в виде оксида магния. Износостойкость такого бетона была на

20 % выше, чем у применявшегося ранее MgO-ZrSiO₄-бетона. Футеровка выдержала 230 плавов.

В работе [28] описано изготовление бетона для применения в шлаковом поясе сталковша, который состоит из известковопериклазового клинкера с добавкой 0,9 мас.% TiO₂. Для увеличения гидратационной устойчивости клинкера при приготовлении из него бетона, клинкер обрабатывали раствором фосфорной кислоты с целью получения на поверхности зерен клинкера труднорастворимых фосфатов. Массовое соотношение MgO/CaO в клинкере составляло 75:25. После обжига при 1500°C такой бетон имел кажущуюся плотность 2,8 – 2,9 г/см³, открытую пористость – 15 – 16 %, прочность при изгибе – 26,2 МПа. Данный бетон обладает невысокой гидратационной устойчивостью, что, по-видимому, вызвано тем, что в результате обработки клинкера фосфорной кислотой образовывались не фосфаты, а гидрофосфаты кальция, которые не защищают клинкер от дальнейшей гидратации.

В работе [29] проведены исследования по использованию сырьевых материалов, содержащих CaO, для неформованных огнеупоров. В качестве сырья использовали клинкер, содержащий 45 мас.% CaO и 55 мас. % MgO, который подвергали карбонизации в атмосфере CO₂ при температурах 200-870°C для создания защитного слоя карбоната кальция. Проверено влияние времени карбонизации на толщину образующегося карбонатного слоя. Показано, что температура карбонизации должна находиться в пределах 400-800°C, а время карбонизации должно быть около трех часов.

В статье [30] приводятся аналогичные [29] данные об возможности увеличения срока хранения клинкера, а также об увеличении гидратационной устойчивости CaO-огнеупоров путем обработки поверхности диоксидом углерода. Предлагается содержание в атмосфере более 15 мас.% CO₂ и температура обработки в интервале 600-700°C. Данная обработка позволяет увеличить срок хранения огнеупора в 3 раза.

Библиографический список

1. Гуров А.А., Бадаев Ф.З., Овчаренко Л.П., Шаповалов В.Н. Химия. учебник для вузов. – Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2007.
2. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник/ Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. - Л.: Наука, 1969. – 822 с.
3. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. – М.: Высшая школа, 1966. – 464 с.
4. Физико-химические свойства окислов: справочник/ под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия. 1978. – 470 с.
5. Свойства элементов: справочник / под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. – 599 с.
6. Самсонов Г.В., Прядко Л.Ф. Конфигурационная локализация валентных электронов в твердом теле. - Киев: Наукова думка, 1975. – 322 с.
7. Heard H.C., Cline C.F. Mechanical Behavior of Polycrystalline BeO, Al₂O₃ and AlN at High Pressure. Journal of the Material Science. V.15. 1980. P.1889-1897.
8. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. - Челябинск: - Металлургия, 1989. -367 с.
9. Некрасов Б.В. Общая химия. - М.: Химия. 1973. – 605 с.
10. Керамика из высокоогнеупорных окислов: справочник/ под ред. Д.Н. Полубояринова и Р.Я. Попильского. – М.: Металлургия, 1977.– 304 с.
11. CaO-огнеупоры. CFI/Ver. DKG, 1991, Vol.68, N7/8. P.351-356. – (Рум.)
12. Influence of the Impurities on the structure of the CaO-MgO Refractories. Serry M.A., Ghoneim N.M// - Silicat. Ind.-1990.-55, №3-4. – P.107-111.
13. Использование сырьевых материалов, содержащих CaO, для неформованных огнеупоров. Тайкабуцу рефракториес, 1989. 41, №7. С.391-393. – (Яп.).
14. Schnorr R.J. Pirometric Cones Help Lick Firing Problems// Ceramic Industry, - 1990.- VH.134. - N3,- P.33-35.
15. World of Minerals. Industrial Minerals Survey // 1993, - No 314. - p.9-23.
16. Заявка 63-63508 Японии. Способ получения кирпичей, содержащих свободную известь. МКИ C04 B 35/02. Заявл. 21.11.83.

17. Барбаниягрэ В.Д., Зубакова Л.Е.. Получение плотного доломитового брикета со свободным оксидом кальция при однократном обжиге. Резервы производства строительных материалов: материалы международной научно-технической конференции. Барнаул. 1997. С.9.
18. Westly L.Jr. Dry Pressing Technical Ceramics// American Ceramic Soc. Bulletin, - 1996, - V.75.- N4. P.45-51.
19. UNITECR`91, Proceedings - P.73-75.
20. Pijatkowski W., Kloska A., Strama J.. Actual Row Materials Problems for Refractories Manufacturing in Poland// UNITECR`93, - Proceed. -P.796-800.
21. K. Dosinger, F. Reiterer. Nontoxic Magnesia Carbon Bricks for Steel Casting Ladles// UNITECR`93, -(Proceed.) P.454-461.
22. Yaowu Wei. Desulfurization of Basic Refractories on Molten Iron// Unitecr 2001, New Mexico. Proceed. P. 356-361. .
23. Патент ФРГ №3743217, МКИ С 04 В 2 35/66. Заявл. 15.06.94.
24. Ожегова О.П.. Известково-периклазовая (доломитовая) футеровка для разливки и внепечной обработки стали//Огнеупоры,- 1992. - №7. С.34-38.
25. UNITECR`91, Proceedings, P.144-147.
26. Патент Японии №62116735А2. С 04 В 32/00. Заявл. 28 мая 1987.
27. Патент Японии №5092285А2. С04 В 35/42. Заявл. 14 февраля 1989.
28. Сасаки Т., Эгами Дж., Катаока М., Такита М. Разработка основных кальцийсодержащих бетонов: сборник докладов «Unitecr`95», Киото, Япония. С.891 – 895. – (Англ.).
29. Yasuyoshi O. // Thikabutsu Refractories. 1989. VH.41. N 7. - P.391-393.
30. Kawano F. // . 1989. Vol.41. - N 11. - P.152.

Оглавление

Ведение.....	3
Общая характеристика элементов IIА- подгруппы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra).....	4
Химические свойства соединений элементов IIА- подгруппы.....	6
Кислородные соединения.....	6
Гидроксиды.....	8
Кристаллохимические особенности оксидов металлов II группы..	11
Основные физико-химические характеристики CaO.....	22
Особенности технологии основных огнеупоров.....	25
Сырьевая база и потребление.....	26
Получение клинкера спеканием и плавлением.....	29
Получение огнеупоров.....	45
Использование известьсодержащих огнеупоров в металлургии	49
Библиографический список.....	59

А.В.Гропянов, И.С.Михайлова

**Высокотемпературная керамика
на основе элементов II группы**

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2011