

Применение рентгенодифракционного анализа для технологического контроля при производстве огнеупорных материалов

ВВЕДЕНИЕ

Огнеупоры (refractory) – это неметаллические материалы с огнеупорностью не ниже 1580°C, используемые в агрегатах и устройствах для защиты от воздействия тепловой энергии и газовых, жидких, твердых агрессивных сред (ГОСТ Р 52918-2008).

Поле применения таких материалов очень широкое и включает в себя металлургическую, машиностроительную, строительную, химическую и другие отрасли промышленности.

При современных темпах развития науки и техники очевидна потребность в новых материалах, обладающих более высокими механическими и огнеупорными свойствами. Создание новых огнеупоров в настоящее время происходит не за счет применения нового минерального сырья, а за счет привлечения инновационных технологий для контроля качества и свойств новых типов материалов и исходного сырья для их получения.

Хорошо известно, что большинство огнеупорных материалов и сырье для их получения обычно являются кристаллическими веществами. Поэтому для исследования их состава и строения может успешно применяться метод рентгеновской дифракции, который в настоящее время является единственным надежным и экспрессным (благодаря появлению высокоскоростных детекторов и увеличению вычислительных мощностей персональных компьютеров) способом получения прямой информации о качественном и количественном фазовом составе материалов.

Кроме того, рентгенодифракционный анализ позволяет получить важную информацию о содержании аморфной фазы в образце (рис. 1), метрике кристаллической решетки вещества и ее изменениях при проявлениях изоморфизма и полиморфизма, исследовать твердые растворы и выявлять структурную неоднородность кристаллических материалов, а при наличии дополнительного оборудования непосредственно наблюдать и анализировать фазовые и иные превращения, которые могут происходить в кристаллическом материале под воздействием высоких/низких температур, давления, состава атмосферы (вакуум, инертные газы, влажность) и механического воздействия.

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ

Рассмотрим примеры успешного применения рентгеновского дифрактометра ДРОН-8 производства АО «ИЦ «Буревестник» (Санкт-Петербург) для контроля состава исходного сырья и технологии получения огнеупорных материалов. Все дифрактометры ДРОН-8 оборудованы вертикальным θ - θ гониометром с горизонтальным положением образца. Дополнительно аппарат был укомплектован одномерным параболическим зеркалом на первичном пучке, системой быстрой регистрации на основе позиционно-чувствительного линейного стрипового детектора Mythen 2R 1D и автосменщиком образцов, которые обеспечивают бесперебойный поточный контроль сырья и продукции в требуемых для производства объемах. Время, затрачиваемое на полный количественный анализ одной пробы, составляет от 30 до 60 мин в зависимости от измеряемого углового диапазона и степени кристалличности исследуемого материала.

Качественный анализ минерального состава огнеупоров проводили по базе PDF-2 (рис 2).

Количественный анализ минерального состава огнеупоров осуществляли полнопрофильным методом Ритвельда. В процессе анализа уточняют место нуля, коэффициенты полинома фона, параметры элементарной ячейки и профили рефлексов (для каждого компонента отдельно), коэффициенты текстуры для отдельных минералов, имеющих преимущественную ориентацию частиц, а также концентрацию каждого компонента в смеси (рис. 3).

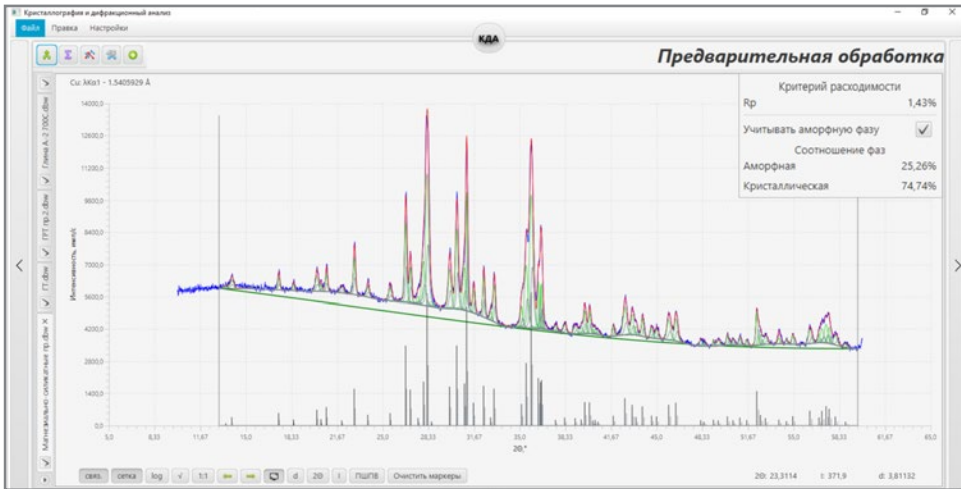


Рис. 1. Оценка содержания аморфной фазы (25 %) в магнезиально-силикатном огнеупоре.

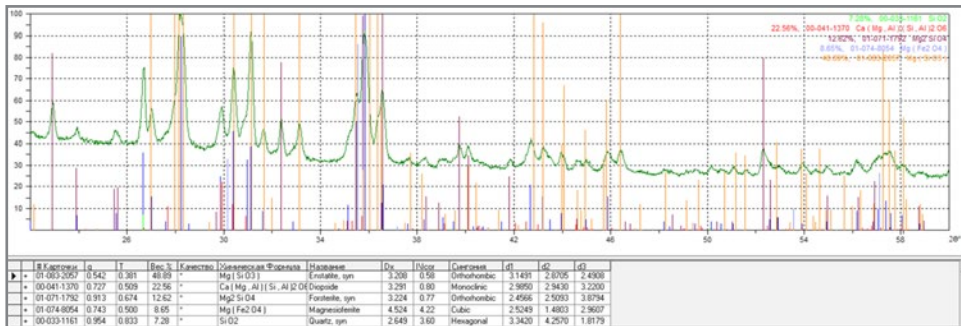
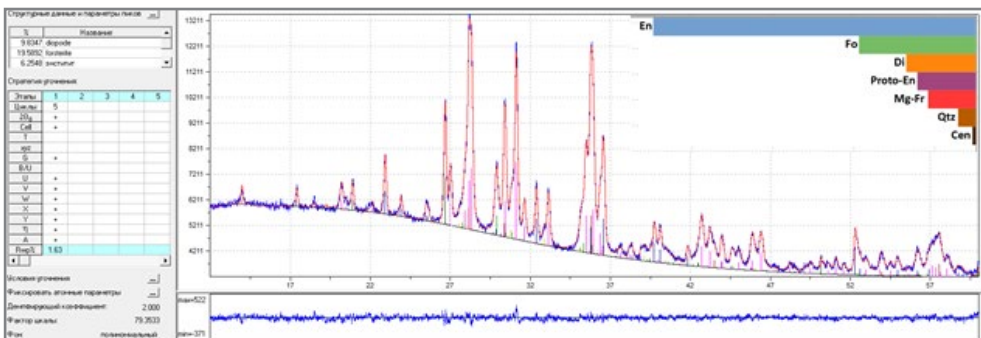


Рис. 2. Пример качественного и полуквантитативного анализа минерального состава магнезиально-силикатного огнеупора.



Атомные данные для - энстатит1

ID	Эл 1	Эл 2	Эл 3	G1	G2
Mg1	Mg			1.0460	
Mg2	Mg			1.0542	
SiA	Si			0.9516	
SiB	Si			0.9621	
O1A	O			1.0286	
O1B	O			0.9724	
O2A	O			0.9787	
O2B	O			0.9812	
O3A	O			0.9772	

Структурные данные и параметры пиков

Фаза: энстатит1

Пространственная группа: P b c a Номер: 61

✓ Применить 1

Параметры элементарной ячейки:

a: 18.25245 α: 90
b: 8.79866 β: 90
c: 5.19785 γ: 90

Химическая формула: Mg16.801 O47.539 Si15.309

Рис. 3. Пример количественного анализа минерального состава магнезиально-силикатной огнеупора полнопрофильным методом Ритвельда. При анализе уточняли заселенности в структуре ромбического энстатита. Наблюдается незначительное увеличение заселенностей в позициях атомов магния, скорее всего, за счет присутствия изоморфной примеси железа ($Mg_{0.85}Fe_{0.15}SiO_3$). Об этом свидетельствует и наблюдаемое увеличение ПЭЯ энстатита.

ПРИМЕРЫ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОГО АНАЛИЗА ОГНЕУПОРОВ

Пример 1. Муллитовые и муллитокорундовые огнеупоры.

Среди огнеупорных материалов и изделий большое значение имеют муллитовые и муллитокорундовые огнеупоры. В процессе разработки новых технологий, а также при технологическом контроле муллитовых огнеупоров важно знать, как проходят процессы фазообразования, какова степень муллитизации, т.е. соотношение муллита и корунда, либо муллита и андалузита, сколько образовалось стеклофазы.

Муллит – ценная высокоогнеупорная и химически устойчивая минералогическая составляющая, возникающая при обжиге огнеупоров. Она значительно повышает химическую стойкость, термостойкость, огнеупорность, механическую прочность, электроизоляционные и другие свойства изделий технического назначения.

Известны два основных способа муллитизации: путем термообработки sillimanита, кианита или андалузита (различные полиморфные модификации Al_2SiO_5 , либо путем плавления смеси двуокиси кремния или глины и окиси алюминия в электропечи. В начале процесса муллитизации решетка муллита обладает большим наличием дефектов, а затем по мере повышения температуры обжига кристаллическая решетка муллита совершенствуется.

Кроме того, для муллитокорундовых огнеупоров имеет очень большое значение содержание стеклофазы, которая используется в качестве связующего компонента в огнеупорных материалах и оказывает решающее влияние на их технические свойства. Стеклофаза образуется из расплава преимущественно силикатного состава (оксид кремния, выделившийся из каолинита, аморфный кремнезем в боксите и т.д.).

В бокситовых шамотах соотношение муллита и корунда зависит от температуры обжига в процессе производства, которая может варьировать от 1200 до 1350°C. Кроме указанных основных фаз в данном огнеупорном материале присутствуют железо- и титаносодержащие минералы, такие как гематит, псевдобрукит, рутил, титалит а также оксиды кремния – кристобалит и иногда кварц (рис. 4). Присутствие железа и титана положительно сказывается на процессах спекания и кристаллизации, поэтому требуется контроль их наличия и содержания.

В приведенном примере концентрация муллита достигает 80 масс. %, а содержание стеклофазы оценено в 13 %. Суммарная концентрация железосодержащих минералов (гематита и псевдобрукита) составляет менее 2 масс. %.

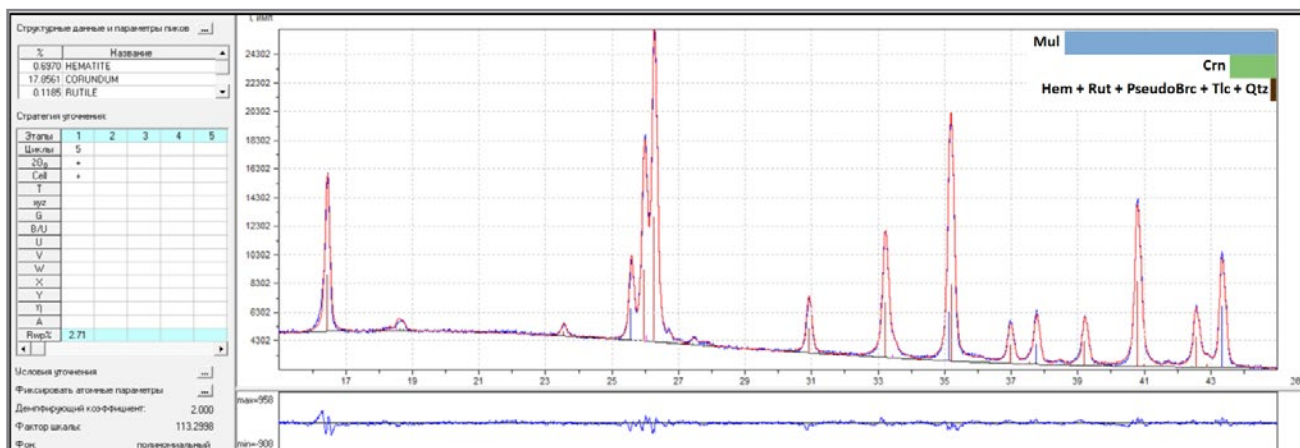
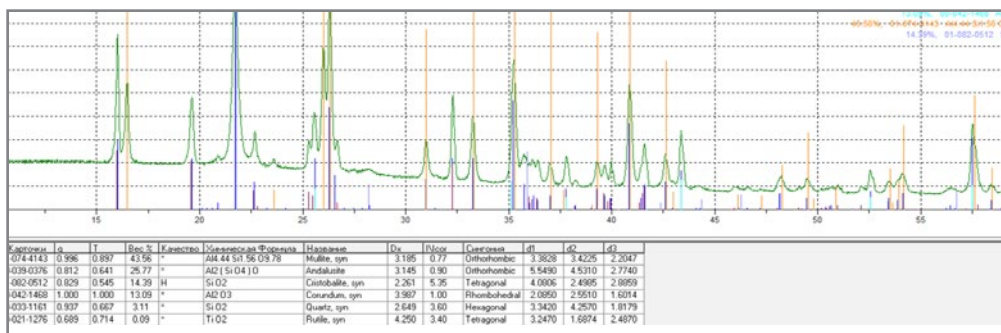
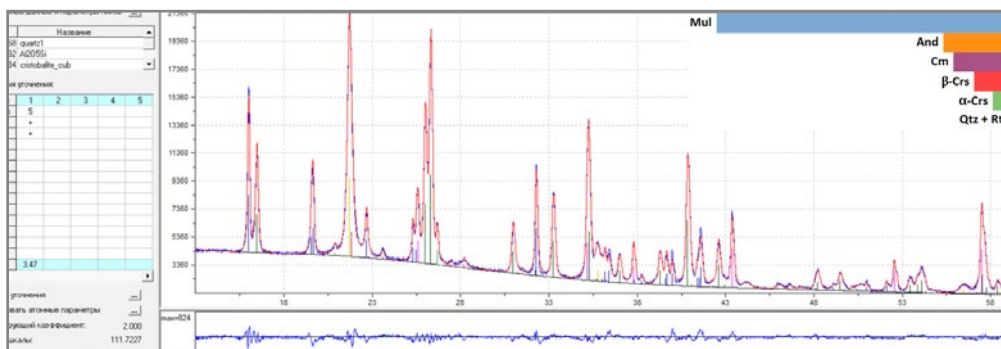


Рис. 4. Количественный анализ минерального состава бокситового шамота, обожженного при 1350 град.

Однако, традиционные высокоглиноземистые материалы, изготавливаемые на основе глинозема или боксита, не отвечают современному уровню требований по надежности и долговечности. Одним из решений данной задачи является производство новых огнеупоров на основе андалузита. Такие качества андалузита, как высокая чистота, достаточная стабильность объема, низкая пористость, активная муллитизация, низкая теплопроводность обосновывают его использование при производстве высококачественных огнеупоров. Андалузит является естественным «муллитобразователем».



а.



б.

Атомные данные для - mullite

ID	Эл1	Эл2	Эл3	G1	G2
Al	Al			0.9772	
AlT	Al			0.5599	
SiT	Si			0.2862	
AlT*	Al			0.1300	
SiT*	Si			0.0100	
Oab	O			0.9969	
Oc	O			0.4020	
Oc*	O			0.2687	

в.

Структурные данные и параметры пиков

Фаза: **mullite**

Пространственная группа: Номер:

Применить 1

Параметры элементарной ячейки:

a: 7.54856	α: 90
b: 7.69797	β: 90
c: 2.88770	γ: 90

Химическая формула:

г.

Рис. 5 Качественный (а) и количественный (б) анализ минерального состава огнеупорной керамики на основе андалузита. в) уточненные заселенности кристаллографических позиций в структуре муллита; г) рассчитанный по ним хим. состав на элементарную ячейку и ее уточненные параметры.

При высокотемпературном обжиге он преобразуется в муллит, а избыточный кремнезем образует сравнительно низкое количество стеклофазы, обладающей высокой вязкостью и сконцентрированной в капиллярных порах зерна. Таким образом, после обжига огнеупоры на основе андалузита становятся совершенно новыми материалами, состоящими из первичного и вторичного муллита и небольшого количества высоковязкой стеклофазы, что обеспечивает новые свойства огнеупоров, превосходящие свойства высокоглиноземистых огнеупоров других видов.

Пример рентгенодифракционного анализа муллитового огнеупора, полученного при обжиге андалузита, приведен на рис. 5.

Содержание муллита по данным уточнения методом Ритвельда (рис. 5б) составляет 60.0 масс. %. Сопутствующими минералами являются андалузит, корунд, две полиморфные модификации кристобалита, кварц и рутил. Содержание стеклофазы не превышает 10%.

При анализе была выявлена текстура для андалузита по направлению 110 и уточнен ее коэффициент до значения 0.4. В структуре нестехиометрического муллита были уточнены заселенности позиций Al/Si (рис. 5в), по которым был рассчитан химический состав на элементарную ячейку $Al_{4.7}Si_{1.2}O_{9.9}$. Уточнены ее параметры (рис. 5г).

Пример 2. Магнезиально-силикатные огнеупоры.

Среди керамических материалов значимое место занимают магнезиально-силикатные огнеупоры, сочетающие в себе высокую огнеупорность, химическую стойкость и повышенную прочность.

Огнеупорные изделия, изготовленные из природного магнезиально-силикатного сырья, называются форстеритовыми по названию минерала, который образуется в процессе обжига горных пород с добавками магнезита (см. рис. 2 и 3).

Необходимость существенного расширения производства и применения форстеритовых огнеупоров обусловлена большими запасами магнезиально-силикатного сырья, его низкой стоимостью, высокой температурой плавления форстерита (1890 °С), шлако- и металлоустойчивостью. Сырье для этого вида огнеупорной продукции представлено оливинитом, дунитом, серпентинитом.

Вовлечение магнезиально-силикатных пород в огнеупорную промышленность расширяет сырьевую базу и улучшает экологическую обстановку на горнорудных предприятиях, где они до настоящего времени направляются в отвалы. Экспериментально установлено, что современные технологии позволяют использовать магнезиальное минеральное сырьё практически всех известных месторождений.

При обжиге серпентинитов и оливинсодержащего сырья до 600-900 °С выделяется форстерит, метасиликат магния $MgSiO_3$ (энстатит) и оксид железа.

При дальнейшем нагревании до 1200 °С форстерит, соединяясь со свободным кремнеземом и оксидом железа, образует магнезиоферрит $MgFe_2O_4$ и полиморфные модификации силиката магния $MgSiO_3$ – энстатит, протоэнстатит и клиноэнстатит. Вопрос полиморфизма силикатов магния изучен не до конца и представляет интерес с практической точки зрения.

Известно, что переход протоформы в клиноэнстатит приводит к растрескиванию изделий. Стабилизировать протоэнстатит можно добавкой оксида кремния, поскольку стекловидная фаза препятствует такому переходу, но стабилизация является неполной (П.Г. Усов, В.И. Верещагин. К полиморфизму метасиликата магния в стеатитовых изделиях при низких температурах. Изв. ТПИ №196. Томск, 1968). Даже весьма малые механические напряжения могут перевести протоэнстатит в клиноэнстатит, что необходимо учитывать при подготовке проб для рентгенодифракционного анализа, подбирая оптимальные условия измельчения исходных проб.

В приведенном примере (см. рис. 2 и 3) суммарное содержание метасиликатов составляет более 60%, что значительно превышает суммарное содержание форстерита (менее 20%) и магнезиоферрита (более 5%). Также в данном огнеупоре присутствует около 10 % кальций-содержащего минерала диопсида, но зато отсутствуют минералы, содержащие алюминий.

В зависимости от вида сырья и готового продукта предметом контроля со стороны рентгенодифракционного анализа могут быть: содержание форстерита в форстеритовых огнеупорах или соотношение полиморфных модификаций силиката магния для различных видов керамики.

Пример 3. Огнеупорные бетоны на основе магнезиальных материалов.

Огнеупорные бетоны на основе магнезиальных материалов используются для изготовления огнеупорных футеровок тепловых агрегатов, применяемых в различных отраслях промышленности. Они имеют огромное значение для промышленности, т.к. из широко доступных это одни из самых высокоогнеупорных материалов. В общем объеме производства огнеупоров доля магнезиальных за последние 10-15 лет возросла примерно с 20 до 25 %.

Среди них большое значение имеют бетоны на основе глинозема и шпинели, в которых присутствуют нестехиометричные твердые растворы $(Mg,Al)Al_2O_4$. Такие твердые растворы на основе шпинели часто демонстрируют неоднородное распределение Mg/Al в материале, приводящее к образованию двух и более структурных состояний, которые диагностируются по расщеплению рефлексов шпинели на рентгенограммах (рис. 6). При этом уточняются концентрации каждого структурного состояния шпинели, рассчитываются параметры их элементарных ячеек, по которым оценивается отношение Mg/Al с точностью 5% (рис. 7).

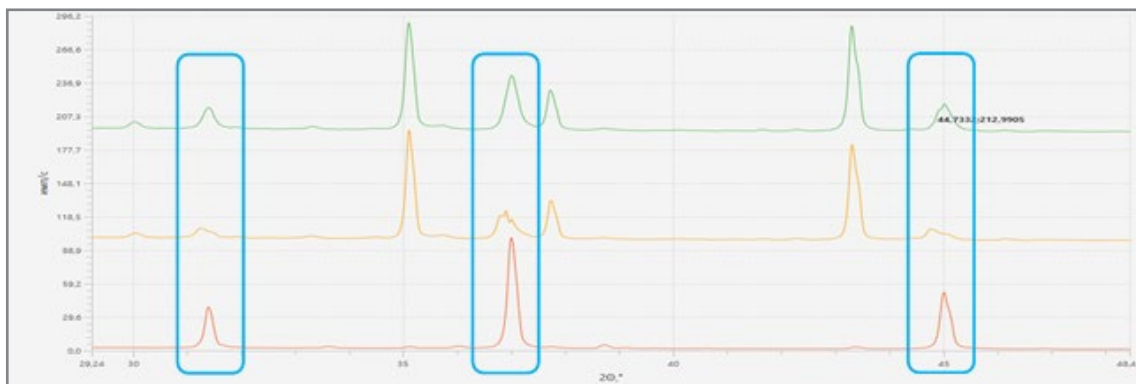


Рис. 6 Сравнение рентгенограмм бетонов со структурно однородной (красная линия) и неоднородной (желтая и зеленая линии) шпинелью. Рамкой обведены пики шпинели, демонстрирующие расщепление.

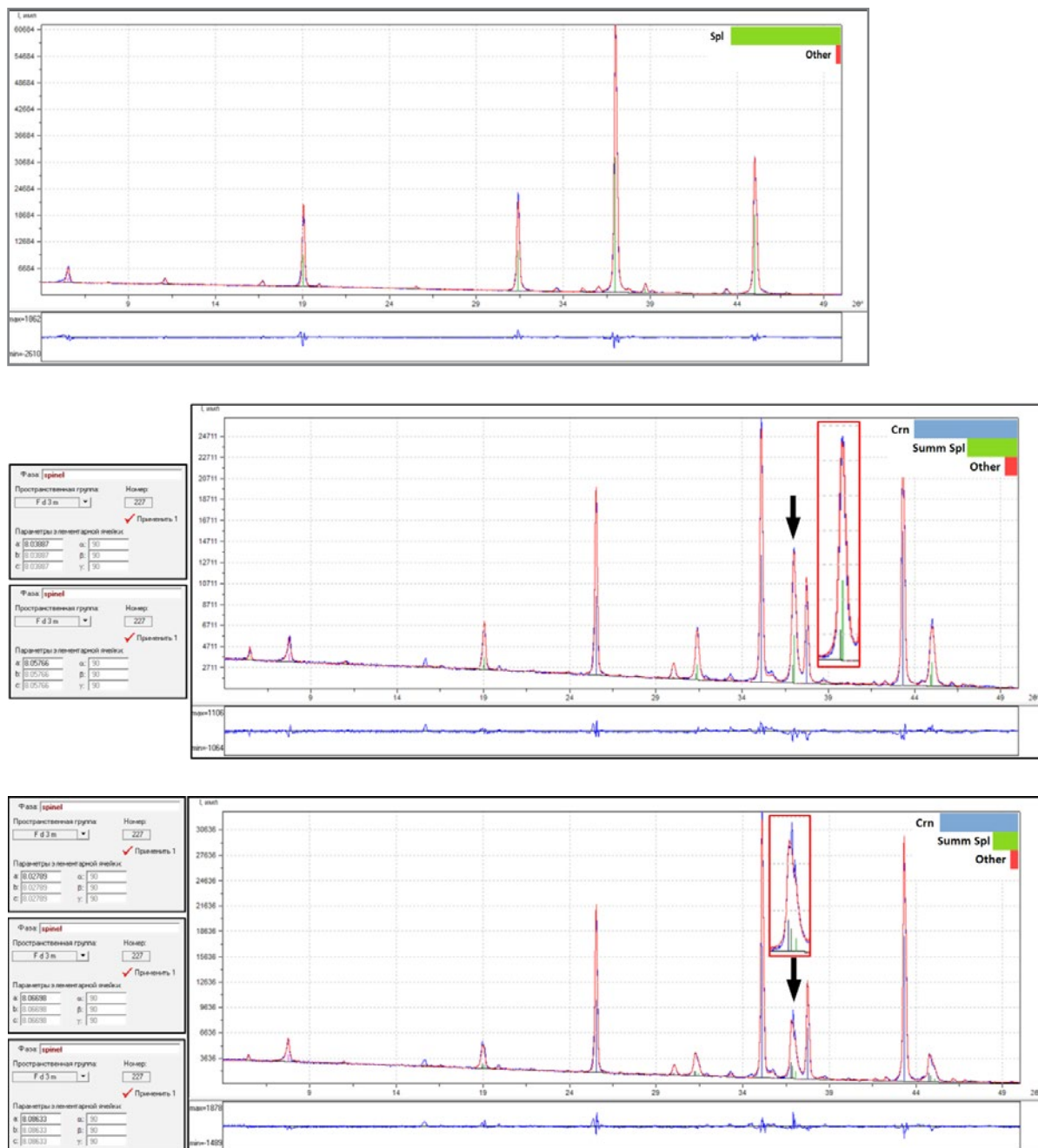


Рис. 7 Количественная оценка минерального состава огнеупорного бетона и структурного состояния шпинели в нем. Слева показаны уточненные ПЭЯ нестехиометрических шпинелей с различным отношением Mg/Al в структуре, сосуществующие в одном образце.

Так, в одном из приведенных примеров были обнаружены три разновидности шпинели с ПЭЯ $a = 8.028, 8.067$ и 8.086 \AA . Таким образом, разброс ПЭЯ составил 0.08 \AA , при этом последнее значение ПЭЯ отвечает стехиометрической шпинели MgAl_2O_4 . При замещении атомами Al атомов Mg в структуре шпинели наблюдается уменьшение ячейки. Если четверть атомов Mg замещена атомами Al, то ячейка шпинели уменьшается до значения $a = 8.02 \text{ \AA}$. Если половина атомов Mg замещена атомами Al, то ПЭЯ шпинели становится меньше 7.98 \AA .

Таким образом, на каждые 0.01 Å приходится 5% атомов Al, замещающих атомы Mg в структуре шпинели. Следовательно, уменьшение ПЭЯ на 0.08 Å до значения $a = 8.028 \text{ \AA}$ вызвано замещением 40% атомов Mg на атомы Al, т.е. кристаллохимическая формула такой шпинели можно записать как $(\text{Mg}_{0.6}\text{Al}_{0.4})\text{Al}_2\text{O}_4$. $a = 8.067 \text{ \AA}$ соответствует шпинели состава $(\text{Mg}_{0.8}\text{Al}_{0.2})\text{Al}_2\text{O}_4$, где 20% атомов Mg замещено на атомы алюминия.

Исходя из вышеизложенного, можно довольно точно оценить содержание Al в шпинели по определенному значению ПЭЯ ее кубической решетки, что важно знать для технологии производства данного вида огнеупоров.

ВЫВОДЫ

Таким образом, рентгенодифракционный метод оказывается весьма информативен для технологического контроля сырья и готовых изделий при производстве огнеупорных материалов, позволяя полноценно анализировать не только их минеральный состав и степень кристалличности, но и выявлять те структурные особенности, которые оказывают существенное влияние на их физико-механические свойства.

Рассмотренные примеры рентгенофазового анализа различных огнеупорных материалов наглядно демонстрируют аналитические возможности многофункционального дифрактометра ДРОН-8 производства АО «ИЦ «Буревестник» (Санкт-Петербург), оснащенного зеркалом Гебеля, позиционно-чувствительным детектором и аналитическим программным обеспечением. Наличие данных устройств позволяет получать надежные рентгенодифракционные данные, в том числе в ближних углах, с высоким угловым разрешением и за реальное время, что обеспечивает своевременное решение текущих производственных и научно-исследовательских задач.