

В. В. ГОНЧАРОВ

**О ФАЗОВОМ СОСТАВЕ ОБОЖЖЕННОГО САТКИНСКОГО  
МАГНЕЗИТА**

(Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 25 XI 1946)

Низкая по сравнению с огнеупорностью температура начала деформации магнезитового огнеупора под нагрузкой объясняется обычно наличием в нем стекла и легкоплавких соединений (<sup>2,3,5,8</sup>). Несмотря на это, фазовый состав обожженного магнезита остается до сих пор далеко не выясненным. В частности, это относится к саткинскому магнезиту, месторождение которого пользуется мировой известностью и занимает у нас исключительное положение. В настоящей статье излагаются кратко некоторые данные, восполняющие отмеченный пробел.

Материалом для исследования послужили характерные образцы саткинского сырого (№№ 1, 2, 5 и 7) и обожженного в заводских

Валовые химические анализы магнезита\*

№ образца	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
1	1,77	сл.	0,70	2,66	1,20	93,69
2	1,54	—	0,08	2,02	2,99	93,37
5	9,35	—	2,41	2,22	0,95	85,06
7	0,21	—	0,08	1,69	сл.	98,02
8	1,08	сл.	0,24	1,96	0,88	96,06
789	3,84	сл.	1,54	2,36	2,68	89,70
799	2,08	сл.	0,58	1,76	1,44	93,90

\* Анализы пересчитаны на вес прокаленного материала.

печах (№№ 8, 789, 799) магнезита, химический состав которых показан в таблице.

Сырой магнезит измельчался до прохождения через сито с ячейкой 0,06 мм, после чего из него под давлением 100 кг/см<sup>2</sup> прессовались образцы, которые обжигались в криптоловой электропечи на 1400, 1500, 1600 и 1700° с двухчасовой выдержкой. Образцы магнезита лабораторного и заводского обжигов исследовались по одной и той же схеме.

В шлифах лабораторные образцы отличаются в + николях по количеству присутствующего в них форстерита. В проходящем свете они сложены мелкозернистой, желтовато-золотистой массой периклаза,

величина зерен которого достигает при  $1700^\circ$   $0,03-0,07$  мм в поперечнике. Заводской магнезит состоит главным образом из золотистожелтых зерен периклаза с  $N$  между  $1,74$  и  $1,76$ ; у более темноокрашенных зерен  $N > 1,76$ .

Величина нерастворимых остатков после обработки обожженного на различные температуры магнезита  $10\%$  раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в течение часа на водяной бане остается для данного образца примерно одинаковой. В зависимости от химического состава магнезита количество нерастворимых остатков колеблется от  $2$  до  $30\%$ . Нерастворимые остатки заводских образцов №№  $8$ ,  $799$  и  $789$  равны, соответственно,  $4,32$ ,  $7,50$  и  $15,06\%$ .

Просмотр под микроскопом в иммерзии показал, что нерастворимые остатки лабораторных образцов слагаются: 1) темнотемными агрегатами окислов железа с неровными, расплывчатыми очертаниями,  $N > 1,78$ , 2) периклазом и 3) форстеритом, соотношение которых в разных образцах различно. Светопреломление форстерита, содержащего нередко выделения периклаза, равно; в среднем,  $1,665$ .

В нерастворимых остатках заводских образцов были найдены, кроме того, единичные зерна: 1) изотропного вещества с  $N < 1,56$ , 2) бесцветного изотропного вещества с  $N > 1,70$  и 3) красно-бурые выделения в периклазе с высоким рельефом. Изотропные зерна с  $N < 1,56$  были приняты за стекло и с  $N > 1,70$  — за шпинель, а выделения в периклазе — за магнезиоферрит.

Сравнение валовых химических анализов нерастворимых остатков и исходных материалов до обработки обнаружило, что  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  почти полностью удерживаются в нерастворимых остатках. По растворимости  $\text{CaO}$  образцы делятся на две группы, а именно: в остатках образцов №№  $5$ ,  $8$  и  $799$  содержится не более  $\frac{1}{4}$  первоначального количества  $\text{CaO}$ , а в остатках других образцов связывается примерно от  $\frac{1}{3}$  до  $\frac{3}{4}$  исходной  $\text{CaO}$ . Растворимую часть  $\text{CaO}$  следует считать свободной  $\text{CaO}$ .

Согласно результатам рентгенографического исследования, на дебаеграмме образца №  $1$ , обожженного на  $1600^\circ$ , фиксируются линии периклаза и магнезиоферрита, а в дебаеграмме образца №  $5$  ( $1600^\circ$ ) — линии периклаза и форстерита. Дебаеграммы остальных образцов, укладываемых по составу между двумя предыдущими, не получались. На дебаеграммах нерастворимых остатков линии принадлежат форстериту, магнезиоферриту, периклазу и окиси железа\*. Последняя находится, по видимому, в небольшом количестве, так как ее линии сравнительно редки и интенсивность их невелика. Это относится также и к периклазу, если не иметь в виду образец №  $2$ , в котором, судя по дебаеграммам, его содержится больше, чем в других образцах.

Как видно из предыдущего, величина нерастворимых остатков и качественно-количественный минералогический состав данного образца магнезита практически не меняются в интервале температур  $1400-1600^\circ$ . Следовательно, взаимодействие между слагающими магнезит окислами проходит с максимальной полнотой при  $1400^\circ$ . Интересно отметить, что при обжигах смеси, приготовленной из свежесажденных окислов и отвечающей по составу типичному образцу магнезита, в отношении минералообразования наблюдается полная аналогия; обожженный в лабораторных условиях саткинский магнезит слагается периклазом, магнезиоферритом, ортосиликатом кальция и магнезия и свободной окисью кальция.

Состав ортосиликата, рассчитанный из допущения, что им связывается вся  $\text{SiO}_2$  исходного материала и  $\text{CaO}$  нерастворимого остатка,

\* В качестве эталона снимался прокаленный на горелке Теклу свежесажденный гидрат окиси железа. Проба на  $\text{FeO}$  в прокаленном препарате дала отрицательный результат.

колеблется в следующих пределах: 0,0130—0,2557 CaO, 1,7443—1,9870 MgO-SiO<sub>2</sub>. Не мешает отметить, что подобный расчет состава ортосиликата является более обоснованным, чем обычно принятый расчет по валовому содержанию SiO<sub>2</sub> и CaO.

Чтобы объяснить нахождение свободной Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в нерастворимых остатках, можно допустить, что: 1) соответствующая часть Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходном материале не связана или 2) она появляется при разложении железосодержащих соединений раствором NH<sub>4</sub>Cl. Первое предположение подтверждается теми данными, по которым *N* железистого (окрашенного) периклаза не отличается от *N* чисто магнезиального периклаза (1,4) и окись железа образует с последним механическую смесь. По другим определениям (<sup>6,7</sup>) и, в частности, приведенным здесь, *N* окрашенного периклаза выше, чем *N* нормального периклаза, что говорит о твердых растворах. Справедливость второго предположения в настоящей работе подтверждения не получила. Таким образом, вопрос о происхождении свободной Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> требует выяснения.

Взаимоотношения между периклазом и магнезиоферритом в магнезитовом огнеупоре нельзя считать достаточно выясненными. Имея в виду попутное исследование смесей MgO — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, результаты которого здесь не приводятся, можно предположить, что, начиная с определенного содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в обожженном магнезите образуются твердые растворы двух родов: в одном из них преобладает периклаз и в другом — магнезиоферрит.

Часто упоминаемое в литературе стекло фиксируется в магнезите заводского обжига лишь в иммерзионных препаратах в виде единичных зерен. В отношении окиси алюминия можно предположить, что она связывается шпинелью, за которую были приняты единичные зерна с высоким *N*. Однако этой шпинели, повидимому, недостаточно, чтобы связать всю Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Основываясь на результатах настоящей работы, можно утверждать, что очень важное значение, приписываемое стеклу и легкоплавким соединениям, совершенно не оправдывается на саткинском магнезите. Если даже допустить, что эти составляющие остаются незамеченными или устанавливаются частично, как, например, стекло, то количество их крайне мало и не может отразиться сколько-нибудь существенно на поведении магнезитового огнеупора под нагрузкой при высоких температурах. Фазовый состав, безотносительно к физическим изменениям черепка в процессе обжига, не меняется в интервале температур 1400—1700°. Производственный высокотемпературный обжиг диктуется не фазовым составом, а физической стороной явлений, протекающих в черепке магнезитового огнеупора и сообщающих ему нужные технические свойства. Поскольку заметное улучшение свойств саткинского магнезитового огнеупора за счет его фазового состава исключается в рамках принятого технологического процесса, необходимо сделать вывод, что решение задачи в этом направлении должно предусматривать коренную перестройку как технологии, так и рецептуры.

Поступило  
25 XI 1946

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. С. Белянкин и Б. В. Иванов, Тр. Петрогр. ин-та АН СССР, в. 11, 111 (1937). <sup>2</sup> П. П. Будников и Д. А. Ниренштейн, Огнеупоры, № 6, 437 (1935). <sup>3</sup> П. С. Мамыкин, Высокоогнеупорные материалы для мартеновской печи, 1939. <sup>4</sup> Н. С. Мануилова, Огнеупоры, № 1, 45 (1936). <sup>5</sup> Б. Я. Пинес, Физические и физико-химические процессы при износе огнеупоров в сталеплавильных агрегатах, 1935. <sup>6</sup> В. А. Руднева, Огнеупоры, № 10, 538 (1940). <sup>7</sup> O. Andersen, J. Am Cer. Soc., 17, No. 8, 221 (1934). <sup>8</sup> A. W. Comber, Magnesite as Refractory, London 1937.