

УДК 666.762

doi:10.20998/2413-4295.2023.02.10

## МЕХАНІЗМИ АДАПТАЦІЇ ПЕРИКЛАЗОШПІНЕЛЬНИХ ВОГНЕТРИВІВ ДО ТЕРМОУДАРІВ

**С. М. ЛОГВІНКОВ<sup>1</sup>, О. М. БОРИСЕНКО<sup>2\*</sup>, А. А. ІВАШУРА<sup>3</sup>, Г. М. ШАБАНОВА<sup>2</sup>,  
В. М. ШУМЕЙКО<sup>2</sup>, А. М. КОРОГОДСЬКА<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> кафедра готельного і ресторанного бізнесу, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, Харків, УКРАЇНА

<sup>2</sup> кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, УКРАЇНА

<sup>3</sup> кафедра здорового способу життя і безпеки життєдіяльності, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, Харків, УКРАЇНА

<sup>4</sup> кафедра загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, УКРАЇНА

\*e-mail: onborisenko@ukr.net

**АНОТАЦІЯ** У групі периклазошпінельних вогнетривів відбувається зміна динаміки попиту на магнезітохромітові та хромомagneзитові вогнетриви, у фазовому складі яких є  $MgCr_2O_4$  – магнезіальнохроміста шпінель, що зумовлено екологічною небезпекою будь-яких сполук шестивалентного хрому. Зазначені причини стимулюють пошук альтернативних вогнетривів для заміни хромовмісних. Периклазошпінельні вогнетриви системи  $MgO - MgAl_2O_4$  погано змочуються розплавом цементного клінкеру і футерування з них не набирає гарнісаж (обмазку), що є обов'язковою технічною вимогою. Потрібна була розробка нового виду периклазошпінельних вогнетривів на основі більш багатокomпонентних оксидних систем. При цьому повинно вирішуватися завдання забезпечення їхньої високої термостійкості. Таким чином, дослідження механізмів адаптації матеріалів системи  $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ , які протидіють термічним напругам у вогнетриві, є актуальним. Розроблено новий периклазошпінельний вогнетривкий матеріал, фазовий склад якого модифікований  $FeO$ - і  $TiO_2$ -вмісною заздалегідь синтезованою добавкою. Вогнетриви з розробленого матеріалу відповідають технічним вимогам, що визначають експлуатаційну надійність під час застосування для футерування високотемпературних зон обертюв печей випалу портландцементного клінкеру. Термостійкість матеріалу визначається його здібностями протидіяти термічним напругам, обумовлених невеликим розширенням/стисненням окремих структурних блоків матеріалу і є причиною порушення його суцільності та подальшого руйнування. Окремі механізми адаптації продемонстровано та обговорено за результатами аналізу рентгенофазових та електронномікроскопічних досліджень. Деякі з обговорених механізмів нетрадиційні для технологічної практики тугоплавких неметалевих матеріалів та доповнюють інструментарій матеріалознавців. Досягнуті результати та деякі технологічні способи забезпечення термостійкості мають ознаки універсальності та можуть застосовуватись для різних видів гетерофазних тугоплавких неметалевих матеріалів

**Ключові слова:** периклазошпінельні вогнетриви; обертюва піч; термостійкість; шпінельні фази; механізми адаптації

## MECHANISMS OF ADAPTATION PERICLASE-SPINEL REFRACTORIES TO THERMAL SHOCKS

**S. LOGVINKOV<sup>1</sup>, O. BORYSENKO<sup>2</sup>, A. IVASHURA<sup>3</sup>, G. SHABANOVA<sup>2</sup>, V. SHUMEJKO<sup>2</sup>,  
A. KOROHODSKA<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Department of Hotel and Restaurant Business, Simon Kuznets Kharkov National University of Economics, Kharkiv, UKRAINE

<sup>2</sup> Department of Ceramics, Refractory Materials, Glass and Enamels Technology, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, UKRAINE

<sup>3</sup> Department of Healthy Lifestyle and Life Safety, Simon Kuznets Kharkov National University of Economics, Kharkiv, UKRAINE

<sup>4</sup> Department of General and Inorganic Chemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, UKRAINE

**ABSTRACT** In the group of periclase spinel refractories, the dynamics of demand for magnesite-chromite and chromium-magnesite refractories, which contain  $MgCr_2O_4$  – magnesia-chromium spinel – in their phase composition, is changing, due to the environmental hazard of any hexavalent chromium compounds. These reasons stimulate the search for alternative refractories to replace chromium-containing ones. Periclase-spinel refractories of the  $MgO - MgAl_2O_4$  system are poorly wetted by cement clinker melt and the lining made of them does not gain a garnish (coating), which is a mandatory technical requirement. It was necessary to develop a new type of periclase-spinel refractories based on more multicomponent oxide systems. At the same time, the task of ensuring their high heat resistance should be solved. Thus, the study of the mechanisms of adaptation of materials of the  $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$  system, which counteract thermal stresses in refractories, is relevant. A new periclase-spinel refractory material has been developed, the phase composition of which is modified by a  $FeO$ - and  $TiO_2$ -containing pre-synthesized additive. Refractories made of the developed material meet the technical requirements that determine operational reliability when used for lining high-temperature zones of rotary kilns for firing Portland cement clinker. The thermal resistance of a material is determined by its ability to withstand thermal stresses caused by the involuntary expansion/contraction of individual structural blocks of the

*material and causing its breakdown and subsequent destruction. Some mechanisms of adaptation are demonstrated and discussed based on the results of the analysis of X-ray and electron microscopic studies. Some of the discussed mechanisms are unconventional for the technological practice of refractory nonmetallic materials and complement the toolkit of materials scientists. The achieved results and some technological methods of ensuring thermal stability have signs of universality and can be used for various types of heterophase refractory nonmetallic materials*

**Keywords:** periclase-spinel refractories; rotary kiln; heat resistance; spinel phases; adaptation mechanisms

## Вступ

Нині спостерігається тенденція зростання виробництва та застосування периклазошпінельних вогнетривів системи  $MgO-MgAl_2O_4$ . Ця тенденція зумовлена кількома причинами. Донедавна вогнетривкі заводи мали можливість виробляти такі вогнетриви за рахунок введення периклазовмісних компонентів до шихти, що забезпечувало синтез шпінелі безпосередньо під час випалювання виробів, а також застосовуючи заздалегідь синтезовану методом спікання алюмомагнезійну шпінель у шихтовому складі.

В останнє десятиліття на світовому ринку сировини для вогнетривкої промисловості є можливість придбання електроплавленої шпінелі від різних виробників (передусім Німеччина та Китай), різного гранулометричного складу та зі стабільним оксидним складом, що містить шпінельні тверді розчини з надлишком  $MgO$ , з надлишком  $Al_2O_3$  або стехіометричну шпінель (78%  $Al_2O_3$ ). При цьому доступна цінова категорія електроплавленої шпінелі дозволяє її використовувати для виготовлення периклазошпінельних вогнетривів у промислових масштабах. Крім того, периклазошпінельні вогнетриви на відміну від периклазових мають підвищену термостійкість, міцність і знижену відкриту пористість. Ці властивості визначають затребуваність таких вогнетривів для освоєння нових технологічних процесів у різних галузях промисловості, де параметри експлуатаційних навантажень критичні для периклазових вогнетривів.

У групі периклазошпінельних вогнетривів також відбувається зміна динаміки попиту на магнезітохромітові та хромомагнезитові вогнетриви, у фазовому складі яких є  $MgCr_2O_4$  – магнезіальнохромиста шпінель. Зумовлено падіння попиту відмовою провідних виробників цементу від традиційних хромовмісних вогнетривів для футерування високотемпературних зон обертових печей. При цьому визначальним фактором виступає екологічна небезпека будь-яких сполук шестивалентного хрому, а  $CrO_3$  може в сучасних умовах експлуатації цементних печей утворюватися в зовнішніх шарах футерки з хромовмісних вогнетривів (спочатку присутній у вигляді  $Cr_2O_3$ , де валентність хрому дорівнює трьом і, відповідно, подібні сполуки відносяться до III класу небезпеки порівняно з I класом небезпеки для  $CrO_3$ ) [1-3]. З футерки сполуки Cr (VI) потрапляють у цемент, що залишається одним з наймасовіших будівельних матеріалів, а далі – в рослини, організми тварин і людини за рахунок пилення, вивітрювання і хорошої

розчинності у воді. Шляхи проникнення в організм сполук Cr (VI) найрізноманітніші – через шкіру, легені, їжу тощо. В організмі людини існують фізіологічні причини накопичення сполук Cr (VI), що при певній і досить низькій концентрації забезпечує не тільки сильну самостійну канцерогенну дію, але і ініціює зростання інших злочи́сних новоутворень.

Зазначені причини стимулювали пошук альтернативних вогнетривів для заміни хромовмісних. Периклазошпінельні вогнетриви системи  $MgO - MgAl_2O_4$  погано змочуються розплавом цементного клінкеру і футерування з них не набирає гарнісаж (обмазку), що є обов'язковою технічною вимогою. Потрібна була розробка нового виду периклазошпінельних вогнетривів на основі більш багатокомпонентних оксидних систем. При цьому вирішувалося завдання забезпечення їхньої високої термостійкості.

## Мета роботи

Дослідження механізмів адаптації матеріалів системи  $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ , що протидіють термічним напругам у вогнетриві є метою даної роботи.

## Теоретичні положення та методи досліджень

Хромовмісні периклазошпінельні вогнетриви традиційно застосовувалися для футерки обертових печей, оскільки вони здатні набирати гарнісаж, контактуючи з сировинними компонентами портландцементного клінкеру у високотемпературних зонах [4, 5]. При цьому  $MgO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MgAl_2O_4$  та  $MgCr_2O_4$  погано змочуються розплавом цементного клінкеру та набір гарнісажу забезпечується за рахунок наявності іншої фази у складі цих вогнетривів. Такою фазою є залізохромиста шпінель –  $FeCr_2O_4$ , яка у значній кількості присутня у вихідній мінеральній сировині у вигляді хромистого залізняку. В основній залізовмісній фазі портландцементного клінкеру (браунмілерит –  $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ ) є певна киснева нестехіометрія, завдяки чому спостерігається хімічна спорідненість з  $FeO$  у складі залізохромистої шпінелі та забезпечується набір гарнісажу. Тому, логічно модифікувати периклазошпінельні вогнетриви добавкою  $FeO$ . Однак, безпосереднє введення сполук Fe (+2) до складу шихти для отримання вогнетривів проблематично через швидке окиснення  $FeO$  до  $Fe_2O_3$  ще до початку реакцій фазоутворення. Деякі виробники (Німеччина, Китай) йдуть шляхом попереднього синтезу в контрольованих газових середовищах модифікуючих добавок, що містять

шпінельні фази:  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  – герциніт,  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Al}_2\text{O}_4$  – плеонаст [6-9]. Крім того, кількість  $\text{FeO}$  необхідно суттєво обмежити порівняно з хромовмісними периклазошпінельними вогнетривами через можливість утворення твердих розчинів  $\text{FeO}$  в периклазі – магнезівюститів, що призводить до різкого зниження температури плавлення зі збільшенням концентрації  $\text{FeO}$  і, відповідно, погіршуються вогнетривкість і температура деформації. Надмірне утворення магнезівюститів раціонально обмежувати за рахунок зв'язування  $\text{FeO}$  для синтезу інших фаз. Зокрема, добавка  $\text{TiO}_2$  дозволяє не тільки зв'язати  $\text{FeO}$  у складі ульвошпінелі ( $\text{TiFe}_2\text{O}_4$ ), але й забезпечити додатковий синтез іншої шпінелі – кванділіту ( $\text{TiMg}_2\text{O}_4$ ) під час взаємодії з периклазом [10-12]. Зазначені обставини зумовили вибір вихідної оксидної системи під час розробки периклазошпінельних вогнетривів для футеровки обортових печей випалу портландцементного клінкеру.

У зв'язку з передбачуваним реакційно-формулюючим впливом добавки для забезпечення підвищених властивостей міцності, – її сумарний оксидний склад вибирався далеко від концентраційної області термодинамічно рівноважного фазового складу вогнетриву. З цією метою було проведено термодинамічні розрахунки та досліджено субсолідусну будову всіх потрібних підсистем та чотирикомпонентної системи  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$  [13-16]. За результатами цих досліджень встановлена концентраційна область термодинамічно рівноважного фазового складу досліджуваних вогнетривів, яка обмежена складами сполук, що становлять вершини елементарного тетраедра  $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ . Крім того, була встановлена складна субсолідусна будова досліджуваної системи, яка змінюється у різних температурних інтервалах і, відповідно, складається з

різних елементарних тетраєдрів (визначають всі термодинамічно стабільні 2, 3 і 4 фазні комбінації) та різної їх кількості (10–13, які визначають число розгалуження шляхів кристалізації/плавлення під час реакційного формування фазового складу вогнетриву). Отримані результати дозволили розрахувати об'ємні зміни при протіканні твердофазних обмінних реакцій та виділити найбільш технологічно небезпечні взаємодії з ризиком порушення цілісності вогнетриву [16].

Фізико-механічні властивості розроблених вогнетривів визначали стандартними методами, гармонізованими з відповідними Європейськими нормами (EN) та міжнародними стандартами (ISO). Термостійкість визначали на зразках-циліндрах (висота 65 мм, діаметр 50 мм) за кількістю перенесених термоциклів: 1300 °С – проточна вода. Критерієм руйнування вважалася тріщина, що візуально спостерігається на зразку або скол в будь-якому місці зразка. Рентгенофазовий аналіз виконувався на дифрактометрі ДРОН-3м у  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні. Мікроструктуру досліджували на сколах та аншлафах зразків за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-6390LV з енергодисперсним спектрометром AZtechEnergy для кількісного визначення вмісту хімічних елементів у локальних областях зразків (детектор X-max50).

### Обговорення результатів

Зразки попередньо синтезованої добавки (1520°C, витримка 3 години) мали водопоглинання 6,1%. За результатами рентгенофазового аналізу склафаза у складі добавки фактично відсутня (аморфне гало на дифрактограмі (рис. 1) не відзначається).

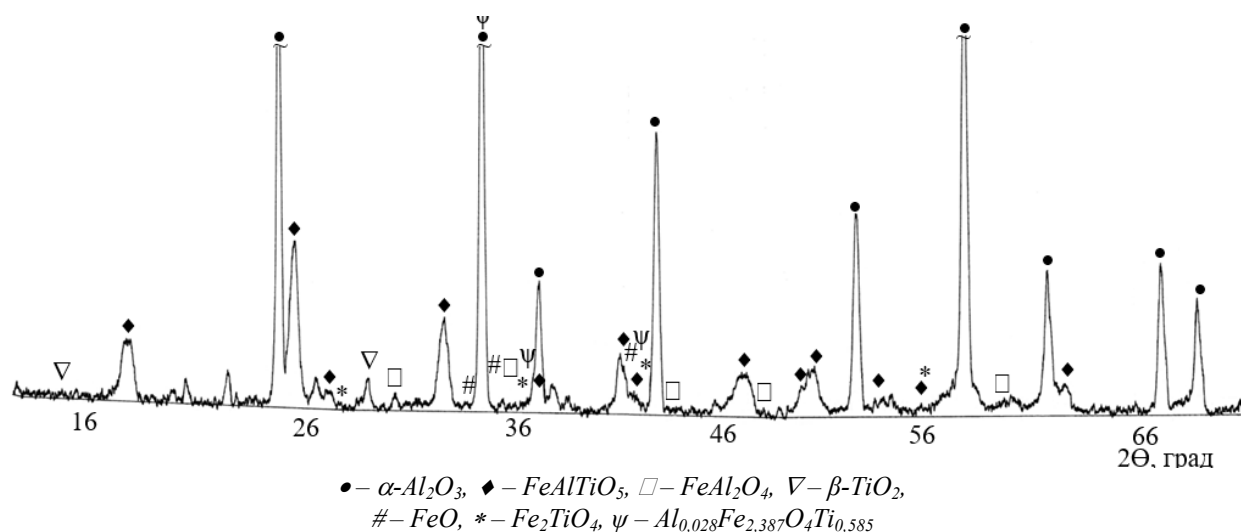


Рис. 1 – Дифрактограма матеріалу добавки

У гетерофазному складі матеріалу добавки ідентифікуються кристалічні фази: корунд  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; твердий метастабільний розчин складу  $\text{FeAlTiO}_5$ ; герциніт –  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ; ульвошпінель –  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ; твердий розчин на основі ульвошпінелі складного складу  $\text{Al}_{0,028}\text{Fe}_{2,387}\text{O}_4\text{Ti}_{0,585}$  і, можливо, продукти його фазового розпаду у вигляді  $\beta\text{-TiO}_2$  та  $\text{FeO}$  (рис. 1).

Введення тонкомолотої добавки до складу периклазошпінельної шихти у кількості 3 мас. % забезпечило зразкам вогнетриву характеристики, що відповідають технічним вимогам: щільність  $3,11 \text{ г/см}^3$ ; відкрита пористість  $\leq 17 \%$ ; межа міцності при стисканні 39 МПа; зміна розмірів після випалу ( $1520^\circ\text{C}$ , 3 години витримки) відсутня; термостійкість  $\geq 13$  теплостійкості ( $1300^\circ\text{C}$  – вода). За результатами рентгенофазового аналізу (рис. 2) у периклазошпінельному вогнетривку склофаза представлена вкрай обмеженої кількості, а основними кристалічними фазами є: периклаз –  $\text{MgO}$ ; монтичеліт

–  $\text{CaMgSiO}_4$ ; твердий шпінельний розчин складу  $\text{MgFe}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_4$  і псевдобрукіт –  $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ .

Зіставляючи фазові складі добавки та отриманого вогнетриву (рис. 1 і 2) видно, що жодної з кристалічних фаз добавки не ідентифікується у вогнетривку і це свідчить про реакційний характер спікання з проходженням кожної фази добавки свого шляху плавлення/кристалізації. Разом з тим фазовий склад вогнетриву не досягає термодинамічно рівноважного ( $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ). З домішки  $\text{CaO}$  у складі периклазу синтезується нецільова фаза – монтичеліт; частина оксиду заліза ізоморфно заміщає  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у складі алюомагнезійної шпінелі з утворенням твердого розчину  $\text{MgFe}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_4$ , в якому  $\text{Fe}^{+3}$  бере участь в утворенні тривалентної катіонної ґрати; кванділіт не утворюється через структурну стійкість метастабільного нижче  $1413 \text{ K}$  псевдобрукіту.

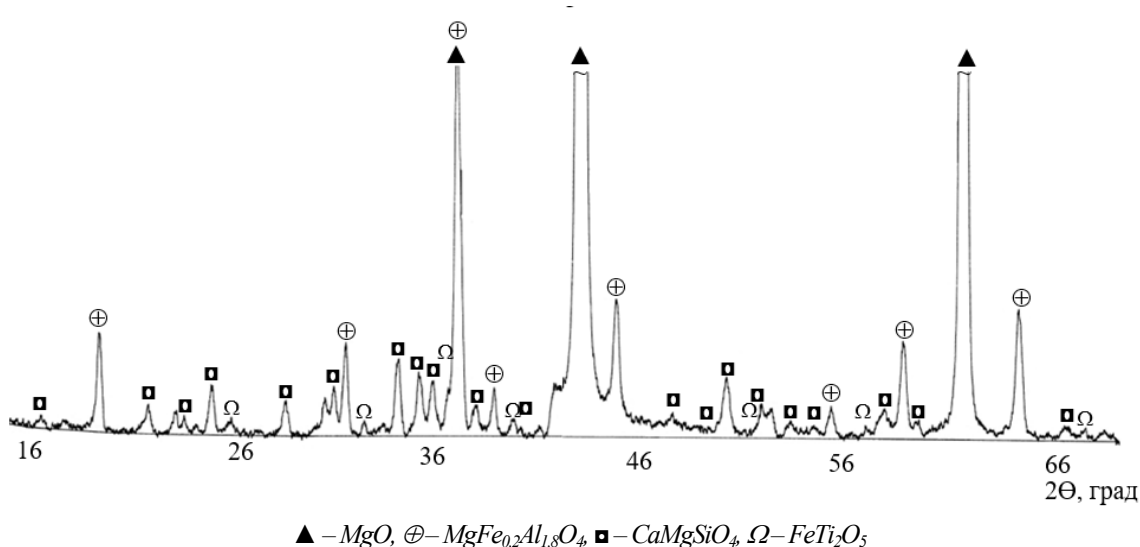


Рис. 2 – Дифрактограма периклазошпінельних вогнетривів

Нецільового синтезу монтичеліту, що знижує вогнетривкі властивості через порівняно низьку температуру плавлення, – можна уникнути шляхом застосування чистішого периклазу, що містить меншу кількість небажаних домішок ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ). Для розробленого складу матеріалу його вогнетривкість та початок температури деформації під навантаженням відповідали необхідним значенням:  $> 1700^\circ\text{C}$  та  $1580^\circ\text{C}$ , відповідно. Разом з тим, певна кількість монтичеліту здатна позитивно впливати на термостійкість, підвищуючи термопластичність матричної, тонкодисперсної складової вогнетриву. У цій ситуації виникнення локальних центрів плавлення сприяє розвитку пластичних деформацій та певної рухливості фрагментів структури матеріалу за рахунок компенсації пружної енергії утворення тріщин. З позицій теорії міцності енергія утворення тріщини складається з пружної енергії, що концентрується у вершині, а також ефективної енергії

утворення нової поверхні при розриві суцільності матеріалу з виникненням берегів тріщини. Ефективна енергія утворення нової поверхні є протидією пружній енергії і основний внесок в ефективну енергію забезпечують зміни вільної енергії Гіббса в сукупності з енергією, що поглинається пластичними деформаціями у вершині і під час руху тонких шарів по берегах тріщини. Тому підвищення адаптованості матеріалу до термоударів найбільш ефективно забезпечувати стоки для надлишку теплової енергії, що зберігається при різкому охолодженні. Роль стоків у розробленому вогнетриві виконують:

1. численні фазові зміни за рахунок поглинання надлишкової енергії на розвиток твердофазних реакцій у термодинамічно невідгукуючому напрямку (за раніше пройденими шляхами плавлення/кристалізації, де кожне розгалуження є додатковим фактором компенсації надлишкової енергії);

2. фазова мінливість за рахунок формування твердих розчинів з різним типом кристалічної решітки: шпінелеподібних (в псевдотетраедричній концентраційній ділянці системи  $MgAl_2O_4 - Mg_2TiO_4 - FeAl_2O_4 - Fe_2TiO_4$ ), корундоподібних (у псевдопотрійному перерізі системи  $Al_2O_3 - MgTiO_3$  (гейкеліт) –  $FeTiO_3$  ільменіт) та псевдобрукітових (у псевдопотрійному перерізі системи  $FeTi_2O_5 - Al_2TiO_5$  (тіаліт) –  $MgTi_2O_5$  (кароїт));

3. швидка релаксація фазового складу твердих розчинів до змін температури і парціального тиску кисню за рахунок катіонного обміну між різновалентними ґратами, аж до повної інвертності (зокрема, у ряді кванділітових твердих розчинів від  $2MgO \cdot TiO_2$  (тип «2-3»)  $\leftrightarrow$  до  $MgO \cdot Ti_2O_3$  (тип «2-3»)), де тип шпінельної структури відображає наявність 2, 3 і 4 валентних підґрат);

4. фазова мінливість за рахунок багатоваріантності ізо- та гетеровалентного ізоморфізму з генерацією катіонних вакансій (Va), що збільшують ступінь свободи та деформаційну рухливість кристалічної решітки (наприклад,  $3Mg^{2+} \rightarrow 2Al^{3+} + Va$ ), що легко помітити при зіставленні формульних записів в найбільш загальному вигляді:  $(Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+})(Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Va)(Fe^{2+}, Mg^{2+}, Va)_2(O^{2-})_4$  і  $(Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Ti^{4+})(Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Ti^{3+}, Va)_2(O^{2-})_4$ , відповідно.

5. деформаційно-структурні зміни та дисипація надлишкової енергії є перешкодами на шляху розвитку тріщин: дифузійна повзучість міжзерених кордонів та утворення дифузійної пористості за рахунок ефектів Кіркендала та Френкеля, відповідно; дисипація енергії при зіткненні зростаючої тріщини з мікротріщиною, що раніше сформувалася, з нанорозмірним новоутворенням, з міжфазним кордоном тощо.

Зазначені механізми фазової та структурної адаптації вогнетриву до термоударів не складають повний перелік і проявляються комбіновано у рамках взаємозв'язку «склад – структура – властивості». Для визначення структурно-фазових особливостей розробленого периклазошпінельного вогнетриву виконано електронномікроскопічні дослідження. Для кількісного елементного аналізу обрано локальну ділянку зразка, електронне зображення якого представлено на рис. 3 у верхньому лівому куті, а інші зображення відповідають картам щільності розподілу аналізованих елементів – кисню, магнію, алюмінію, кремнію та кальцію у площині обраної ділянки зразка.

Кисень розподілений не рівномірно, що відображає гетерофазність матеріалу зразка. Області підвищеної щільності кисню та магнію повторюють контури один одного на відповідних картах (рис. 3) та на рисунку спостерігаються зонами темного та темно-сірого кольору, що дозволяє ідентифікувати у них периклаз.

Розподіл алюмінію більш рівномірний, але є світлі області, що відносяться до  $FeTi_2O_5$  або  $CaMgSiO_4$ , де алюміній відсутній і ці фази ідентифіковані в матеріалі вогнетриву (рис. 2). Са та Si на картах розподілу також мають області зниженої

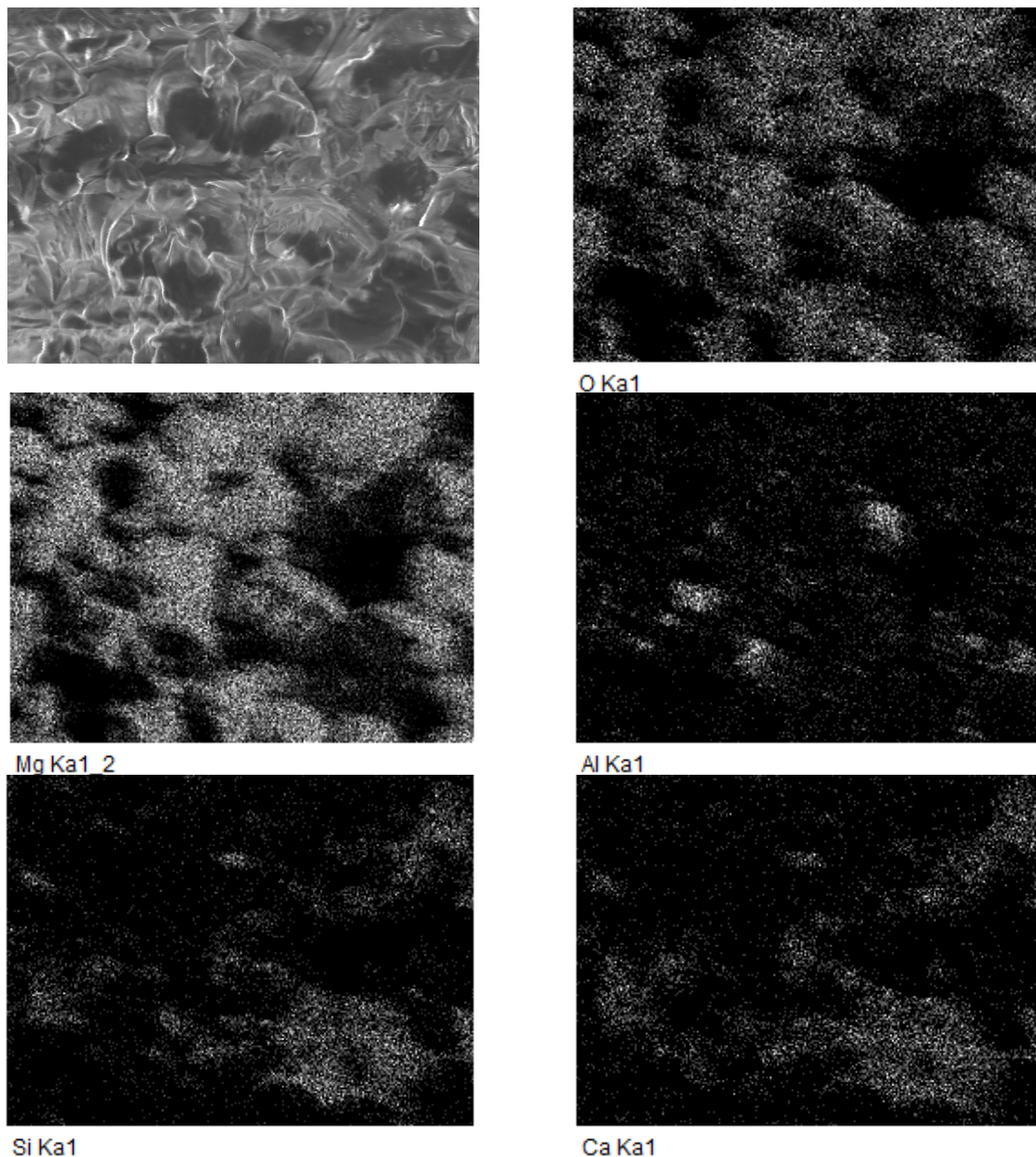
концентрації, які знаходяться на поверхні периклазових зерен з малою кількістю цих домішок, що впливає з збігу контурів світлих областей на картах Si та Ca з темними зонами на картах Mg та кисню (рис. 3). Результати визначення кількісного елементного складу за даними рентгендисперсного аналізу (мас. %): Mg –  $49,31 \pm 0,15$ ; Si –  $4,13 \pm 0,07$ ; Ca –  $4,07 \pm 0,07$  і Fe –  $1,07 \pm 0,10$ , а титан і натрій зафіксовані в кількості нижче 1%:  $0,46 \pm 0,06$  та  $0,48 \pm 0,05$  мас. % відповідно. Перераховуючи на прості оксиди склад локальної ділянки зразка відрізняється від оксидного складу шихти та представлений (мас. %): MgO – 81,76; SiO<sub>2</sub> – 8,83; CaO – 5,70; оксид заліза у перерахунку на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,53; TiO<sub>2</sub> – 0,77 та Na<sub>2</sub>O – 0,65.

На рис. 4а спостерігається тонкодисперсна частина вогнетриву, представлена сукупністю різнорозмірних частинок полігональної форми.

Великі (до 20 мкм) зерна темно-сірого кольору (периклаз) зустрічаються рідко, їхні елементи правильного огранювання кристалів кубічної сингонії зберігаються лише частково (на частинці в центрі рис.4а).

За рахунок округлення кутів між розорієнтованими частинками утворюються стики у формі трипроменевої зірки (Y) – ліворуч від центру на рис. 4а. Навколо зростків великих частинок периклазу спостерігаються напівкільцеві пори (ліворуч від центру рис. 4а) з максимальним розкриттям до 5 мкм, їх береги фактично вільні від світлих облямівків ультрадисперсних фаз, що дає підстави ідентифікувати світло-сірі частки – шпінельна фаза ( $MgFe_{0,2}Al_{1,8}O_4$ ).

Асоціація таких світло-сірих частинок спостерігається у правій половині мікрофотографії рис. 4а, їхня структура брикчеподібна, через вузькі світлі облямівки окремі зерна щільно контактують між собою. У нижньому лівому куті рис. 4а також спостерігаються агреговані дрібнодисперсні частинки світло-сірого кольору, проте світлі облямівки навколо них більш потужні і це дозволяє судити про більш високу концентрацію в них феротитанатів (порівнюючи з результатами рентгенофазового аналізу (рис. 2) можна ідентифікувати  $FeTi_2O_5$ ). Специфічний характер світлих облямівків навколо частинок шпінельної фази (рис. 4б) вказує на їх виділення з твердого розчину в ході охолодження після випалу вогнетриву. При цьому, феротитанати або продукти їх фазового розпаду служать сполучною для агрегованих шпінельних частинок світло-сірого кольору, а іноді організують і контакти з темно-сірими периклазовими частинками (рис. 4б нижче центру). За вищої роздільної здатності на рис. 4в спостерігається характерне нашарування частинок шпінельної фази, що в результаті знакозмінних температурних навантажень в сукупності з їх в'язко-пластичною поведінкою, плавновигнутих і складнопрофільних каверн (зокрема, лівіше центру вгорі на рис. 4в), а також при одночасному збереженні прямих контактів великих зерен периклазу – сприяє високій термостійкості та міцності матеріалу.



*Рис. 3 – Електронномікроскопічне зображення та карти розподілу елементів локальної зони зразка вогнетриву*

При подальшому збільшенні роздільної здатності мікроскопа фіксується типова графічна структура (ділянка правіше центру на рис. 4г) чергування паралельних світлих і темних смуг на поверхні частинки шпінельної фази (максимальна довжина світлих смуг 8 мкм, товщина – менше 0,5 мкм). Наявність вказаних графічних структур є індикатором фазового розпаду твердого шпінельного розчину під час охолодження і свідчить про ефективне модифікування матричної фази при реакційному спіканні периклазошпінельного вогнетриву. Особливості структури шпінельної частинки у вигляді смужок свідчить її нанорозмірна структура має області підвищеної та зниженої

концентрації феротитанатних компонентів. Очевидно, що ця особливість позитивно впливає не тільки на термостійкість матеріалу, але і підвищує хімічну спорідненість з алюмоферитними фазами цементного клінкеру і забезпечує набір гарнісажу на поверхню вогнетривкої футеровки обертових печей. Фактично метастабільний твердий розчин псевдобрукіту у фазовому складі вогнетриву виконує функцію катализатора/інгібітора фазових змін у відповідних режимах нагрівання/охолодження під час термоцикловання. Це важлива обставина у зв'язку з тим, що чим більше надлишкової енергії після термоудару приймуть на себе фазові зміни, тим менша її кількість змушена буде сприймати структуру

матеріалу, тим менший ризик виникнення термічних напруг критичного рівня, здатних порушити цілісність матеріалу.

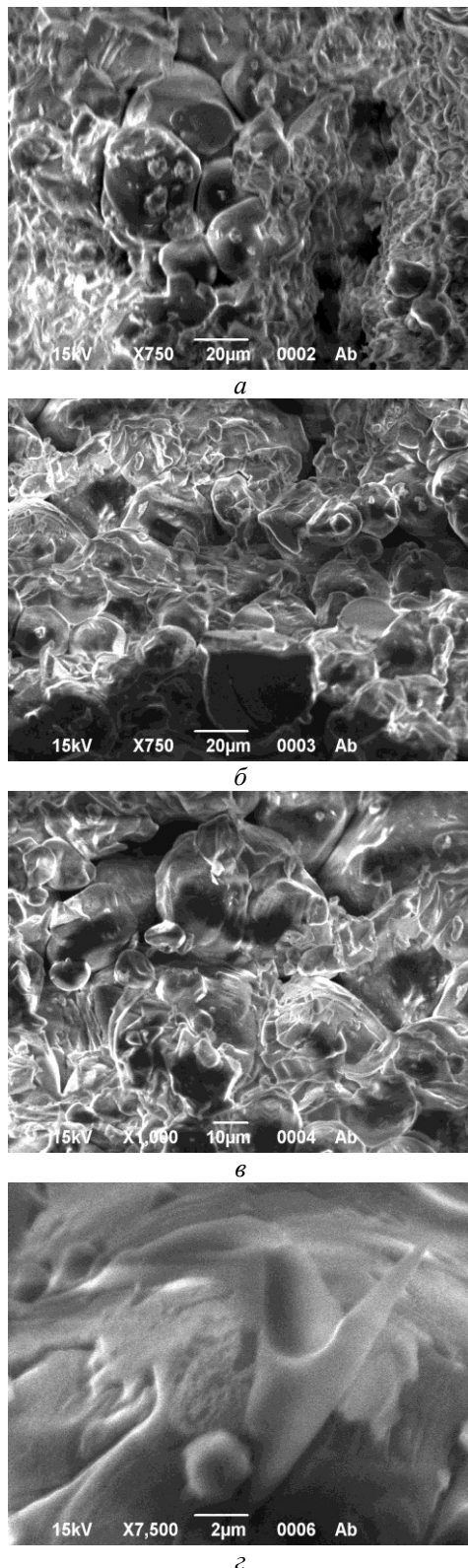


Рис. 4 – Мікрофотографія сколу зразка вогнетриву

## Висновки

Розроблено новий периклазошпінельний вогнетривкий матеріал, фазовий склад якого модифікований FeO- і TiO<sub>2</sub>-вмісною заздалегідь синтезованою добавкою. Вогнетриви з розробленого матеріалу відповідають технічним вимогам, що визначають експлуатаційну надійність під час застосування для футерування високотемпературних зон обертових печей випалу портландцементного клінкеру. Термостійкість матеріалу визначається його здібностями протидіяти термічним напругам, обумовлених невеликим розширенням/стисненням окремих структурних блоків матеріалу і є причиною порушення його суцільності та подальшого руйнування. На відміну від традиційних периклазошпінельних матеріалів у розробленому вогнетриві механізм протидії термічних напруг має комплексний структурнофазовий характер, що дозволяє швидко адаптувати фазовий склад і мікроструктуру матеріалу до теплових навантажень, що змінюються. Окремі механізми адаптації продемонстровано та обговорено за результатами аналізу рентгенофазових та електронно-мікроскопічних досліджень. Деякі з обговорених механізмів нетрадиційні для технологічної практики тугоплавких неметалевих матеріалів та доповнюють інструментарій матеріалознавців.

Досягнуті результати та деякі технологічні способи забезпечення термостійкості мають ознаки універсальності та можуть застосовуватись для різних видів гетерофазних тугоплавких неметалевих матеріалів.

## Список літератури

1. Montadher A. M. A case study of types of failure in refractory bricks lining. *Kufa Journal of Engineering*. 2011. Vol. 3. № 1. P. 103-123.
2. Fan Q., Xueke D., Wengang Y., Guoqi L., Hongxia L. Research Progress of Magnesia Chrome Refractories and Their Application in Greenization for High Temperature Furnace. *Materials Reports*. 2019. Vol. 33. № 23. P. 3882-3891. doi:10.11896/cldb.18110166.
3. Goto K. Chromite in Refractories. *Taikabutsu Overseas*. 1997. Vol. 47. № 4. P. 223-229. doi: 10.11456/shigenchishitsu1992.47.223.
4. Obregón Á., Rodríguez-Galicia J. L., López-Cuevas J., Pena P., Baudín C. MgO-CaZrO<sub>3</sub>-based refractories for cement kilns. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011. Vol. 31. № 1-2. P. 61-74. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.08.020.
5. Liu G., Li N., Yan W., Gao C., Zhou W., Li Y. Composition and microstructure of a periclase-composite spinel brick used in the burning zone of a cement rotary kiln. *Ceramics International*. 2014. Vol. 40. № 6. P. 8149-8155. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.01.0.
6. Contreras J. E., Castillo G. A., Rodríguez E. A., Das T. K., Guzmán A. M. Microstructure and properties of hercynite-

- magnesia-calcium zirconate refractory mixtures. *Materials Characterization*. 2005. Vol. 54. № 4-5. P. 354-359. doi: 10.1016/j.matchar.2004.12.005.
- Ewais E. M. M., Bayoumi I. M. I. Effect of Hercynite Spinel on the Technological Properties of MCZ Products Used for Lining Cement Rotary Kilns. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2019. Vol. 60. № 2. P. 192-200. doi: 10.1007/s11148-019-00334-w.
  - Jiang P., Chen J., Yan M., Li B., Su J., Hou X. Morphology characterization of periclase-hercynite refractories by reaction sintering. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2015. Vol. 22. № 11. P. 1219-1224. doi: 10.1007/s12613-015-1188-6.
  - Padhi L. N., Sahu P., Sahoo N., Singh S. K., Tripathy J. K. A Novel Process for Synthesis of Iron-Alumina Spinel and Its Application in Refractory for Cement Rotary Kiln. *Transactions of the Indian Ceramic Society*. 2017. Vol. 76. № 3. P. 196-201. doi: 10.1080/0371750x.2017.1334597.
  - Moritz K., Aneziris C. G., Hesky D., Gerlach N. Magnesium aluminate spinel ceramics containing aluminum titanate for refractory applications. *Journal of Ceramic Science and Technology*. 2014. Vol. 5. № 2. P. 125-130. doi: 10.4416/JCST2013-00037.
  - Södje J., Uhlendorf S., Klischat H.-J. Aspects of Elastification Reactions in Basic Cement Kiln Bricks. *Refractories WORLDFORUM*. 2013. Vol. 5. № 4. P. 53-62.
  - Gonçalves G. E., Pacheco G. R. C., Brito M. A. de M., Silva S. L. C. da, Lins V. de F. C. Influence of magnesia in the infiltration of magnesia-spinel refractory bricks by different clinkers. *Rem: Revista Escola de Minas*. 2015. Vol. 68. № 4. P. 409-415. doi: 10.1590/0370-44672014680117.
  - Borisenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Mirgorod O. Thermodynamics of Solid-Phase Exchange Reactions Limiting the Subsolidus Structure of the System MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-TiO<sub>2</sub>. *Materials Science Forum Submitted*. 2021. Vol. 1038. P. 177-184. doi: www.scientific.net/MSF.1038.177.
  - Borysenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Pitak Y., Ivashura A., Ostapenko I. Subsolidus structure of the MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – FeO – TiO<sub>2</sub> system. *Chemistry & Chemical Technology*. 2022. Vol. 16. № 3. P. 367-376. doi: 10.23939/chcht16.03.367.
  - Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Ivashura A. A., Korohodska A. M. Thermodynamics of phase equilibria in the FeO – TiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *China's Refractories*. 2022. Vol. 31. № 2. P. 40-44. doi: 10.19691/j.cnki.1004-4493.2022.02.008.
  - Борисенко О. М. Теоретичні основи технології периклазошпинельних вознетривів на основі композиції MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – FeO – TiO<sub>2</sub> для футерівки цементних печей : дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.11. Харків, 2022. 335 с.
  - Furnace. *Materials Reports*, 2019, vol. 33, no. 23, pp. 3882-3891, doi: 10.11896/cldb.18110166.
  - Goto K. Chromite in Refractories. *Taikabutsu Overseas*, 1997, vol. 47, no. 4, pp. 223-229, doi: 10.11456/shigenchishitsu1992.47.223.
  - Obregón Á., Rodríguez-Galicia J. L., López-Cuevas J., Pena P., Baudín C. MgO-CaZrO<sub>3</sub>-based refractories for cement kilns. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, vol. 31, no. 1-2, pp. 61-74, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.08.020.
  - Liu G., Li N., Yan W., Gao C., Zhou W., Li Y. Composition and microstructure of a periclase-composite spinel brick used in the burning zone of a cement rotary kiln. *Ceramics International*, 2014, vol. 40, no. 6, pp. 8149-8155, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.01.0.
  - Contreras J. E., Castillo G. A., Rodríguez E. A., Das T. K., Guzmán A. M. Microstructure and properties of hercynite-magnesia-calcium zirconate refractory mixtures. *Materials Characterization*, 2005, vol. 54, no. 4-5, pp. 354-359, doi: 10.1016/j.matchar.2004.12.005.
  - Ewais E. M. M., Bayoumi I. M. I. Effect of Hercynite Spinel on the Technological Properties of MCZ Products Used for Lining Cement Rotary Kilns. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2019, vol. 60, no. 2, pp. 192-200, doi: 10.1007/s11148-019-00334-w.
  - Jiang P., Chen J., Yan M., Li B., Su J., Hou X. Morphology characterization of periclase-hercynite refractories by reaction sintering. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2015, vol. 22, no. 11, pp. 1219-1224, doi: 10.1007/s12613-015-1188-6.
  - Padhi L. N., Sahu P., Sahoo N., Singh S. K., Tripathy J. K. A Novel Process for Synthesis of Iron-Alumina Spinel and Its Application in Refractory for Cement Rotary Kiln. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 2017, vol. 76, no. 3, pp. 196-201, doi: 10.1080/0371750x.2017.1334597.
  - Moritz K., Aneziris C. G., Hesky D., Gerlach N. Magnesium aluminate spinel ceramics containing aluminum titanate for refractory applications. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 2014, vol. 5, no. 2, pp. 125-130, doi: 10.4416/JCST2013-00037.
  - Södje J., Uhlendorf S., Klischat H.-J. Aspects of Elastification Reactions in Basic Cement Kiln Bricks. *Refractories WORLDFORUM*, 2013, vol. 5, no. 4, pp. 53-62.
  - Gonçalves G. E., Pacheco G. R. C., Brito M. A. de M., Silva S. L. C. da, Lins V. de F. C. Influence of magnesia in the infiltration of magnesia-spinel refractory bricks by different clinkers. *Rem: Revista Escola de Minas*, 2015, vol. 68, no. 4, pp. 409-415, doi: 10.1590/0370-44672014680117.
  - Borisenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Mirgorod O. Thermodynamics of Solid-Phase Exchange Reactions Limiting the Subsolidus Structure of the System MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-TiO<sub>2</sub>. *Materials Science Forum Submitted*, 2021, vol. 1038, pp. 177-184, doi: www.scientific.net/MSF.1038.177.
  - Borysenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Pitak Y., Ivashura A., Ostapenko I. Subsolidus structure of the MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – FeO – TiO<sub>2</sub> system. *Chemistry & Chemical Technology*, 2022, vol. 16, no. 3, pp. 367-376, doi: 10.23939/chcht16.03.367.
  - Borisenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Mirgorod O. Thermodynamics of Solid-Phase Exchange Reactions Limiting the Subsolidus Structure of the System MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-TiO<sub>2</sub>. *Materials Science Forum Submitted*, 2021, vol. 1038, pp. 177-184, doi: www.scientific.net/MSF.1038.177.
  - Borysenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Pitak Y., Ivashura A., Ostapenko I. Subsolidus structure of the MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – FeO – TiO<sub>2</sub> system. *Chemistry & Chemical Technology*, 2022, vol. 16, no. 3, pp. 367-376, doi: 10.23939/chcht16.03.367.
  - Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Ivashura A. A., Korohodska A. M. Thermodynamics of phase equilibria in the FeO – TiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *China's Refractories*, 2022, vol. 31, no. 2, pp. 40-44, doi: 10.19691/j.cnki.1004-4493.2022.02.008.

#### References (transliterated)

- Montadher A. M. A case study of types of failure in refractory bricks lining. *Kufa Journal of Engineering*, 2011, vol. 3, no. 1, pp. 103-123.
- Fan Q., Xueke D., Wengang Y., Guoqi L., Hongxia L. Research Progress of Magnesia Chrome Refractories and Their Application in Greenization for High Temperature



16. Borysenko O. M. *Teoretychni osnovy tekhnolohiyi peryklazoshpinel'nykh vognetryviv na osnovi kompozytsiyi MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – FeO – TiO<sub>2</sub> dlya futerivky tsementnykh pechey* [Theoretical foundations of the technology of periclase-spinel refractories based on the composition of MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – FeO – TiO<sub>2</sub> for lining cement kilns]. Kharkiv, 2022. 335 p.

#### Відомості про авторів (About authors)

**Логвінков Сергій Михайлович** – доктор технічних наук, старший науковий співробітник, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, професор кафедри готельного і ресторанного бізнесу; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5957-2386>; e-mail: [Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua](mailto:Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua).

**Sergey Logvinkov** – Doctor of Technical Sciences, Senior Research Officer, Professor, Department of Hotel and Restaurant Business, Simon Kuznets Kharkov National University of Economics, Kharkiv, Ukraine; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5957-2386>; e-mail: [Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua](mailto:Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua).

**Борисенко Оксана Миколаївна** – доктор технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2746-6797>; e-mail: [onborisenko@ukr.net](mailto:onborisenko@ukr.net).

**Oksana Borysenko** – Doctor of Technical Sciences, Docent, Professor, Department of Ceramics, Refractory Materials, Glass and Enamels Technology, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2746-6797>; e-mail: [onborisenko@ukr.net](mailto:onborisenko@ukr.net).

**Івашура Андрій Анатолійович** – кандидат сільськогосподарських наук, доцент, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, доцент кафедри здорового способу життя і безпеки життєдіяльності; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0022-7489>; e-mail: [ivashura.a@ukr.net](mailto:ivashura.a@ukr.net).

**Andrii Ivashura** – Candidate of Agricultural Sciences (Ph. D.), Docent, Associate Professor, Department of Healthy Lifestyle and Life Safety, Simon Kuznets Kharkov National University of Economics, Kharkiv, Ukraine; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0022-7489>; e-mail: [ivashura.a@ukr.net](mailto:ivashura.a@ukr.net).

**Шабанова Галина Миколаївна** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7204-940X>; e-mail: [gala-shabanova@ukr.net](mailto:gala-shabanova@ukr.net).

**Galina Shabanova** – Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor, Department of Ceramics, Refractory Materials, Glass and Enamels Technology, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7204-940X>; e-mail: [gala-shabanova@ukr.net](mailto:gala-shabanova@ukr.net).

**Шумейко Віта Миколаївна** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0567-0946>; e-mail: [shum-vita@ukr.net](mailto:shum-vita@ukr.net).

**Vita Shumejko** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Researcher, Department of Ceramics, Refractory Materials, Glass and Enamels Technology, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0567-0946>; e-mail: [shum-vita@ukr.net](mailto:shum-vita@ukr.net).

**Корогодська Алла Миколаївна** – доктор технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри загальної та неорганічної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1534-2180>; e-mail: [all-korogodskaya@ukr.net](mailto:all-korogodskaya@ukr.net).

**Alla Korohodska** – Doctor of Technical Sciences, Docent, Department of General and Inorganic Chemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1534-2180>; e-mail: [all-korogodskaya@ukr.net](mailto:all-korogodskaya@ukr.net).

*Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:*

Логвінков С. М., Борисенко О. М., Івашура А. А., Шабанова Г. М., Шумейко В. М., Корогодська А. М. Механізми адаптації периклазошпінельних вогнетривів до термоударів. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». 2023. № 2 (16). С. 70-78. doi:10.20998/2413-4295.2023.02.10.

*Please cite this article as:*

Logvinkov S., Borysenko O., Ivashura A., Shabanova G., Shumejko V., Korohodska A. Mechanisms of adaptation periclase-spinel refractories to thermal shocks. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2023, no. 2(16), pp. 70–78, doi:10.20998/2413-4295.2023.02.10.

*Надійшла (received) 08.04.2023  
Прийнята (accepted) 09.05.2023*