

Difuzija železovih ionov v kromitno magnezitnih gradivih

Iron Diffusion in Magnesia-Chrome Refractories

Mirtič B¹, NTF, Ljubljana

Kromitno magnezitna gradiva propadajo na mestu vgradnje zaradi različnih vzrokov, ki so jim tam izpostavljena. Nekateri pojavi propadanja so bili že raziskani. V predstavljenem delu so opisani vzroki in načini difuzije železovega iona v agregate periklaza in kromita, iz katerih je sestavljeno kromitno magnezitno gradivo, ter nastanka magnezijevega ferita oziroma magnezijevega wüstita pri obrnjeni smeri difuzije železovih ionov iz periklaznega agregata. Reakcije so odvisne od temperature, količine železovih ionov in od atmosfere v peči. Dokazali smo jih z optično in elektronsko mikroskopijo. Nastala magnezijev ferit in magnezijev wüstit vplivata na poroznost gradiva, posledično pa na njegovo trdnost in mehansko odpornost.

Ključne besede: kromitno-magnezitno gradivo, difuzija železa, magnezijev wüstit, magnezijev ferit, periklaz

Magnesia-chrome refractories (used as lining in kilns) decay because of different causes. Some damaging appearances have been already investigated. The present article describes the causes and kinds of iron diffusion into periclase and chromite aggregates which compose the magnesia-chrome refractory and formation of magnesium ferrite. Inversely, magnesium wüstite is formed during iron diffusion out of periclase aggregates. Reactions (verified with the use of optical and electron microscopes) depend on temperature, quantity of iron and on partial oxygen pressure in kiln. Magnesium ferrite and wüstite formation influence the refractory brick porosity and consecutively its strength and mechanical resistance.

Key words: magnesia-chrome refractory, iron diffusion, magnesium wüstite, magnesium ferrite, periclase

1. Uvod

Kromitno magnezitno gradivo je material, s katerim obzidujemo toplotno najbolj obremenjene dele peči v cementarnah, železarnah, apnenicah itd. Zanj je značilno, da ima dobro ognjeodpornost, slabo prenaša temperaturna nihanja, je slab toplotni izolator, vendar odporen proti kemičnim vplivom, je tudi dobro mehansko odporen pri visokih temperaturah. Sestavljata ga predvsem minerala magnezit in kromit. Med njima mora biti čim boljše vez, da gradivo doseže zaželeno mehansko, kemično in toplotno odpornost. Kromitno magnezitno gradivo sestavlja do 80% magnezita, 15% kromita, ostalo so silikatni minerali, predvsem monticellit. Glede na vrsto kromitno magnezitnega gradiva se količine naštetih mineralov za nekaj odstotkov razlikujejo med seboj.

Poroznost je navadno okrog 30%. Gradivu se še po vgradnji manjša poroznost ter večata mehanska in kemična obstojnost. Med opekami ostanejo po vgradnji t.i. dilatacijske fuge, kamor so lahko vložene železne plošče, ki kompenzirajo volumske spremembe gradiva zaradi povišane temperature in nihanja temperature med delovnim procesom.

Temperatura, čas, parcialni tlak kisika, koncentracija difundirajočih ionov v gradivu so parametri, ki vplivajo na potek reakcij po vgradnji v kromitno magnezitnem gradivu in spreminjajo njegove lastnosti. Spremeni se mu poroznost, ognjeodpornost, razteznostni koeficient. Vsi naštetih dejavniki pa vplivajo na obstojnost kromitno magnezitnega gradiva v peči, kjer je vgrajeno.

Z optičnim mikroskopom in elektronskim mikroanalizatorjem smo preiskali vzorce kromitno magnezitne opeke, ki je propadla (korodirala) do take mere, da je bilo potrebno popolnoma obnoviti oblogo v peči.

V predstavljenem delu smo ugotavljali vpliv difuzije železovih ionov na obstojnost kromitno magnez-

¹ Doc. dr. Breda MRTIČ, dipl. inž. geol.
Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo
Oddelek za geologijo
Aškerčeva 12, 61000 Ljubljana

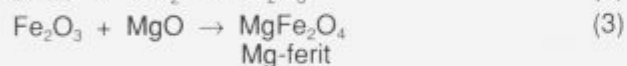
itne opeke. Rezultati predstavljajo nov prispevek k boljšemu poznavanju vzrokov propadanja kromitno magnezitnih gradiv v pečeh za žganje cementnega klinkerja.

2. Eksperimentalno delo

Raziskali smo posledice difuzije železovih ionov v kristale periklaza in kromita ter Kirkendallovega efekta v kristalih periklaza.

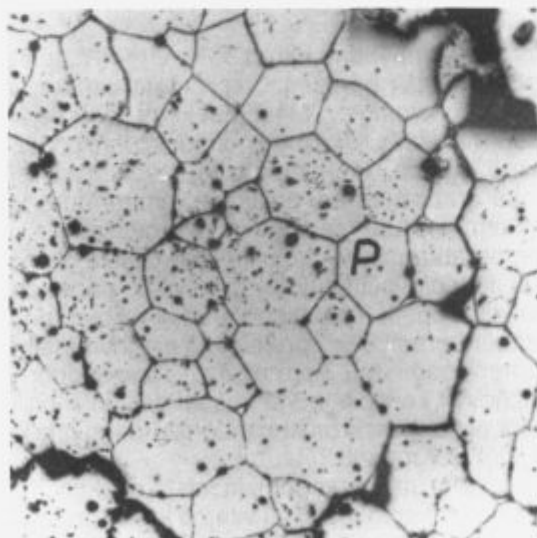
2.1 Difuzija železovih ionov v kristale periklaza

Kromitno magnezitno gradivo je izdelano iz magnezita in kromove rude. Magnezit predhodno sintrajo, da dobijo magnezitni sintero. Sestavljajo ga zrna periklaza in zelo malo monticellita. Zdrobljen kromit in magnezitni sintero mešajo v ustreznem masnem razmerju, oblikujejo in ju žgejo do temperature okrog 1600°C. Pri tem potečejo v oksidacijski atmosferi naslednje reakcije¹:



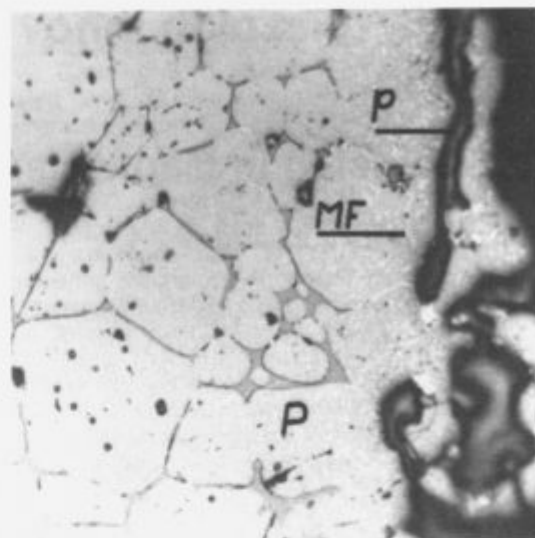
Slika 1 predstavlja zrno magnezitnega sintra, ki ga sestavljajo do 100 μm veliki kubični kristali periklaza. V desnem zgornjem kotu je viden stik s kromitnim zrnom, ki ima visoko odsevno sposobnost.

S časom sintranja se povečuje vsebnost kromita, obogatena z magnezijem (1), in magnezijevega ferita (3). Magnezijev ferit z visoko odsevno sposobnostjo (**sl. 2**) se izloča v kristalih periklaza in med njimi v zrnju magnezitnega sintra. Sivo obarvana osnova med kristali periklaza je monticellit.



Slika 1: Nerabljena kromitno magnezitna opeka. Ods. sv.. P - periklaz, 1 cm = 120 μm

Figure 1: Non used magnesia-chrome brick. Refl. light. P - periclase



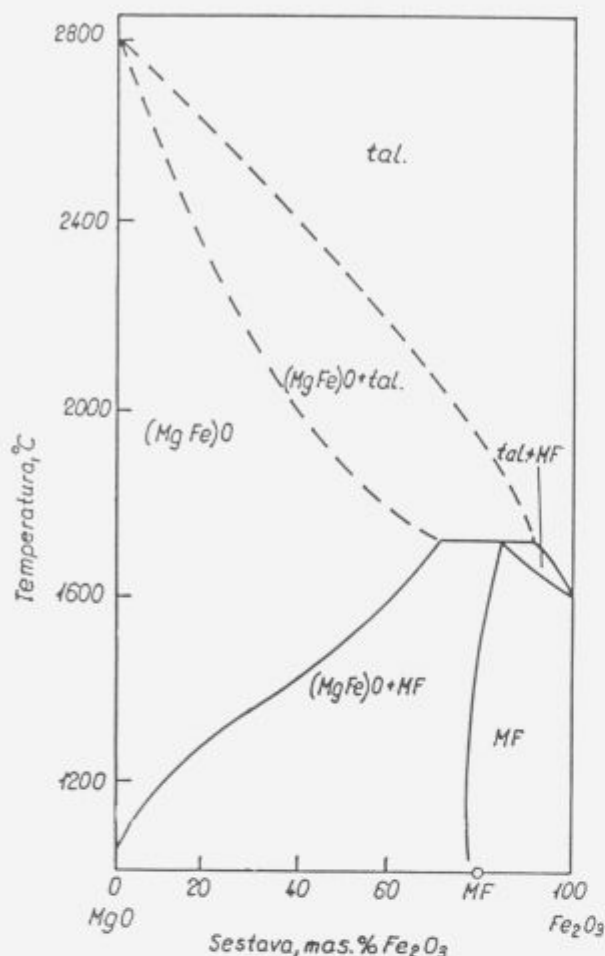
Slika 2: Vzorec že rabljene vendar nepoškodovane kromitno magnezitne opeke. Ods.sv.. P - periklaz, p - pore, MF - magnezijev ferit, 1 cm = 60 μm

Figure 2: Sample of used but not damaged magnesia-chrome brick. Refl. light. P - periclase, p - pore, MF - magnesium ferrite

Železovi ioni, ki med obratovanjem peči pri povišani temperaturi difundirajo iz kromita ali iz železnih plošč iz dilatacijskih fug v zrna magnezitnega sintra, se vgrajujejo v strukturo periklaza. Periklaz zato prehaja v magnezijev wüstit. Z večanjem vsebnosti železa se viša temperatura obstojnosti magnezijevega wüstita. Pri nižji temperaturi magnezijev wüstit ni obstojen^{2,3}, zato se iz njega izloča magnezijev ferit v tolikšni meri, da trdna raztopina magnezijevega wüstita doseže minimalno prosto energijo (**sl. 3**).

Obliko izločenega magnezijevega ferita določa kristalna struktura magnezijevega wüstita. Geometrično izločanje ene faze v drugi imenujemo Widmannstättenova struktura. Tako značilno izločanje je dobro vidno na **slikah 4 in 5**. Difuzija železovih ionov (**sl. 4**) je potekala v smeri od spodnjega roba posnetka proti zgornjemu. V spodnjem delu slike se je zaradi najvišje vsebnosti železa izločilo največ magnezijevega ferita v kristalih periklaza v obliki kapljic in ga zato H. Freund⁴ imenuje globularni magnezijev ferit. V zgornjem delu slike je razvidno, da se je magnezijev ferit izločal po kristalografskih smereh kristalov periklaza. H. Freund⁴ ga imenuje lamelarni magnezijev ferit. Magnezijev ferit pa tudi povezuje kristale periklaza, saj se je izločal še v medprostoru. Pri večji povečavi (**sl. 5**) se dobro vidijo smeri lamelnega izločanja magnezijevega ferita. V kristalih na levem in desnem robu slike imamo presek skozi kristal periklaza po ploskvah kocke, osrednji kristal pa je presekano po ploskvi oktaedra.

Na **sliki 6** je posnetek zrna periklaznega sintra, v katerega je difundiralo železo. Železovi ioni so se izločali okrog kristalov periklaza in v njem v obliki magnezijevega ferita.

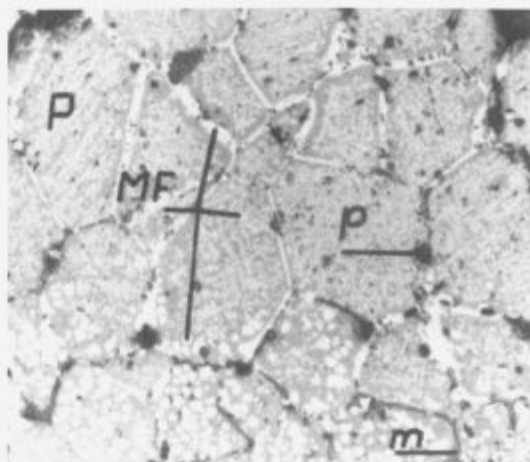


Slika 3: Fazni diagram $\text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ po A. G. Guyu². Pri 1600°C lahko magnezijev wüstit vsebuje do 60 mas.% Fe_2O_3 , pri 1200°C pa še samo 10 mas.% Fe_2O_3 .

Figure 3: Phase diagram $\text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ after A. G. Guy². Magnesium wüstite can contain up to 60 mass.% of Fe_2O_3 at the temperature 1600°C , however 10 mass.% of Fe_2O_3 at the temperature 1200°C .

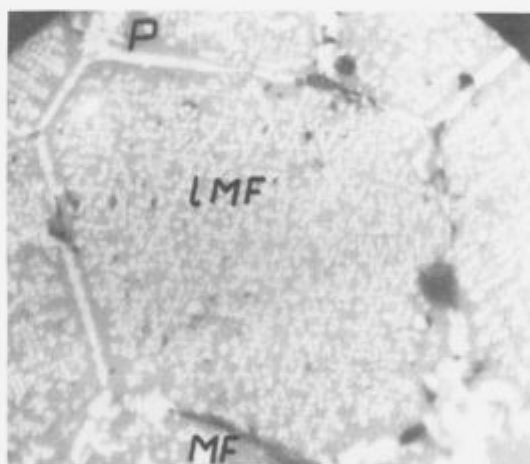
2.2 Difuzija železovih ionov v zrna magnezijevega kromita

V primeru, da je v okolici magnezijevega kromita izrazito povišana količina železovih ionov (n.pr. železna plošča v dilatacijski fugi), lahko reakcija (1) poteče v obratni smeri. Difuzija železovih ionov v zrna magnezijevega kromita je dobro vidna na slikah 7 in 8. Sredino zrn (na desni strani slike 7) predstavlja magnezijev kromit. Približno $40\ \mu\text{m}$ širok zunanji rob zrn magnezijevega kromita ima višjo odsevno sposobnost zaradi železovih ionov, ki so zaradi koncentracijskega gradienta difundirali vanj. Glede na kemično sestavo lahko rečemo, da rob zrna sestavlja železov kromit. Globularni magnezijev ferit se je izločal tudi v okolnih periklaznih kristalih. Kemično sestavo zrn magnezijevega kromita, v katera so difundirali železovi ioni, smo določili tudi z EMA (sl. 8). Zunanji rob zrna vsebuje predvsem železo in malo kroma, jedro zrna pa predvsem krom in malo železa.



Slika 4: Kristali periklaza z globularnim in lamelnim magnezijevim feritom - MF ter magnezijevim feritom, ki se je izločal med zrna periklaza. Ods. sv.. P - periklaz, p - pore, m - monticellit, $1\ \text{cm} = 60\ \mu\text{m}$.

Figure 4: Periclase crystals with globular and lamellar magnesium ferrite - MF and magnesium ferrite exsolved between periclase grains. Refl. light. P - periclase, p - pore, m - monticellite.



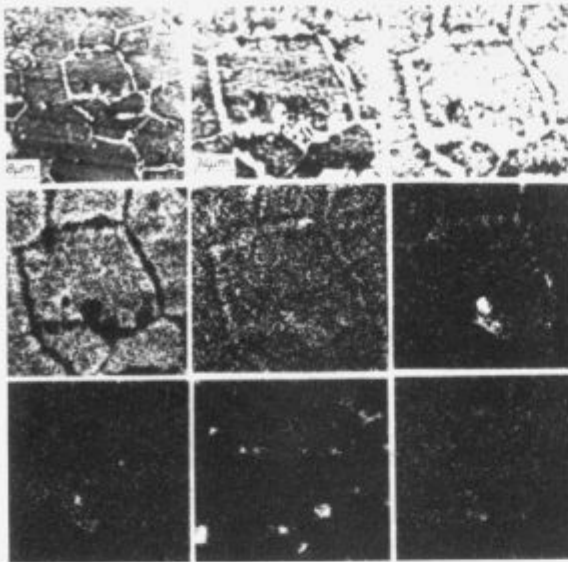
Slika 5: Kristal periklaza z lamelnim magnezijevim feritom - IMF. Ods. sv.. P - periklaz, MF - magnezijev ferit, $1\ \text{cm} = 30\ \mu\text{m}$.

Figure 5: Periclase crystal with lamellar magnesium ferrite - IMF. Refl. light. P - periclase, MF - magnesium ferrite.

Preiskovani vzorec je bil vzet iz neposredne bližine dilatacijske fuge, od koder je difundirala med obratovanjem peči velika količina železovih ionov.

2.3 Kirkendallov efekt v kristalih periklaza

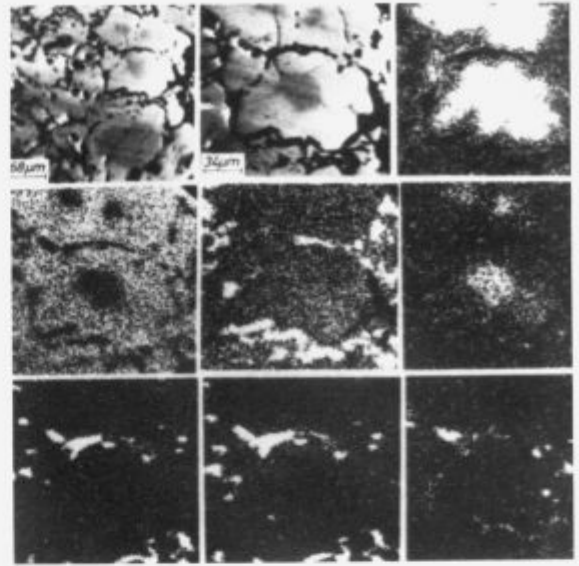
V primeru redukcijske atmosfere v peči se po mnenju H. Bartela in I. Müllerja⁵ Fe_2O_3 reducira v FeO in se nato izloča kot mešan oksid $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ - magnezijev wüstit na mestu magnezijevega ferita. Ker ima magnezijev wüstit manjšo prostornino kot magnezijev ferit, postane periklaz porozen. Kasneje Fe^{2+} iz magnezijevega wüstita difundira v periklaz in



ES	ES	Fe
Mg	Cr	Ca
Si	K	Al

Slika 6: Kristal periklaza, v katerem se je izločal magnezijev ferit. Magnezijev ferit se je izločal tudi okrog kristalov periklaza. EMA

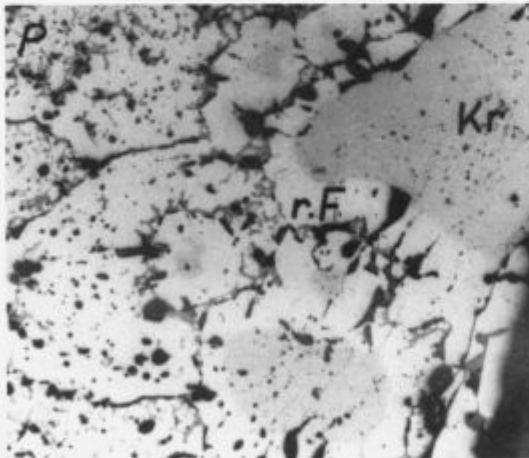
Figure 6: Periclase crystal with exsolved magnesium ferrite. Magnesium ferrite has been formed around the crystal also. EMA



ES	ES	Cr
Fe	Mg	Al
Si	Ca	K

Slika 8: Kristali magnezijevega kromita, v katere so difundirali železovi ioni. EMA

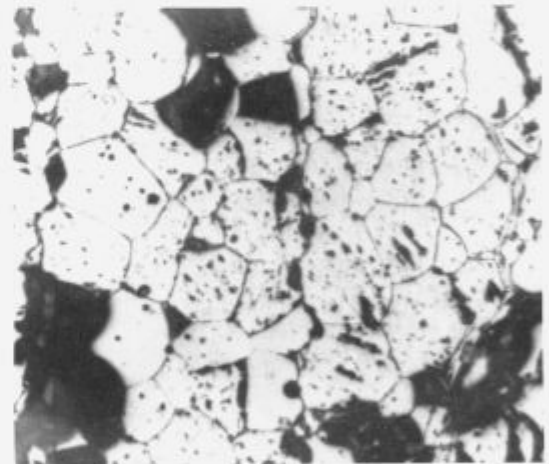
Figure 8: Magnesium chromite crystals with diffused iron inside. EMA



Slika 7: Difuzija železovih ionov - r.F. v kromitna zrna - Kr na desni strani slike. Ods. sv.. P - periklaz z globularnim magnezijevim feritom, 1 cm = 120 μm

Figure 7: Diffusion of iron - r.F into the chromite grains - Kr on the right side of picture. Refl. light. P - periclase with globular magnesium ferrite

povzroči še dodatno zmanjšanje prostornine. Zato nastajajo v kristalih periklaza pore, med kristali pa razpoke. Pojav imenujemo Kirkendallov efekt². Na sliki 9 so v kristalih periklaza dobro vidne okrogle pore z usmerjeno razporeditvijo. Okroglaste pore so tudi med kristali periklaza, zaradi česar se je zmanjšala jakost vezi med kristali in so nekateri izpadli.



Slika 9: Porozni kristali periklaza kot posledica Kirkendallovega efekta. Ods. sv.. P - periklaz, p - pore, 1 cm = 120 μm

Figure 9: Porous periclase crystals as the consequence of Kirkendall effect. Refl. light. P - periclase, p - pore

Ostali so prazni prostori v obliki kubičnih kristalov periklaza.

3. Sklep

Zaradi lokalnih sprememb sestave kromitno magnezitne opeke, kot so poroznost, razpored in vrsta mineralov, opeka ni več homogena in ne reagira na zunanje dejavnike kot homogena enota. Sledi neenakomerno širjenje in krčenje opeke, zaradi česar oblikovanec na koncu razpoka in zgubi mehansko trdnost.

4. Literatura

- ¹ B. Mirtič, *Magistrska naloga*. Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 1986
- ² A. G. Guy, *Introduction to Materials Science*. McGraw-Hill, Inc., New York, 1972
- ³ L. H. Van Vlack, *Materials Science for Engineers*. Addison-Wesley Publishing Comp. Inc., Reading, 1980
- ⁴ H. Freund, *Handbuch der Mikroskopie in der Technik IV/3*. Umschau Verlag, Frankfurt am Main, 1974
- ⁵ H. Bartel, I. Müller, *Der Einfluss von Alkalioxid, Schwefel und Chlor auf den Verschleiss von Magnetschromsteinen in Zementdrehöfen*. 26. Internationales Feuerfest - Kolloquium Aachen, 1983, 204-225