

На правах рукописи

Земляной
Кирилл Геннадьевич



**Влияние способов измельчения на спекание материалов
в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$**

Специальность 05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук**

Екатеринбург

2013

Работа выполнена на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Кашеев Иван Дмитриевич

Официальные оппоненты: **Перепелицын Владимир Алексеевич**
доктор технических наук, профессор
ОАО "Восточный институт огнеупоров",
главный научный сотрудник научной части

Узберг Лариса Викторовна
кандидат технических наук, старший науч-
ный сотрудник, ОАО "Всероссийский
научно-исследовательский институт
металлургической теплотехники", заведую-
щая лабораторией "Испытаний и исследова-
ний огнеупорных и теплоизоляционных
материалов"

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего про-
фессионального образования "Российский
химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева"

Защита состоится **16 сентября 2013 г. в 15⁰⁰ час** на заседании диссертационно-
го совета Д 212.285.09 на базе Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего профессионального образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина», по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, корп. 1, зал учено-
го совета ауд. И-420.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государст-
венного автономного образовательного учреждения высшего профессионально-
го образования «Уральский федеральный университет имени первого Прези-
дента России Б.Н. Ельцина».

Автореферат разослан «10 » июля 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

 Ямщиков Л.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Повышение ресурсо– и энергоэффективности в металлургической и огнеупорной промышленности в последние годы стало одним из основных направлений развития производства огнеупорных материалов. Исследование возможности регулирования их технологических свойств при получении является приоритетным направлением химической технологии.

Активность твёрдых веществ зависит от ряда факторов: их химического состава и структуры, способа получения, условий хранения и др. Основным промышленным способом регулирования активности материалов является измельчение путём использования механохимического эффекта модификации порошков, при котором их поверхность обогащается дефектами и поверхностно–активными примесями, её свойства изменяются. Влияя на состав и структуру поверхности материала, удаётся изменять его технологические свойства, что находит применение на практике. Значительный вклад в развитие данного направления внесли как зарубежные (К. Петерс, К. Берхард, Е. Сцанто и др.), так и отечественные (Г. С. Ходаков, А. В. Беляков, Ю. Е. Пивинский, С. А. Суворов, Е. С. Лукин, Г. Д. Семченко, Н. Ф. Косенко и др.) исследователи.

В связи с этим особую актуальность приобретают исследования, направленные на изучение влияния вида механической нагрузки при измельчении материала на состояние, структуру и технологические свойства порошков, предназначенных для эксплуатации при высоких температурах. Актуальной задачей является также разработка технологий производства неформованных огнеупорных масс с регулируемой спекаемостью (как неспекающихся - стартовых смесей, буферных масс, так и спекающихся - мертели).

Объект исследования. В качестве объектов исследования выбраны традиционные огнеупорные материалы: корунд, периклаз, шпинель и хромшпинелид. Данный выбор обусловлен высокой степенью изученности структур этих соединений, а также их применение в огнеупорных материалах. Формирование ими кристаллических решеток разного типа дает возможность сопоставить результативность разных способов тонкого помола для веществ с различной структурой.

Предметом исследования являются состояние поверхности, физико–химические и технологические свойства огнеупорных материалов, полученных в результате тонкого помола в аппаратах с различным способом измельчения.

Цель работы - разработка технологии получения неформованных функциональных материалов с регулируемой спекаемостью на основе огнеупорных порошков, устойчивых к воздействию расплавов и продуктов окисления стали. Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- исследование состояния и структуры поверхности огнеупорных материалов после измельчения в шаровой, вибрационной и струйной мельницах;
- изучение влияния состояния поверхности на процессы спекания дисперсных оксидов после тонкого измельчения;
- разработка состава и технологии получения функциональных неформованных огнеупорных материалов с оптимальной спекаемостью;
- проведение опытно–промышленных испытаний технологии и применения разработанных огнеупорных неформованных материалов.

Личный вклад автора. Автору принадлежит обоснование цели и задач работы, выбор методов исследования, проведение экспериментов, научные результаты (анализ, обобщение и выводы), прикладные результаты и их внедрение в промышленность.

Научная новизна работы. Впервые определены состав и структура поверхности огнеупорных материалов после тонкого измельчения в шаровой, струйной и вибрационной мельницах, характеризующихся различным способом измельчения. Установлено, что на вновь образованной поверхности, в слое толщиной до 10 нм, находятся примеси, адсорбированные из окружающей среды, либо вскрытые из объёма материала. Основным примесным компонентом на поверхности плавящихся материалов является атомарный и карбонатный углерод, а природного хромита – магний и кремний, находящиеся в структуре сложных силикатов магния. Количество углерода на поверхности молотых частиц зависит от чистоты исходного материала и выстраивается, по убыванию, в ряд: периклаз, белый электрокорунд, корундошпинель, периклазошпинель, электрокорунд нормальный (соответственно, для материала после вибрационного помола: 41,4; 40,2; 39,0; 34,4; 27,4 ат. %).

Установлено, что углерод с атомами алюминия в корунде и шпинелях связей не имеет, а в шпинели - образует карбонаты магния. Атомы кислорода

на поверхности частиц обоих видов корунда связаны в высшие оксиды, карбонаты и аморфизированную фазу. Атомы алюминия находятся в структуре корунда и аморфизированной фазы. При помоле в вибрационной мельнице, поверхность частиц корундов и шпинелей более дефектна по сравнению с измельчаемыми в струйной мельнице. В плавном периклазе поверхностные атомы находятся в структуре оксида магния и карбонатной фазы.

Помол исследованных материалов разными способами обеспечивает у них различное распределение частиц по размеру (для вибрационного помола - бимодальное, для струйного – мономодальное), разные форму зёрен и дефектность структуры кристаллов. Частицы вибрационного измельчения имеют большую минимальную плотность дислокаций и пониженную величину областей когерентного рассеяния (ОКР). При этом, они имеют физическое уширение преимущественно за счёт накопления микродеформаций структуры, а частицы струйного помола - преимущественно за счёт уменьшения размеров частиц. В результате, порошки, полученные вибрационным помолом, имеют большую активность к спеканию. Так, белый электрокорунд после обжига при температуре 1700 °С имеет пористость 0,5 и 6,0 %, периклазошпинель – 7,0 и 16,5 %, плавный периклаз – 3,32 и 14,5 %, хромит – 25,5 и 28,4 % соответственно после измельчения в вибрационной и струйной мельницах.

Практическая значимость. Разработаны технология производства и оптимальный состав неспекающихся стартовых смесей марок "Темпра 130" на основе, мас. %: 75,0 хромитового концентрата, 25,0 кварцсодержащего компонента, 7,0 графита и 2,0 органических функциональных добавок. Выпущена промышленная (20 т) партия. Разработан регламент производства и технические требования ТТ 1523–024–15042820–2006 на состав и технологию производства стартовой смеси марки "Темпра 130" и получен патент РФ № 2345804. Применение разработанной стартовой смеси в кислородно – конверторном цехе ОАО "Нижнетагильский металлургический комбинат" обеспечило открытие разливочного канала стальковшей без использования кислорода не менее 85 %.

Разработан состав и технология производства универсального огнеупорного мертеля марки "Термосет 4АТ" на основе, мас. %: 60,0-87,0 хромитового концентрата, 12,0-50,0 термитного состава, 1,0-10,0 неорганических и органических функциональных добавок. На универсальный мертель разработан рег-

ламент и технические требования ТТ 1523–039–14494669–2011, организован его промышленный выпуск. Применение универсального мертеля в нагревательных печах ОАО "Первоуральский новотрубный завод" и ОАО "Чусовской металлургический завод" позволило повысить стойкость футеровки на 20–40 %.

На защиту выносятся:

1. Закономерности изменения структуры поверхностных слоёв частиц оксидов Al_2O_3 и MgO , шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$ и хромшпинелида при измельчении в шаровой, вибрационной и струйной мельницах характеризующихся различным способом разрушения и энергонапряжённостью.

2. Влияние состояния и структуры поверхности молотых порошков на спекание и физико–керамические свойства огнеупорных материалов и изделий.

3. Составы и технологии получения неформованных огнеупорных материалов с заданными эксплуатационными свойствами.

Апробация результатов. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на IV Всероссийской конференции "Физико–химические проблемы создания конструкционных керамических материалов. Сырьё, синтез, свойства" (г. Сыктывкар, 2001 г.); Всероссийской конференции "Керамика и композиционные материалы" (г. Сыктывкар, 2004 г.); Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (г. Москва, 2007, 2009–2013 гг.).

Публикации. Результаты исследований, отражающие основные положения диссертации, опубликованы в 16 работах, в том числе в 8 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, получен 1 патент РФ; подана заявка на патент РФ "Огнеупорный материал для монтажа и ремонта футеровки тепловых агрегатов".

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, основных выводов, списка литературы и приложений. Работа излагается на 147 страницах машинописного текста, содержит 42 таблицы и 64 рисунка, список литературы из 180 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе рассмотрены физико-химические и технологические особенности формирования поверхности огнеупорных материалов при тонком из-

мельчении, а также области их применения, в частности в технологии производства неформованных огнеупоров. В ней описаны основные методы исследования тонкодисперсных порошков и огнеупоров на их основе, а так же характеристика исходных материалов, использованных в работе. Впервые для изучения вновь образованной поверхности после тонкого измельчения использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, дополненный методами рентгено-фазового анализа и оптической микроскопии.

Во второй главе изучены физико–химические и технологические свойства дисперсных огнеупорных материалов, полученных тонким помолом в мельницах с различной энергонапряжённостью. Исходные материалы подвергали предварительному измельчению в шаровой мельнице до полного прохода через сито 0,2 мм, изотермическому отжигу при температуре 1000 °С, и тонкому помолу в струйной и вибрационной мельницах (табл. 1).

Таблица 1 - Химический состав исследованных материалов, мас. %

Материал	Вид помола	Al ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	магнитный материал	C
Электрокорунд белый	Исходный	98,83	0,12	0,0	0,17	0,20	0,18	0,02	0,006	0,10
	Вибрационный	98,78	0,11	0,0	0,17	0,19	0,17	0,03	0,01	0,20
	Струйный	98,75	0,12	0,0	0,14	0,20	0,18	0,03	0,01	0,21
Электрокорунд нормальный	Исходный	91,21	1,49	0,0	1,20	2,10	0,88	0,15	0,60	0,20
	Вибрационный	88,91	1,52	0,0	1,14	1,97	0,78	0,12	0,70	0,25
	Струйный	90,71	1,54	0,0	1,16	2,11	0,92	0,13	0,70	0,40
Периклазошпинель	Исходный	57,98	38,63	0,0	1,07	0,69	1,17	0,02	0,05	0,10
	Вибрационный	57,90	38,72	0,0	0,78	0,67	1,18	0,00	0,08	0,60
	Струйный	57,88	38,76	0,0	1,00	0,70	1,20	0,01	0,07	0,50
Корундошпинель	Исходный	72,78	24,75	0,0	0,08	1,07	0,43	0,10	0,05	0,30
	Вибрационный	72,61	25,31	0,0	0,07	1,05	0,39	0,09	0,10	0,50
	Струйный	72,90	25,76	0,0	0,08	1,10	0,42	0,01	0,12	0,60
Периклаз плавленный	Исходный	0,74	96,46	0,0	0,74	2,12	0,15	0,06	0,01	0,40
	Вибрационный	0,75	96,49	0,0	0,68	1,98	0,19	0,04	0,01	0,60
	Струйный	0,75	96,62	0,0	0,74	2,10	0,13	0,05	0,02	0,65
Хромит	Исходный	9,63	13,87	51,15	0,92	5,85	13,42	0,52	2,52	0,10
	Вибрационный	9,58	13,75	50,87	0,88	5,81	13,23	0,76	2,44	0,07
	Струйный	9,71	13,61	50,99	0,67	5,69	12,99	0,89	2,51	0,09

Установлено, что материал, подвергнутый вибрационному помолу, имеет большую удельную поверхность, а разница в величинах удельной поверхности порошков, измельчённых в вибрационной и струйной мельницах, наибольшая при измельчении плавленого периклаза и составляет 3,2 м²/г.

Помол в струйной мельнице позволяет получать материалы без "крупных" (30–60 мкм) фракций, при этом основная масса материала находится в "среднем" (5–30 мкм) классе, и практически нет частиц размером 0–2 мкм (табл. 2). Частицы этого размера имеют наибольшую удельную поверхность и реакционную способность. В случае вибрационного помола материал имеет бимодальное распределение частиц по размеру, а при струйном помолу – мономодальное.

Таблица 2 - Распределение частиц по условным классам крупности

Материал	Мельница для измельчения	Содержание фракции, мкм, мас. %			
		70-30	30-5	5-2	2-0
Электрокорунд белый	Вибрационная	0,0	44,4	32,0	23,6
	Струйная	9,5	73,3	13,5	3,7
Электрокорунд нормальный	Вибрационная	12,1	58,4	19,3	10,2
	Струйная	29,6	65,0	5,4	0,0
Периклазошпинель	Вибрационная	20,4	51,0	19,1	9,4
	Струйная	0,0	93,8	6,2	0,0
Корундошпинель	Вибрационная	20,9	61,3	9,6	8,2
	Струйная	30,9	60,6	8,5	0,0
Периклаз плавленный	Вибрационная	21,1	47,3	18,8	12,9
	Струйная	11,3	74,9	13,8	0,0
Хромит	Вибрационная	10,1	52,1	27,3	10,5
	Струйная	8,0	81,0	11,0	0,0

Микроскопические исследования формы зёрен после помола показали, что материалы, измельчённые в вибрационной мельнице, состоят из угловатых и полуокатанных частиц неправильной формы с весьма дефектной поверхностью, в то время как частицы после помола в струйной мельнице имеют оскольчатую и угловатую неправильную форму с гладкой поверхностью и наличием ровных неповреждённых граней и рёбер.

Известно, что при помолу материала механическое воздействие направлено, прежде всего, на её поверхность, поэтому было проведено исследование состояния поверхности материалов после тонкого измельчения. На рис. 1 представлены обзорные спектры, а в табл. 3 - атомный состав поверхности частиц после помола в различных мельницах.

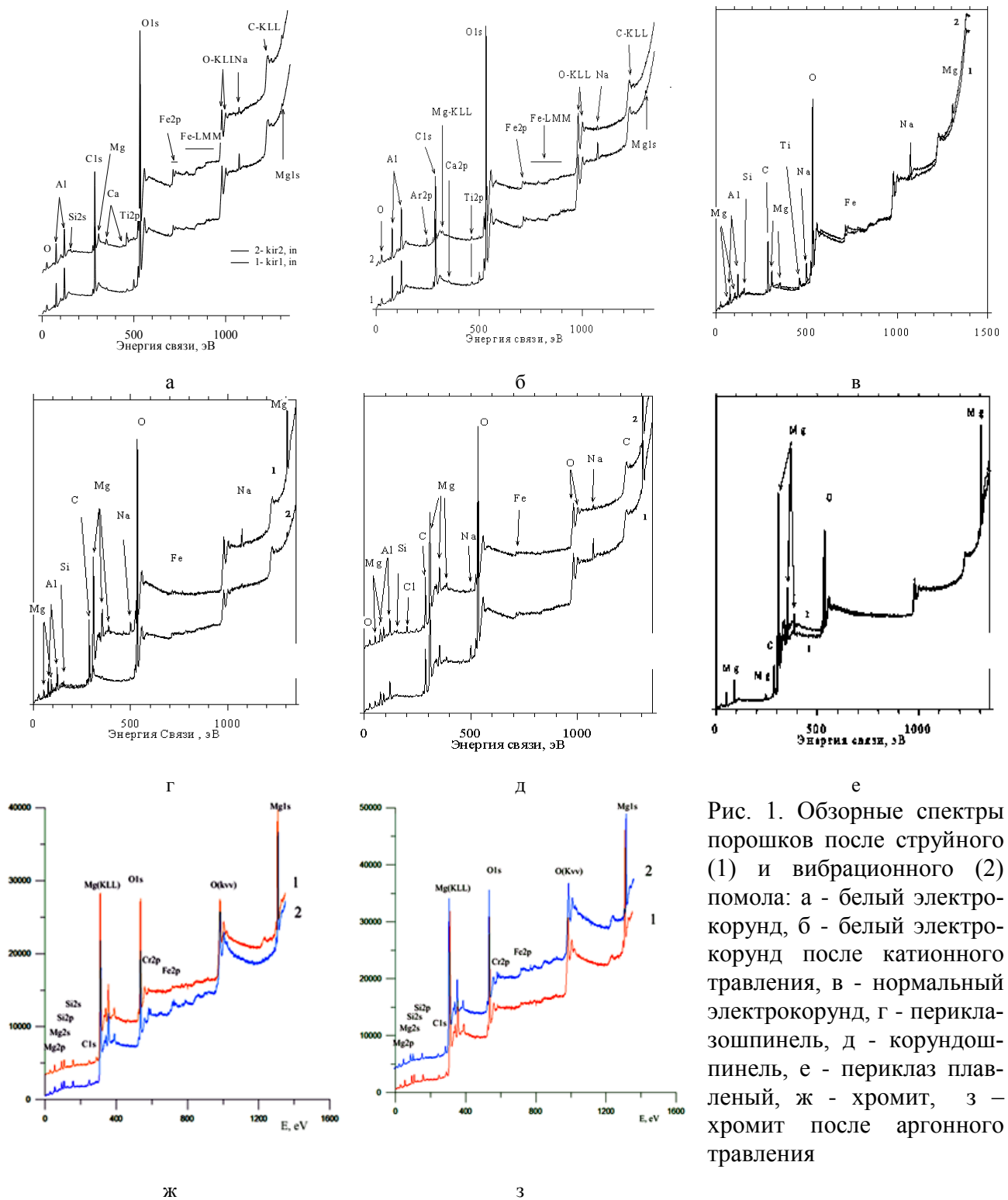


Рис. 1. Обзорные спектры порошков после струйного (1) и вибрационного (2) помола: а - белый электрокорунд, б - белый электрокорунд после катионного травления, в - нормальный электрокорунд, г - периклазошпинель, д - корундошпинель, е - периклаз плавленый, ж - хромит, з - хромит после аргонного травления

С целью уточнения положения максимумов и разделения пиков их подвергали математической обработке (деконволюции), по которым устанавливали структурное состояние и рассчитывали энергии связи атомов в структуре частиц.

Таблица 3 - Содержание атомов на поверхности частиц исследуемых материалов после помола в вибрационной (1) и струйной (2) мельницах, ат. %

Атомы	Корунд белый		Корунд нормальный		Периклазо-шпинель		Корундо-шпинель		Периклаз плавленный		Хромит	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Al	15,94	21,77	24,80	30,80	9,47	14,65	9,69	11,58	-	-	2,30	2,40
Mg	-	-	0,35	0,67	9,13	14,94	10,40	14,82	18,89	24,08	22,30	21,10
C	40,16	37,44	27,39	25,60	34,38	33,67	38,98	27,57	41,40	35,42	2,5	2,20
O	40,83	38,52	35,48	33,08	42,44	30,84	36,96	39,45	39,53	40,40	55,20	57,30
Fe	1,20	0,75	10,12	6,33	3,10	4,36	2,43	3,65	-	-	1,20	1,90
Cr											1,40	2,90
Na	0,05	0,30	0,36	1,96	0,15	0,21	0,22	1,80	0,17	0,11	-	-
Ca	0,53	0,05	0,56	0,25	0,27	0,25	-	-	-	-	-	-
Si	0,23	0,88	0,34	0,85	1,06	1,08	1,31	1,12	-	-	15,10	12,20
Ti	1,06	0,27	0,59	0,45	-	-	-	-	-	-	-	-

На поверхности частиц всех видов исследуемых материалов после тонкого помола концентрируются различные вещества: атомы примесей, переместившиеся по направлению к поверхности из матрицы, либо адсорбированные молекулы газов из воздуха, или "намолотые" в процессе измельчения. Катионным травлением поверхности частиц установлено, что все примеси находятся на поверхности частиц в слое толщиной не более 10 нм.

Основным примесным компонентом поверхности плавленных материалов после тонкого помола является углерод, который находится в атомарном ($E_{cb}(C1s)=284,9$ эВ) и карбонатном ($E_{cb}(C1s)=288,0-289,5$ эВ) видах. С ионом алюминия в корундах и шпинелях углерод связи не имеет, в то время как с ионом магния энергия связи составляет $E_{cb}(Mg-KLL)=310,6$ эВ, как в шпинели, так и в периклазе. Наличие углерода, по всей вероятности, обусловлено способом плавления тугоплавких оксидов в электродуговой печи. На поверхности хромита углерод присутствует в атомарном виде в количестве 2,2–2,5 ат. %. Атомы кислорода на поверхности исследуемых материалов связаны в высшие оксиды ($E_{cb}(O1s)=530,5-530,9$ эВ), карбонаты ($E_{cb}(O1s)=531,0-531,6$ эВ) и аморфизированную фазу ($E_{cb}(O1s)=531,7-531,9$ эВ).

В нормальном и белом корундах после тонкого помола атомы алюминия на поверхности частиц находятся в двух состояниях – в структуре корунда ($E_{cb}(Al2p)=74,0-74,2$ эВ) и в аморфизированной фазе ($E_{cb}(Al2p)=73,0-73,2$ эВ). В

образцах шпинелей после помола в вибрационной мельнице поверхность более дефектна по сравнению с образцами после помола в струйной мельнице. Атомы алюминия находятся в структуре шпинели ($E_{\text{св}}(\text{Al}2\text{p})=74,6$ эВ) и в аморфизированной фазе ($E_{\text{св}}(\text{Al}2\text{p})=73,9$ эВ), магния - в структуре благородной шпинели ($E_{\text{св}}(\text{Mg}2\text{p})=50,0-50,3$ эВ) независимо от вида и условий измельчения. На поверхности зёрен периклаза атомы магния расположены в структуре оксида ($E_{\text{св}}(\text{Mg}2\text{p})=49,1-49,4$ эВ) и в карбонатной фазе ($E_{\text{св}}(\text{Mg}2\text{p})=49,9$ эВ). При этом количество карбонатной фазы и атомов кислорода на поверхности образцов после вибрационного помола несколько выше, чем в образцах после струйного. На поверхности зёрен хромита после тонкого помола находятся силикаты магния в слое толщиной более 50 нм, полностью экранирующие хромшпинелид. На поверхности порошка, полученного струйным помолом, концентрация атомов Cr и Fe в 2 раза выше, чем на поверхности порошка, полученного вибрационным помолом.

Методом РФА порошков установлено некоторое смещение и уширение рефлексов, сопровождающееся уменьшением их интенсивности, что объясняется уменьшением размера и, возможно, некоторым повышением дефектности кристаллической решётки материалов, приводящей к аморфизации структуры частиц. Зёрна шпинелей, шпинелида и периклаза в ходе тонкого измельчения практически не подвергаются заметному разупорядочению, параметры их кристаллической решётки остаются неизменными. Оценка величин ОКР для всех исследуемых материалов даёт значения, близкие к величинам размеров частиц, рассчитанных по данным измерения удельной поверхности порошков. Оценка величин ОКР, микродеформаций и минимальной плотности дислокаций в исследуемых порошках показывает, что порошки, подвергнутые вибрационному помолу, имеют вклад в физическое уширение преимущественно за счёт накопления микродеформаций структуры, а порошки, подвергнутые струйному помолу, преимущественно за счёт уменьшения размеров частиц (пример для образцов белого электрокорунда - табл. 4).

Таблица 4 - Оценка размеров ОКР и микродеформации

Способ измельчения	hkl	2 Θ град	$\Theta\alpha_1$ град	$\Theta\alpha_2$ град	FWHM, град 2 Θ	FWHM ₁ / FWHM ₂	D, нм	$\Delta d/d_{hkl}$, $\times 10^4$	ρ , $\times 10^{-4}$ см ⁻²
Исходный	104	34,74	17,37	17,42	0,0040	1,14	463	37,8	6,5
	208	74,62	37,31	37,42	0,0035				
Вибрационный помол	104	34,35	17,18	17,22	0,0137	0,54	136	124,8	22,1
	208	73,58	36,79	36,90	0,0254				
Струйный помол	104	34,42	17,21	17,261	0,0149	0,95	180	94,7	16,7
	208	73,55	36,78	36,89	0,0157				

Изучение керамических свойств тонкомолотых материалов показало, что порошки вибрационного помола имеют большую активность при спекании: по сравнению с материалами струйного помола они характеризуются меньшей открытой пористостью и водопоглощением, большей усадкой, кажущейся плотностью и пределом прочности при сжатии (табл. 5).

Таблица 5 - Свойства образцов из порошков после обжига при температуре 1700 °С, открытая пористость ($P_{отк}$), кажущаяся плотность ($\rho_{каж}$), предел прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$)

Материал	Вид помола					
	Вибрационный			Струйный		
	$P_{отк}$, %	$\rho_{каж}$, г/см ³	$\sigma_{сж}$, МПа	$P_{отк}$, %	$\rho_{каж}$, г/см ³	$\sigma_{сж}$, МПа
Корунд белый	0,5	3,65	315	6,0	3,49	205
Корунд нормальный	2,4	3,50	250	5,0	3,40	220
Периклазошпинель	7,0	3,25	205	16,5	3,05	125
Корундошпинель	17,5	2,84	129	20,0	2,70	87
Периклаз плавленный	3,1	3,32	110	14,5	2,90	70
Хромит	25,5	3,38	54	28,4	3,24	35

В третьей главе приводятся разработанные составы и технологии производства стартовых смесей для бесстопорной разливки стали из сталеразливочных ковшей. Сформулированы основные требования к физико-химическим свойствам стартовых смесей, к которым относятся: высокая текучесть (для полного заполнения разливочного канала и плотнейшей упаковки свободно насыпанного материала) и отсутствие спекания при термическом и химическом воздействии расплава металла, что обеспечивает свободное полное удаление стартовой смеси в момент открытия шибера затвора. Основными компонентами стартовой смеси являются хромит (хромитовая руда или её концентрат),

отличающийся отсутствием спекания, высокой химической стойкостью к расплавам, и кварцевый компонент, способный расширяться при нагревании. Это обеспечивает самоуплотнение системы при температурах разливки металла. При разработке составов использовали концентрат хромитовый ХК1 (ТУ 0741-002-51824642-2003), хромитовая руда ДХ-2 (ТУ 14-9-249-83), кварцит марки МКО (ТУ 571726-002-45588031-01), графит кристаллический марки ГЛ (ГОСТ 4596), углерод технический марки К354 (ГОСТ 7885), кислота олеиновая марки "В" (ГОСТ 7580), кислота стеариновая техническая (ГОСТ 6484), лом периклазоуглеродистых огнеупорных изделий (ГОСТ 28468). Исследование свойств стартовых смесей проводили на двух основных составах (табл. 6). Ограничение содержания кварцевого компонента (до 25 мас. %) связано с предотвращением возможного проявления эффекта "сводообразования" при температурах разливки металла вследствие расширения кварцсодержащего компонента при его полиморфных превращениях.

Таблица 6 - Составы исследуемых смесей

Номер состава	Содержание, мас. %			
	Хромитовый концентрат	Бой периклазоуглеродистых изделий	Кварцсодержащий компонент	Углеродсодержащий компонент
1	75	-	18-25	0-7
2	-	75	18-25	0-7

Как было показано в предыдущих исследованиях, при разном способе измельчения получают оксидные материалы с разной способностью к спеканию, при этом вновь образованная поверхность активно адсорбирует углерод и тем самым снижается процесс её взаимодействия с другими компонентами. Поэтому, при разработке составов стартовых смесей, для снижения степени спекания материалы получали методом помола в молотковых дробилках, а также предотвращения химического взаимодействия минеральных компонентов шихты вводили графит и технический углерод. Для закрепления углеродистого компонента на поверхности зёрен оксидной фазы, обеспечения текучести и предотвращения расфракционирования шихты использовали олеиновую или стеариновую кислоты и растворы специально подобранных ПАВ. Углерод об-

ладает хорошей химической стойкостью и практически не взаимодействует и не смачивается расплавами на основе железа при нормальном давлении.

Исходя из требований к свойствам стартовых смесей, экспериментально подобран оптимальный зерновой состав, мас. %: 30-35 фракции 0,8-0,5 мм; 45-65 фракции 0,5-0,2 мм и 15-20 фракции 0,2-0,1 мм.

Изучено влияние ПАВ на текучесть разработанных стартовых смесей. С учётом технологических требований к текучести порошка установлена оптимальная концентрация добавки олеиновой кислоты, равная 0,4 мас. % сверх 100 %. Исследовано влияние вида и количества углеродсодержащего компонента на свойства стартовой смеси. Для промышленного использования рекомендованы составы стартовой смеси, представленные в табл. 7.

Таблица 7 - Рекомендованные состав стартовой смеси

Содержание, мас. %					
Хромитовый концентрат	Бой углеродистых изделий	Кварц	Графит	Технический углерод	Олеиновая кислота
75	-	23-25	-	1,0-1,5	0,4-0,5
75	-	19-25	3-4	1,0-1,5	0,4-0,5
-	75	23-25	-	1,0-1,5	0,4-0,5
-	75	19-25	3-4	1,0-1,5	0,4-0,5

Установлено, что разработанные составы стартовых смесей не спекаются при температуре до 1700 °С в течение до 24 ч и свободно высыпаются из канала разливочного стакана. Разработаны технологический регламент на производство и технические требования к стартовым смесям марок "Темпра 130" и "Темпра 140" на основе хромитового концентрата и боя периклазоуглеродистых изделий соответственно. Технология их изготовления включает подготовку исходных материалов и их смешение в определённом порядке. Выпущена промышленная партия (20 т) стартовой смеси марки "Темпра 130". В условиях кислородно-конверторного цеха ОАО "НТМК" проведены промышленные испытания стартовых смесей.

Установлено, что открытие шибберных затворов сталеразливочных ковшей без применения кислорода для массы "Темпра 130" составляет не менее 85 %. Состав и технология производства разработанной стартовой смеси защище-

ны патентом РФ № 2345864 "Огнеупорная смесь для заполнения сталеразливочного канала ковша".

В четвёртой главе приведены разработанные составы и технология производства универсального огнеупорного мертеля на основе хромита для монтажа и ремонта футеровки тепловых агрегатов. Анализ структуры производства и потребления огнеупорных материалов показал, что основной объём потребляемых огнеупорных изделий в промышленности России составляют алюмосиликатные (30-80 %) и основные (20-86 %) изделия в зависимости от отрасли промышленности. Поэтому наиболее востребованными являются мертели для кладки алюмосиликатных и основных огнеупоров.

Анализом физико–химических и термодинамических свойств сырьевых материалов установлено, что наиболее эффективными материалом для кладки и ремонта футеровки из алюмосиликатных и основных огнеупоров является хромит (хромитовая руда) с повышенным содержанием оксида хрома. В качестве связующего вещества для мертелей на основе хромита / периклазохромита эффективно использование химических связок на основе солей фосфорной кислоты и экзотермических смесей. Реологические свойства мертельного раствора (текучесть, водоудерживающая способность, низкая водопотребность, высокая адгезия к поверхности) обеспечивается применением ПАВ нового поколения – эфиры целлюлозы, релаксационные материалы, суперпластификаторы.

Вещественную основу разработанного универсального мертеля составили хромитовая руда (хромитовый концентрат) и глина. Для повышения его потребительских свойств, кроме указанных компонентов, применяли функциональные добавки, способствующие достижению требуемых параметров, в качестве которых использовали различные органические и металлические добавки.

Определён оптимальный фракционный состав мертельного порошка, содержащий:

фракция, мм	0,5–0,2	0,2–0,1	менее 0,1
количество, мас. %	10-20	30-35	45-65

Технологическая схема производства мертеля включает подготовку, дозирование, смешение и совместный помол компонентов в вибрационной мель-

нице до полного прохода компонентов смеси через сито 0,5 мм, последующую упаковку его в мягкие одноразовые контейнера. Разработанные составы огнеупорного мертеля представлены в табл. 8, их физико–химические свойства – в табл. 9.

Таблица 8 - Составы мертелей и защитных покрытий, мас. %

Материал	Номер состава					
	1	2	3	4	5	6
Заполнитель огнеупорный	73,0	64,4	48,9	42,7	89,8	71,7
Глина огнеупорная	3,0	5,0	4,0	7,0	0,1	0,5
Металлический порошок алюминия, кремния, магния, и/или их смеси	2,0	5,0	11,0	15,0	2,0	6,0
Окалина металлическая сухая	6,0	15,0	33,0	35,0	6,0	18,0
Шлак доменный высокоглинозёмистый	-	-	-	-	0,0	0,5
Алюмосиликат природный щелочной	5,00	3,0	1,0	0,01	1,0	0,5
Сухое растворимое связующее	10,0	7,0	2,0	0,3	0,01	2,0
Эфир целлюлозы	1,0	0,6	0,1	0,01	-	-

Таблица 9 - Свойства мертелей и защитных покрытий

Показатели	Номер состава					
	1	2	3	4	5	6
Текучесть по ВЗ-4, с.	12	11	12	12		
Открытое время, час.	1,0	1,0	1,0	1,0		
Гарантийный срок хранения, мес.	3	3	3	3	9	9
Огнеупорность, °С	>1770	1770	1750	1770	>1770	1770
Прочность адгезии к огнеупорному изделию, МПа	8,5	10	10	11	7,5	8
Прочность при сжатии, через 1 сутки, МПа	5,0	7,0	7,0	7,0	14,0	18,0
Пористость открытая, %:						
сушка при 110 °С	18	19	18	18	20	19
термообработка при 1100 °С	12	10	8	8	14	11

Разработаны и внедрены технологический регламент на производство и технические требования на универсальную экзотермическую композицию "Термосет 4АТ", которая в настоящее время выпускается и используется при футеровке методической нагревательной печи № 1 стана ТПА 140 цеха № 1 ОАО "Первоуральский новотрубный завод", для монтажа и защиты футеровки нагревательной печи № 4 стана 800 прокатного цеха ОАО "Чусовской металлургический завод". Использование композиции "Термосет 4АТ" позволило на 20–40 % повысить стойкость огнеупорной футеровки. На разработанный мертель подана заявка на патент РФ № 201211 3 653 (приоритет от 06.04.2012 г.).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние способа измельчения на физико–химические свойства порошков корунда, периклаза, шпинели и хромита. Показано, что в различных по способу измельчения и энергонасыщенности мельницах процесс помола материалов происходит по–разному. Наиболее активными получаются порошки при измельчении в вибрационной мельнице.

2. Впервые исследован состав поверхности плавленных периклаза, корундов, шпинелей и хромита после тонкого измельчения в шаровой, струйной и вибрационной мельницах. Катионным травлением поверхности частиц установлено, что все примеси находятся на поверхности частиц в слое толщиной не более 10 нм. Основным примесным компонентом на поверхности плавленных синтетических материалов является атомарный и карбонатный углерод, а природного хромита – магний и кремний, находящиеся в структуре сложных силикатов магния. Количество углерода, адсорбированного поверхностью тонкодисперсных частиц, зависит от чистоты исходного материала и выстраивается, по убыванию, в ряд: периклаз плавленный, белый электрокорунд, корундошпинель, периклазошпинель, электрокорунд нормальный (соответственно, для материала после вибрационного помола: 41,4; 40,2; 39,0; 34,4; 27,4 ат. %).

Установлено, что углерод в корунде и шпинелях связей с атомами алюминия не имеет, а в шпинели образует карбонаты магния. Атомы кислорода на поверхности частиц обоих видов корунда находятся в структурах высших оксидов, карбонатов и аморфизированной фазы, а атомы алюминия - в структуре корунда и аморфизированной фазы. В шпинели после помола в вибрационной мельнице поверхность частиц более дефектна по сравнению с образцами измельченными в струйной мельнице, и содержит атомы, находящиеся в структуре шпинели и аморфизированной фазы. В плавленном периклазе поверхностные атомы находятся в структуре оксида магния и карбонатной фазе.

3. Помол исследованных материалов разными способами обеспечивает у них различное распределение частиц по размеру (для вибрационного помола - бимодальное, для струйного – мономодальное), разные форму зёрен и дефектность структуры кристаллов. Частицы вибрационного измельчения имеют большую минимальную плотность дислокаций и пониженную величину облас-

тей когерентного рассеяния (ОКР). При этом, они имеют физическое уширение преимущественно за счёт накопления микродеформаций структуры, а частицы струйного помола - преимущественно за счёт уменьшения размеров частиц. В результате, порошки, полученные вибрационным помолом, имеют большую активность к спеканию. Так, белый электрокорунд после обжига при температуре 1700 °С имеет пористость 0,5 и 6,0 %, периклазошпинель – 7,0 и 16,5 %, плавленный периклаз – 3,32 и 14,5 %, хромит – 25,5 и 28,4 % соответственно после измельчения в вибрационной и струйной мельницах.

4. Разработаны технология производства и оптимальный состав неспекающихся стартовых смесей марок "Темпра 130" содержащий, мас. %: 75,0 хромитового концентрата, 19,0-25,0 кварцсодержащего компонента, 1,0-5,5 углерода и 0,2-2,0 органических добавок. Выпущена промышленная (20 т) партия стартовой смеси "Темпра 130". Разработаны регламент производства и технические требования ТТ 1523–024–15042820–2006 на состав и технологию производства стартовой смеси марки "Темпра 130" и получен патент РФ № 2345804. Применение разработанной стартовой смеси в кислородно-конверторном цехе ОАО "Нижнетагильский металлургический комбинат" обеспечило открытие разливочного канала стальной без использования кислорода не менее 85 %.

5. Разработана технология производства и состав универсального огнеупорного мертеля марки "Термосет 4АТ", мас. %: 60,0-87,0 хромитового концентрата или боя шпинелидных огнеупорных изделий, 12,0-50,0 термитного состава, 2,0-10,0 неорганических и органических функциональных добавок. На универсальный мертель разработан регламент и технические требования ТТ 1523–039–14494669–2011, организован его промышленный выпуск. Применение универсального мертеля в футеровки нагревательных печей ОАО "Первоуральский новотрубный завод" и ОАО "Чусовской металлургический завод" позволило повысить стойкость огнеупорной футеровки на 20–40 %.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов

1. Кащев И. Д., Земляной К. Г. Влияние способа измельчения порошков электроплавленного корунда на их свойства // Новые огнеупоры. 2004. № 4. С. 34-35.
2. Кащев И. Д., Земляной К. Г. Сравнение свойств порошков электроплавленного корунда, полученных в вибрационной и струйной мельницах // Химическая технология. 2004. № 8. С. 10-14.
3. Кащев И. Д., Земляной К. Г. Влияние способа измельчения порошков плавленной шпинели и периклаза на их свойства // Новые огнеупоры. 2004. № 12. С. 36-42.
4. Земляной К. Г., Куровский А. А. Стартовые смеси нового поколения // Новые огнеупоры. 2008. №1. С. 23-24.
5. Кащев И. Д., Земляной К. Г. Свойства ультратонких порошков шпинели и периклаза после различных видов помола // Новые огнеупоры. 2009. № 4. С. 11-12.
6. Земляной К. Г., Куровский А. А. Стартовые смеси из отечественных материалов для непрерывной разливки металла // Новые огнеупоры. 2009. № 5, С. 3-5.
7. Земляной К. Г., Куровский А. А. Метрели для основных огнеупоров // Новые огнеупоры. 2010. № 4. С. 51-52.
8. Земляной К. Г., Куровский А. А., Рыжова Т. П., Мусихин А. Н. Опыт применения современных неформованных огнеупорных материалов в футеровке нагревательных печей прокатных станов // Новые огнеупоры. 2012. № 4. С. 3-5.
9. Пат. 2345864, Российская Федерация, С04В 35/00, С04В 35/14 "Огнеупорная смесь для заполнения сталеразливочного канала ковша" / К. Г. Земляной, А. А. Куровский // заявл. 02.11.2006 г, опубл. 10.02.2009 г.

в других изданиях:

10. Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G. Properties of powders of fused spinels and periclase pulverized by different techniques // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2005. vol. 46, № 1. P. 45-48.
11. Zemlyanoi K. G., Kyrovskii A. A. New generation of starting mixes // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2008. vol. 49, № 1. P. 32-33.
12. Zemlyanoi K. G., Kyrovskii A. A., Ryzhova T. P., Musikhin A. N. Refractories in heating units experience from the use of modern unmolded refractory materials in the lining of the heating furnaces of rolling mills // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2012, vol. 2, № 53. P. 75-77.
13. Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Белоусова В. Ю. Влияние способа сухого измельчения порошков Al_2O_3 и $MgAl_2O_4$ на их активность и состояние поверхности // Труды международной научно – практической конференции "Наука и технология силикатных материалов - настоящее и будущее". М.: изд-во РХТУ, 2003 г. С. 38–43.
14. Кашеев И. Д., Земляной К. Г. Влияние способа измельчения порошков электроплавленного корунда на их свойства // *Электронный журнал "Исследовано в России"*, 48, 2004 г. С. 512–522, <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/048.pdf>
15. Кашеев И. Д., Земляной К. Г. Особенности структуры и свойств тонких порошков шпинели и периклаза после различных видов помола // Тезисы докладов всероссийской конференции "Керамика и композиционные материалы" Сыктывкар. 20 – 27 июня 2004 г. С. 184–185.
16. Кашеев И. Д., Земляной К. Г. Свойства тонких порошков шпинели и периклаза после различных видов помола // Сб. тез. докл. Всероссийской конф. "Химия твёрдого тела и функциональные материалы – 2004", Екатеринбург, 2004 г. С. 182.

Плоская печать

Формат 60 x 84 1/16

Бумага писчая

Тираж 100

Заказ № 239

Ризография НИЧ УрФУ
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19