

МЕТАЛЛУРГИЯ

УДК 669.782.641.315.592

С. Ш. Кажикенова, А.Н.Адекенова, Л.В.Устинова

ЗАВИСИМОСТЬ ФАЗОВОГО СОСТАВА КОНЕЧНОГО ПРОДУКТА СВС ОТ КОЛИЧЕСТВА АЛЮМИНИЯ В СИСТЕМЕ

Интенсификация технологических процессов и обеспечение инновационных путей развития действующих отраслей металлургической, химической, нефтеперерабатывающей промышленности, энергетики, цементных и других производств немыслимы без создания новых материалов с высокими эксплуатационными свойствами, например, огнеупорных изделий, используемых для футеровки высокотемпературных агрегатов (огнеупорные кирпичи и плитки, набивные массы, кла- дочные растворы и т. п.). Острый дефицит в огнеупорах на внутреннем и внешнем рынках, неуклонный рост их потребления в металлургических и цементных производствах обуславливает возросший интерес к получению высококачественных огнеупорных изделий с заданными свойствами. В этой связи разработка и внедрение ресурсо- и энергосберегающих, экологически чистых технологий, обеспечивающих совершенствование производства огнеупорных материалов на базе сырьевых ресурсов Казахстана должно быть предметом всесторонних исследований.

В настоящее время алюмосиликатные и магнезиальные огнеупоры завозятся в Казахстан из России, Украины, Китая, Австрии и других стран. Для обеспечения республики импортозамещающей огнеупорной продукцией, необходимо создавать собственную огнеупорную промышленность, способную обеспечить внутренний и мировой рынок конкурентоспособной продукцией. При этом

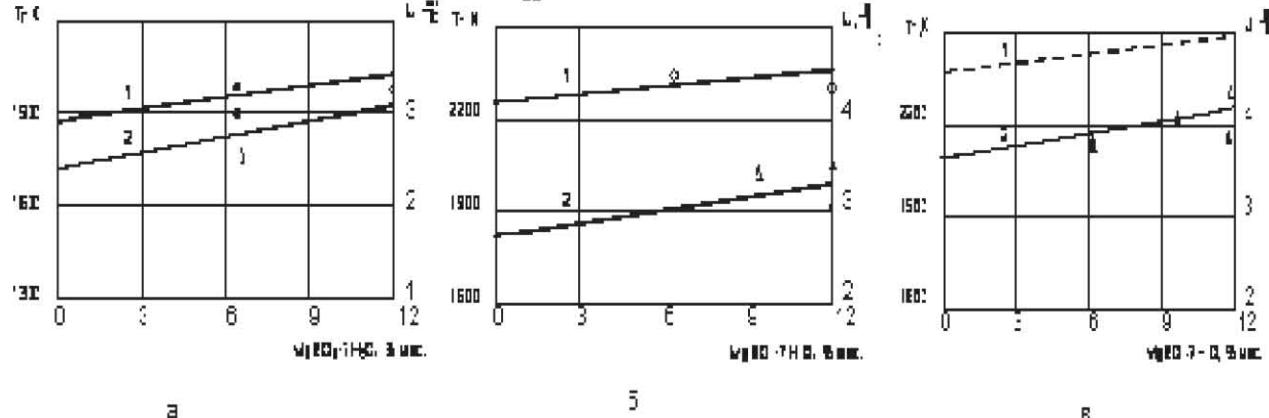
актуальной задачей является разработка научных основ, создание технологий и особенно организация производства неформованных и формованных огнеупорных материалов, способных выдерживать значительные силовые и тепловые нагрузки в условиях высоких температур, обеспечивающих максимальную стойкость футеровки металлургических агрегатов.

Целью наших исследований является развитие научных основ и создание способов получения на базе местных сырьевых ресурсов СВС-огнеупорных материалов нового поколения с высокими эксплуатационными свойствами, позволяющих увеличить ресурс работы (стойкость) футеровки тепловых металлургических агрегатов, а также улучшение качества получаемого металла.

В этом аспекте нами исследованы термохимические свойства огнеупорных СВС-материалов [1-3]. Эксперименты проводились на цилиндрических образцах шихты диаметром 20 мм, длиной 25 - 30 мм, прессованных под давлением 100 МПа. В экспериментах использовались:

- тонкомолотый хромитовый концентрат, имеющий следующий фазовый состав, % масс.: Cr_2O_3 - 54,1; MgO - 16,5; Al_2O_3 - 8,0; FeO - 7,5; Fe_2O_3 - 6,0; SiO_2 - 4,8; CaO - 1;
- алюминиевый порошок ПА-4;
- $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (х.ч.).

Горение осуществлялось в подогретых (до



*Рис. 1. Зависимость температуры и скорости горения от содержания алюминия и сульфата магния
а) Al - 12%; б) Al - 16%; в) Al - 20%. 1 – температура горения; 2 – скорость горения.*



Рис.2 . Зависимость скорости горения от начальной температуры
(Al - 16%; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ - 12%)

800°C) образцах. Результаты экспериментов по температуре и скорости горения для различных рецептур шихт приведены на рисунке 1. При содержании алюминия в шихте 12 и 16 % (рис. 1а и 1б) продукт горения не плавился, сохранял форму и размеры исходной шихты.

При содержании алюминия в шихте 20 % (рисунок 1в) экспериментальную температуру горения удалось надежно определить лишь при нулевом содержании $MgSO_4$. Введение связующего приводило к повышению температуры горения, плавлению и растеканию образца, что сильно затрудняло регистрацию температуры горения пирометром. Поэтому кривая температур горения на рисунке 1в представляет собой экстраполяцию на основании данных рисунка 1а и 1б.

Данные рис. 1 показывают, что $MgSO_4$ эффективно увеличивает энергетику и скорость горения.

Из кривых температур и скорости горения можно рассчитать эффективную энергию активации по зависимости:

$$E = 2 \frac{T_{\Gamma 1} \cdot T_{\Gamma 2}}{T_{\Gamma 1} - T_{\Gamma 2}} \ln \frac{v_1}{v_2} \quad (1)$$

где T_{Γ} - температура горения; v - соответственно и скорость горения.

Зависимость (1) является следствием классической теории безгазового горения. В результате применения этой зависимости к кривым на рисунке 4 получены следующие результаты:

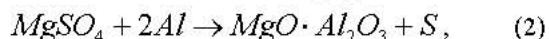
- при содержании в шихте Al = 12 % – $E = 156$ кДж/моль;
- при содержании в шихте Al = 16 % – $E = 134$ кДж/моль;
- при содержании в шихте Al = 20 % – $E = 127$ кДж/моль.

Как видно, с увеличением содержания алюминия в шихте наблюдается один и тот же порядок энергии активации. С учетом возможной погрешности эксперимента за действительное значение

E примем среднее арифметическое, равное 139 кДж/моль.

Ранее нами было исследовано горение хромитовой руды с алюминием [4], где получена эффективная энергия активации реакции горения $E = 349$ кДж/моль. В нашем случае сульфат магния, будучи активным окислителем, к тому же работающим в газовой фазе за счет SO_3 , должен существенно понижать энергию активации реакции горения шихты. Эксперимент, таким образом, это хорошо подтверждает. Значение эффективной энергии активации также можно получить, проводя эксперименты при различных начальных температурах. Результаты такого эксперимента приведены на рис. 2, обработка этой кривой с помощью зависимости (1) дает величину $E=118$ кДж/моль.

Эта величина удовлетворительно согласуется с полученным выше значением энергии активации. С тем, чтобы свести ошибку экспериментов к минимуму, можно усреднить между собой эти величины, тогда мы будем иметь эффективную энергию активации тройной системы «алюминий-хромит-сульфат магния», равную 134 кДж/моль. Эта величина имеет смысл, если содержание $MgSO_4$ в шихте равно или более 3%. По сравнению с двойной системой «алюминий-хромит», введение связующего $MgSO_4$ в тройную систему не вносит существенных изменений в фазовый состав продуктов сгорания. Незначительно увеличивается доля фазы $MgO \cdot Al_2O_3$:



уменьшается количество восстановленного железа и хрома. Происходит незначительное снижение плотности керамического тела, растет пористость.

Перейдем к вопросу устойчивости горения системы «алюминий-хромит-сульфат магния». Расчетные значения границ устойчивого горения по начальной температуре представлены на рис. 3.

На рис. 4 приведены характерные кривые записи яркости свечения образцов, полученные фото-

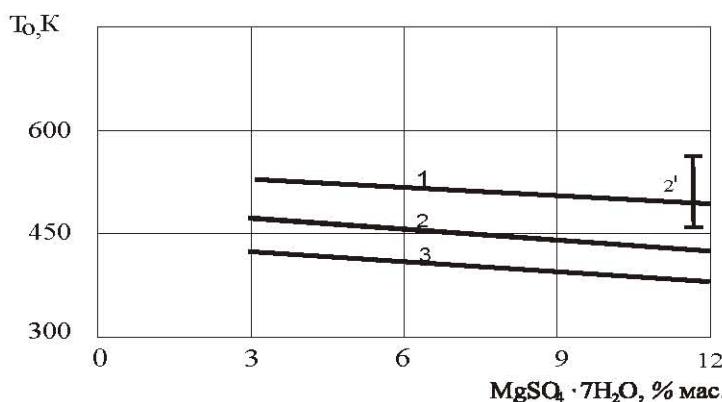


Рис. 3. Границы значений подогревов, обеспечивающих устойчивость горения
1, 2, 3 - расчет при содержании Al соответственно 12, 16 и 20%; 2' - экспериментальная область
автоколебательного горения шихты с содержанием Al - 16%.

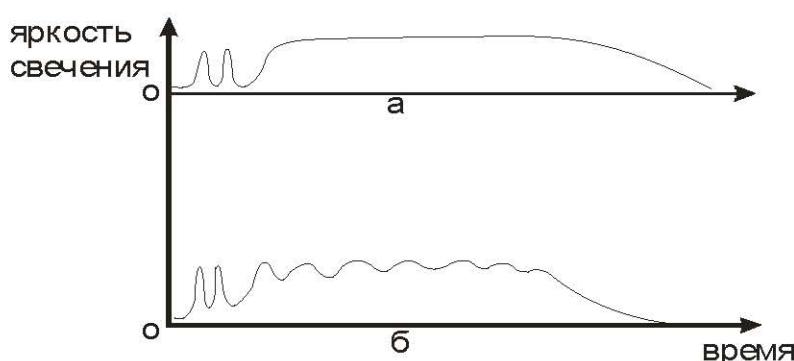


Рис. 4 - Кривые записи яркости свечения образцов шихты при горении
а - режим устойчивого горения; б - режим автоколебательного горения.

электронным умножителем. Видно, что режимы стационарного и колебательного горения хорошо фиксируются.

В результате экспериментов получены следующие контрольные данные для шихты ($Al - 16\%$, хромит - 72%, $MgSO_4 \cdot 7H_2O - 12\%$):

- при температуре более 290 °C - горение стационарно;
- при температуре в диапазоне от 220 до 290°C - горение колебательное;
- при температуре менее 220°C - шихта не воспламеняется.

Таким образом, расхождение в контрольном примере между расчетом и экспериментом в определении граничного подогрева, дающего стационарность горения, составило около 100°C. Такое расхождение можно считать вполне удовлетворительным при проектировании футеровок.

Нами проведено комплексное изучение свойств и дано сравнительное описание алюминиевых порошков четырех марок, (АСД-1, ПА-4, АПВ, АКВ) которые могут быть использованы при производстве СВС-огнеупоров в промышленных масштабах, а также изучены особенности их взаимодействия с оксидом хрома (III).

Химический анализ проводили по ГОСТ 2642.4-86. Гранулометрический состав определяли

по ГОСТ 181318-73 ситовым методом и микроскопическим по ГОСТ 23402-78.

Электронооптические исследования проводили на ЭВМ-100 БР при увеличении 14000 крат.

Образцы готовили методами сухого препарирования и суспензии в дистиллированной воде, диспергацией в течение 2 секунд.

Петрографические исследования осуществляли с помощью микроскопа МВТ-71V4.2 при 50- и 500-кратном увеличении.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М, Со-Ка-излучение.

Прочность образцов на сжатие определяли на гидравлическом прессе марки ПСУ-10. Для синтеза использовали оксид хрома (III) ТУ-6-09-4272-84. По данным химического анализа, на долю активного алюминия приходится 98 % масс. в АСД-1 и ПА-4, 97% в АКВ, и 92 % в АПВ, то есть содержание его изменяется мало от марки к марке.

Данные приведены в таблице 1.

Визуально исследуемые порошки существенно отличаются один от другого по дисперсности. Для получения количественной оценки этого параметра провели изучение их гранулометрического состава ситовым и микроскопическим методами. Наиболее грубодисперсные порошки АПВ и АКВ имеют наибольший разброс частиц по размерам. Основная масса проб, около 70 % в обоих

случаях, приходится на частицы размером от 80 до 350-400 мкм. Однако остальные 30% распределены неодинаково: в АКВ их составляют в основном крупные частицы диаметром от 350 до 700 мкм; в АПВ на долю этой фракции приходится менее 1% массы и почти 23% - на долю мелких частиц размером до 80 мкм. Наиболее мелкодисперсным и однородным по граноставу является порошок АСД-1, выше 84% его массы составляют частицы диаметром 14-21 мкм. Порошок ПА-4 по дисперсности занимает промежуточное положение.

С помощью электронной микроскопии получены данные о морфологии порошков алюминия АСД-1, ПА-4 и АПВ. Все три образца имеют вид отдельных единичных сферических частиц или небольших агрегатов. Поверхность частиц в образцах, полученных сухим напылением, покрыта тончайшими образованиями, размеры которых колеблются в интервале от 0,1 до 1,0 мкм. Расчет точечной электроннограммы от таких частиц для кубической сингонии дает параметры со значением 4,53 Å, которое близко к величине параметра для Al_2O_3 . Съемка препаратов, полученных методом суспензии, показала, что тончайшие образования, обволакивающие основные сферические частицы, после непродолжительной диспергации (2-3 с) легко отходят от них. Точечные электроннограммы от полупрозрачных кристаллов дают два разных типа распределения рефлексов: один с параметром $a = 4,58\text{ \AA}$, другой - с $a = 4,647\text{ \AA}$, то есть по полученным значениям параметров можно предположить, что тончайшие частицы представляют собой $\alpha - Al_2O_3$ и $\beta - Al(OH)_3$. Такая картина характерна для всех трех исследованных материалов. Полученные данные позволяют сде-

лать следующие заключения:

- 1) наблюдается существенное сходство их по форме частиц и состоянию их поверхности;
- 2) порошки незначительно отличаются друг от друга количеством активного металла;
- 3) существенно отличаются своим гранулометрическим составом и содержанием микропримесей.

Следующий этап исследований имел целью выявление закономерностей воспламеняемости смеси $Al - Cr_2O_3$ и определение роли перечисленных выше различий марок алюминия в развитии СВС-процесса.

В качестве базового был выбран модельный состав: 85% масс. Cr_2O_3 (с массовой долей оксида хрома (III) не менее 99%) и 15% масс. порошкообразного металлического алюминия исследованных марок. Форма образцов имела вид цилиндра, высотой 20 мм и диаметром 20 мм. При использовании в качестве восстановителя алюминия марок АПВ и АКВ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза не наблюдается. Замена их на более дисперсные и чистые марки ПА-4 и АСД-1 позволила возбудить СВС как в образцах, полученных при прессовании из сухой смеси, так и с добавлением воды. Содержание активного металла и количество примесей, присутствующих в исходном алюминиевом порошке, могут оказывать влияние на процесс горения. Если принять, что степень завершенности реакции горения пропорциональна массовой доле активного алюминия в порошке, то можно подсчитать отклонение экспериментально полученных значений температур в зоне горения от теоретически рассчитанных. За счет этого фактора снижение температуры горения при использовании алюми-

Таблица 1 .Данные химического анализа порошков алюминия

Содержание, % масс.	Марка			
	АСД-1	ПА-4	АПВ	АКВ
<i>Al</i>	98	98	92	97
<i>Al₂O₃</i>	1,9	1,6	-	2,5
<i>Ti</i>	0,01	-	-	-
<i>Fe</i>	-	0,11	-	0,07
<i>Cu</i>	-	<0,1	≤5,0*	0,004
<i>Zn</i>	-	<0,1	≤3,0*	0,01
<i>Pb</i>	-	<0,1	≤0,7*	0,01
<i>Sn</i>	-	<0,1	≤2,0*	0,1
<i>Ni</i>	-	<0,1	≤2,0*	0,01
<i>Mn</i>	-	<0,1	-	0,0002
<i>Si</i>	-	-	≤5,0*	0,06

* Данные ГОСТ 295-60 на вторичный алюминий и ЦТУ 24-58 на сплав АПВ, являющиеся сырьем для получения АПВ

ния марки АПВ составляет 100-120°C, а для марок алюминия ПА-4 и АСД - 35-30°C. На дериватограммах исследованных составов имеются эндо-эффекты, связанные с плавлением алюминия в случае марки АПВ при максимальной температуре 675°C, а для ПА-4 и АСД при температурах 640 и 625°C соответственно. Максимальная температура экзоэффекта алюмотермической реакции при работе с алюминием марки АПВ приходится на 960°C, при переходе к ПА-4 и АСД она снижается до 920 и 900°C соответственно. Наблюдаемые закономерности некоторого снижения температуры плавления и затруднения металлотермического твердофазного превращения связаны с различной дисперсностью алюминия. Увеличение дисперсности приводит к уменьшению локализации и энергетики протекающих процессов в связи с равномерным их распределением.

При определении прочности на сжатие, независимо от марки алюминия, были получены наибольшие значения σ-сжатия, порядка 2-7 МПа. Невысокие прочностные свойства материала объ-

определенятся дисперсностью порошка. Согласно расчетам, учитывающим количество активного металла в алюминиевом порошке марки АПВ в сопоставлении с марками ПА-4 и АСД-1, нижний уровень процентного содержания непросеянного АПВ, необходимого для воспламенения, должен располагаться ниже зафиксированного (35%), вблизи 21%, если основная роль принадлежит чистоте исходного алюминия, а не его дисперсности.

Важным свойством огнеупорного материала является показатель огнеупорности, который определяется фазовым составом полученного материала. Показано, что в зависимости от количества алюминия в системе $Al - Cr_2O_3$ происходит изменение фазового состава конечного продукта СВС. Так, по данным петрографического и рентгенофазового анализов, при содержании 15% алюминия образцы состоят из двух микроскопически различных фаз, одна из которых, занимающая большую часть объема, мелкодисперсна и микросложение ее практически не зависит от мар-

Таблица 2 .Воспламеняемость смеси $Cr_2O_3 - Al$ при различных значениях дисперсности и содержания алюминия марки АПВ

Дисперсность	Содержание Al , % масс.							
	15,0	16,5	18,0	21,0	24,0	28,5	30,0	35,0
до 80 мкм	-	+	+	+	+	+	+	+
до 200 мкм	-	-	+	+	+	+	+	+
исходный	-	-	-	-	-	-	-	-

Примечание: «+» - СВС прошел; «-» - СВС не прошел.

ясяются хорошо развитой пористой структурой [8]. Поры чрезвычайно разнообразны по размерам и форме - от малых и средних, обычно округлых, диаметром 20-200 мкм, до крупных каналаобразных разветвленных, размером порядка 1 мм, которые, сливаясь при высоких температурах СВС, образуют обширные пустоты, как правило, внутри объема образца за счет увеличения удельной плотности материала при реакции синтеза.

В связи с тем, что в промышленности при проведении самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в основном [5-7], применяют алюминий марки АПВ, было необходимо определить нижний концентрационный предел для протекания СВС по содержанию алюминия (АПВ) и зависимость воспламеняемости шихты от его дисперсности в системе $Al - Cr_2O_3$. Порошок алюминия был просеян через сита и разделен на фракции по гранулометрическому составу: первая фракция до 80 мкм, вторая - до 200 мкм. Содержание алюминия варьировали от 15,0 до 35,0%, т.е. до и после стехиометрического соотношения 28,5%. Результаты приведены в табл. 2.

Из таблицы видно, что минимально необходимое для начала синтеза содержание алюминия

ки алюминия и представляет собой смесь двух твердых растворов Al_2O_3 в Cr_2O_3 , отличающихся своей концентрацией.

В случае восстановления до металлического хрома, распределение дисперсности данной фазы, чувствительно к условиям приготовления и охлаждения после синтеза. При увеличении содержания Al до 35% в пробе отмечается большое количество монофазы металлического хрома, почти чистой $\alpha - Al_2O_3$, и присутствуют два твердых раствора, но уже Cr_2O_3 на основе Al_2O_3 . Однако, как видно из диаграммы состояния системы $Al_2O_3 - Cr_2O_3$, температура плавления твердых растворов понижается с возрастанием количества в них оксида алюминия, что проявляется в понижении огнеупорности синтезированного материала.

Из результатов проведенных экспериментов в отношении осуществления СВС-процесса в системе $Al - Cr_2O_3$, можно сделать следующие выводы:

1) все исследованные порошки алюминия АПВ, ПА-4, АСД схожи по форме частиц и со-

стоянию их поверхности. Незначительно, в пределах нескольких процентов, различаются по количеству активного металла. Существенное их различие наблюдается только в гранулометрическом составе;

2) положительную роль в осуществлении СВС-процесса играют высокая дисперсность и чистота алюминия, входящего в шихту. Основным определяющим фактором, влияющим на протекание реакций синтеза в системе $Al - Cr_2O_3$, в пределах условий проведенного эксперимента, является дисперсность алюминиевого порошка.

Наиболее оптимальным является порошок с дисперсностью не более 200 мкм;

3) Экспериментально обоснована известная закономерность, состоящая в том, что для протекания СВС-процесса в системе $Al - Cr_2O_3$, с уменьшением дисперсности алюминия, необходимо увеличение его количества. Установлено, что повышение концентрации алюминия в шихте приводит к изменению фазового состава конечных продуктов. Это, в свою очередь, может отрицательно сказаться на их огнеупорности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Сатбаев Б.Н., Кажикенова С.Ш., Нуркенов О.А. Теоретические аспекты создания высокоэффективных огнеупорных материалов на основе СВС-технологии // Новые огнеупоры. – 2011. - №2. – С. 30-37.
- 2 Сатбаев Б.Н., Кажикенова С.Ш., Нуркенов О.А. Закономерности распространения фронта горения в самых простых безгазовых элементных СВС-системах // Горный вестник Узбекистана. –2011. -№1(44). – С. 93-97.
- 3 Жарменов А.А., Сатбаев Б.Н., Кажикенова С.Ш. Перспективы свс для производства огнеупоров. // Сб. тр. междунар. научно-практич. конф. Абишевские чтения 2011 «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». - Караганда, 2011. – С. 364-366.
- 4 Жарменов А.А., Сатбаев Б.Н., Кажикенова С.Ш. Система алюминий-сульфат бария в основе новых жаростойких футеровочных составов. // Сб. тр. междунар. научно-практич. конф. Абишевские чтения 2011 «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». - Караганда, 2011. – С.367-369.
- 5 Предпат. №12801 РК. Самоспекающаяся огнеупорная масса // Нуухулы А., Сатбаев Б.Н., Свидерский А.К.; опубл. 2009. Бюл. №3.
- 6 Инновац. пат. №22399 РК. Состав для изготовления огнеупорного бетона / Нуухулы А., Сатбаев Б.Н., Свидерский А.К.; опубл. 25.06.09. Бюл. №4. – 3 с.
- 7 Инновац. пат. №22400 РК. Самоспекающаяся огнеупорная торкрет-масса / Нуухулы А., Сатбаев Б.Н., Свидерский А.К.; опубл. 25.06.09. Бюл. №4. – 3 с.
- 8 Жарменов А.А., Сатбаев Б.Н., Кажикенова С.Ш., Нуркенов О.А. Разработка огнеупорных материалов по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Новые огнеупоры. – 2011.- №8. – С.40-48

Авторы статьи:

Кажикенова
Сауле Шарапатовна,
докт. техн. наук, профессор каф.
прикладной математики и информа-
тики (Карагандинский гос. универ-
ситет им.Е.А.Букетова)
Email: sauleshka555@mail.ru
Тел. 87012929613

Адекенова
Айгуль Науканбаевна,
старший преподаватель каф. при-
кладной математики и информатики
(Карагандинский гос. университет
им. Е.А.Букетова)
Тел. 8(7212)774827

Устинова
Людмила Валерьевна,
старший преподаватель каф. при-
кладной математики и информатики
(Карагандинский гос. университет
им. Е.А.Букетова)
Тел. 8(7212)774827