

УДК 666.762.43.022.2

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НА СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ И СПЕКАНИЕ ХРОМИТА

Исследован процесс измельчения хромитового концентрата в аппаратах с различными способами помола и энергонапряженностью. Установлено, что способ измельчения обуславливает разную структуру поверхности тонких частиц хромита, различный характер и величину микродеформаций в частицах и их различную химическую активность. Способ помола практически не влияет на фазовый состав материала. На поверхности частиц хромита, подвергнутого тонкому помолу, в слое толщиной более 50 Å находятся силикаты магния, полностью экранирующие хромшпинелид.

Ключевые слова: хромит, энергонапряженность, тонкий помол, микродеформации, области когерентного рассеяния, состав поверхности, спекание.

Состояние и состав поверхности оказывают существенное влияние не только на физико-химические и технологические свойства оксидных материалов в процессе производства формованных и неформованных огнеупоров, но и на их эксплуатационные свойства в различных тепловых агрегатах. Такие процессы, как смачивание, растекание, пропитка и другие, возникающие на контакте огнеупорный материал – расплав во многом зависят от состояния поверхности, ее химического состава и способности атомов к взаимодействию с расплавами.

Поверхность реальных твердых тел редко бывает однородной. Для таких поверхностей характерны два состояния — неоднородные по химическому составу и разной структуры [1]. В этом отношении природный хромит сочетает в себе обе разновидности: по химическому составу он является комплексом далеко не стехиометрических соединений, а по структуре сложен различными минеральными фазами. Различия могут быть очень большими, особенно для кристаллических фаз, имеющих малую степень симметрии, в которых поэтому анизотропные свойства проявляются особенно резко.

Ранее [2] установлено влияние способов помола плавящихся Al_2O_3 , MgO и $MgAl_2O_4$ на их спекание и влияние состава поверхности на процессы формирования структуры.

В настоящей работе применяли хромитовый концентрат производства АО ТНК «Казхром» марки ХК-2, отвечающий требованиям ТУ 0741-002-51824642-2003. Фазовый состав концен-

трата, мас. %: хромшпинелид 70–77, серпентин 15–20, форстерит 2–5, аморфная фаза 2–5. Концентрат производится в виде зернистого продукта фракции 5–0 мм.

Гранулометрический состав тонкомолотых порошков определяли методом фотоседиментации на лазерном седиментографе «Sed-Auto-Graph-02» фирмы «Shimadzu» по ГОСТ 22662.

Истинную плотность порошков определяли пикнометрическим методом согласно ГОСТ 2211, удельную поверхность — хроматографическим методом тепловой десорбции инертного газа аргона (метод БЭТ) по ГОСТ 23401 и предложенным в работе [3].

Фазовый состав материалов определяли на рентгеновском дифрактометре «MiniFlex 300/600» (Rigaku Co., Япония) с $CuK\alpha$ -излучением. Скорость съемки 2 град/мин, напряжение анод – катод 40 кВ, анодный ток 15 мА, интервал съемки 3–90° с шагом 0,01°. Для идентификации фаз и определения параметров кристаллической решетки использовали программный пакет PDXL (Rigaku Co.) и данные картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 7-е издание, 2001 г.).

Величина минимальной плотности дислокаций ρ , $см^{-2}$, в материале оценивается из соотношения [4]

$$\rho = 3/D,$$

где D — размер областей когерентного рассеяния (ОКР), см,

или по квадратичной зависимости плотности дислокаций ρ от истинного расширения линий β из соотношения [5]

$$\rho = A\beta^2,$$

где A — коэффициент, зависящий от упругих свойств материала и характеристики дислокаций (вектора Бюргерса), величина A равна при-



К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@yandex.ru

близительно $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; β — истинное расширение линий рентгеновского спектра, рад [5].

Химический анализ поверхности проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [6]. Полученные в результате экспериментов порошки исследовали на приборе VG ESCALAB HP (Vacuum Generators Scientific, Великобритания). В качестве материала анода для генерации рентгеновского излучения использовали $\text{AlK}_{\alpha 1,2}$ ($E_{h\nu} = 1456,6 \text{ эВ}$) в диапазоне энергий связи 0–1350 эВ с шагом 0,7 эВ и энергией пропускания спектрометра 100 эВ. Калибровку энергий связи спектрометра проводили по линии $\text{Au}4f_{7/2}$ (84,0 эВ); погрешность измерения энергии связи составляла 0,1 эВ; спектральное разрешение 0,8–0,9 эВ. Поправку на зарядку образца вводили по энергии 1s-линии углерода (284,5 эВ). Количественный анализ состава поверхности проводили на основе определения площадей линий выделенных элементов с учетом теоретически рассчитанных сечений фотоионизации данных линий. Такой подход позволяет оценить содержание элементов на поверхности с точностью 1,0 ат. %. Глубина анализа РФЭС составляет 3–5 нм поверхностного слоя. Ионное травление поверхности осуществляли в камере анализатора спектрометра с помощью ионной пушки: энергия пучка ионов Ar^+ составляла 5 кэВ, ток пучка 20 мкА. Оценочная толщина удаленного за 20 мин травления поверхностного слоя 100 нм.

Морфологические характеристики (форму и размер частиц) исследуемых порошков определяли с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-740 фирмы «Jeol» (Япония) с ускоряющим напряжением электронного пучка 10–15 кВ, рабочим расстоянием съемки 20–40 мм и увеличением до 15000 раз. Изображение образцов регистрировалось на компьютере и обрабатывалось с помощью пакета SIAMS Photolab [7].

Первичное измельчение концентрата до фракции мельче 0,1 мм проводили в металлической шаровой мельнице металлическими мелющими телами, после чего материал подвергали отжигу при 1000 °С в течение 2 ч для снятия остаточных напряжений. Тонкий помол хромита проводили в струйной и вибрационной мельницах до максимального размера частиц менее 80 мкм. Распределение частиц по размерам в порошках хромита после помола показано на рис. 1.

Порошок хромита после вибрационного помола представлен угловатыми и полуокатанными зернами изометричной формы. Грани и ребра неровные, окатанные, имеются точечные и локальные дефекты поверхности. После струйного помола порошок представлен оскольчатными и углова-

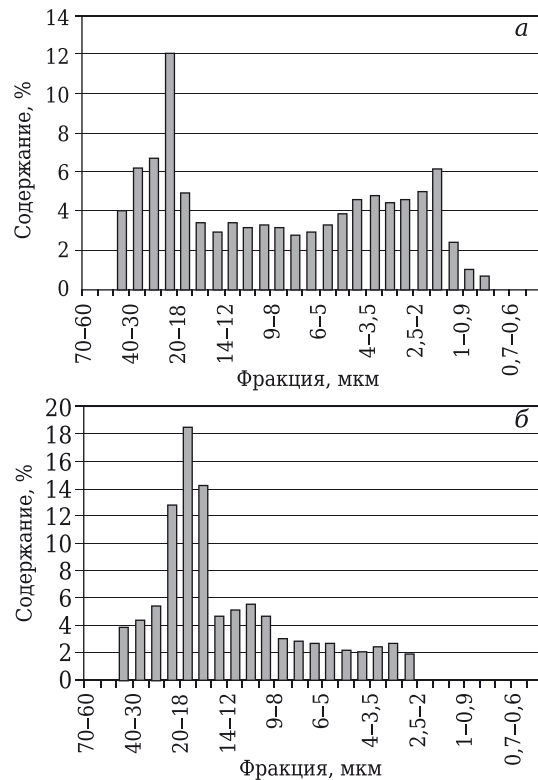


Рис. 1. Распределение зерен по размерам в порошках хромита после помола в вибрационной (а) и струйной (б) мельницах

тыми зернами неправильной формы. Грани ровные, четкие.

Из рис. 1 следует, что размер частиц после струйного помола во всех случаях больше размера частиц, полученных вибрационным измельчением. Например, содержание частиц фракции 5–30 мкм в продукте измельчения в вибрационной мельнице составляло 52,1, а в продукте после струйной мельницы 81,0 мас. %. Порошки хромита после тонкого измельчения в вибрационной мельнице содержат 10,5 мас. % зерен фракции мельче 2 мкм, что обеспечивает их высокую удельную поверхность. Среднее значение удельной поверхности хромита составило 3,0 и 2,6 м²/г соответственно после измельчения в вибрационной и струйной мельницах.

Химический состав исходного концентрата (после первого измельчения в шаровой мельнице) и после тонкого помола представлен в табл. 1, из которой следует, что измельчение в разных

Таблица 1. Химический состав хромита после первого измельчения, до и после тонкого помола

Хромит	Содержание, мас. %								магнитный материал	С
	Al_2O_3	MgO	Cr_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	R_2O			
Исходный	9,63	13,87	51,15	0,92	5,85	13,42	0,52		2,52	0,10
Тонкомолотый в мельнице:										
вибрационной	9,58	13,75	50,87	0,88	5,81	13,23	0,76		2,44	0,07
струйной	9,71	13,61	50,99	0,67	5,69	12,99	0,89		2,51	0,09

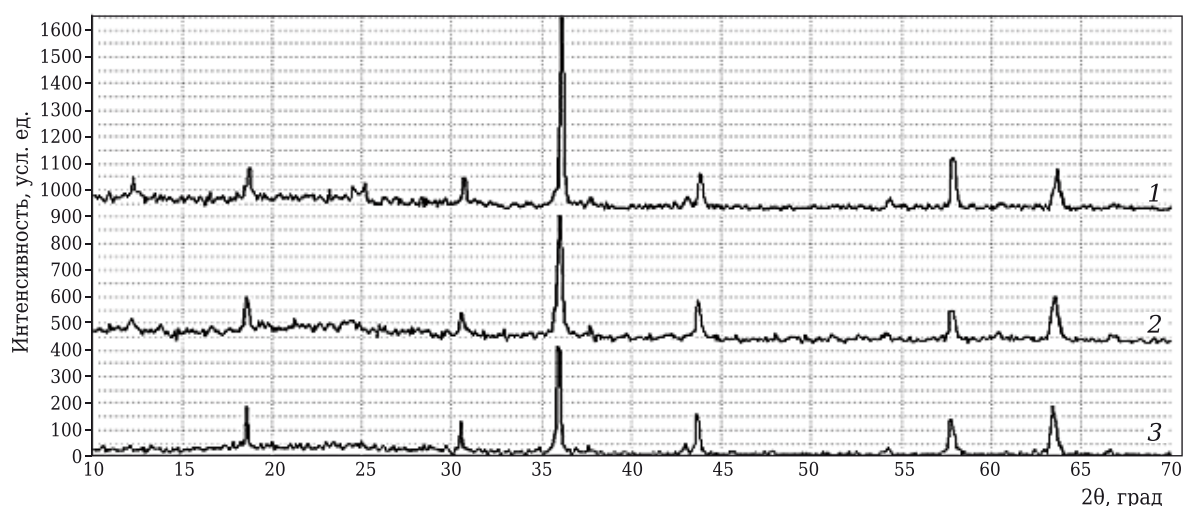


Рис. 2. Обзорные спектры порошков хромита: 1 — исходного; 2 — после вибрационного помола; 3 — после струйного помола

мельницах не повлияло заметно на валовой химический состав измельченного продукта.

Рентгенограммы тонкомолотых порошков хромита представлены на рис. 2, результаты оценки параметров кристаллической решетки приведены в табл. 2, а оценка величины D областей когерентного рассеяния (ОКР), микродеформаций $\Delta d/d_{hkl}$ и минимальной плотности дислокаций ρ — в табл. 3. Из представленных материалов следует, что зерна хромита в процессе тонкого измельчения практически не подвергаются заметному разупорядочению, параметры их кристаллических решеток остаются неизменными независимо от способа измельчения.

Оценки величин ОКР для всех исследуемых материалов дают значения, близкие к величинам размеров частиц, рассчитанных по данным измерения удельной поверхности порошков. Анализ величин ОКР, микродеформаций и минимальных плотностей дислокаций в исследуемых порошках показывает, что порошки, подвергнутые вибрационному помолу, имеют вклад в физическое уширение рефлексов преимущественно за счет накопления микродеформаций структуры, а порошки, измельченные в струйной мельнице, — преимущественно за счет уменьшения размеров частиц.

Таблица 2. Параметры решетки порошков хромита

Хромит	Фаза	Параметры решетки, нм	
		табличные	экспериментальные
Исходный	(Mg,Fe)(Cr,Al) ₂ O ₄	0,8277	0,8225
Тонкомолотый в мельнице:			
вибрационной	(Mg,Fe)(Cr,Al) ₂ O ₄	0,8277	0,8276
струйной	(Mg,Fe)(Cr,Al) ₂ O ₄	0,8277	0,8246

Обзорные спектры поверхности образцов исходного хромита и после тонкого помола представлены на рис. 3, из них следует, что на поверхности частиц в слое толщиной 50–70 Å находятся в основном атомы Mg, Si и O, а также следы Al, Fe и С. Однако в порошке после струйного помола интенсивность линий хрома и железа несколько выше.

Основные доминирующие компоненты на поверхности порошков — магний, кремний и кислород (рис. 4). Содержание других элементов (Al, Cr, Fe) примерно на порядок ниже. Следует отметить, что состав поверхности порошков, измельченных разными способами, практически одинаков. После струйного помола концентрация атомов хрома на поверхности частиц порошка почти в 3 раза выше.

Таблица 3. Оценка размеров ОКР и величина микродеформаций

Хромит	hkl	2θ , град	$\theta_{\alpha 1}$, град	$\theta_{\alpha 2}$, град	$FWHM^*$, град	$FWHM_1/FWHM_2$	D , нм	$\Delta d/d_{hkl}$, 10 ⁴	ρ , 10 ⁻⁴ см ⁻²
Исходный	022	30,50	15,25	15,30	0,0039	1,08	437	39,9	6,3
	44	63,30	31,65	31,75	0,0036				
Тонкомолотый в мельнице:									
вибрационной	022	30,70	15,35	15,39	0,0085	0,51	217	86,4	13,8
	044	63,57	31,79	31,88	0,0166				
струйной	022	30,50	15,25	15,29	0,0066	0,83	278	67,6	10,8
	044	63,43	31,72	31,82	0,0080				

* Истинная полуширина линии рентгеновского спектра.

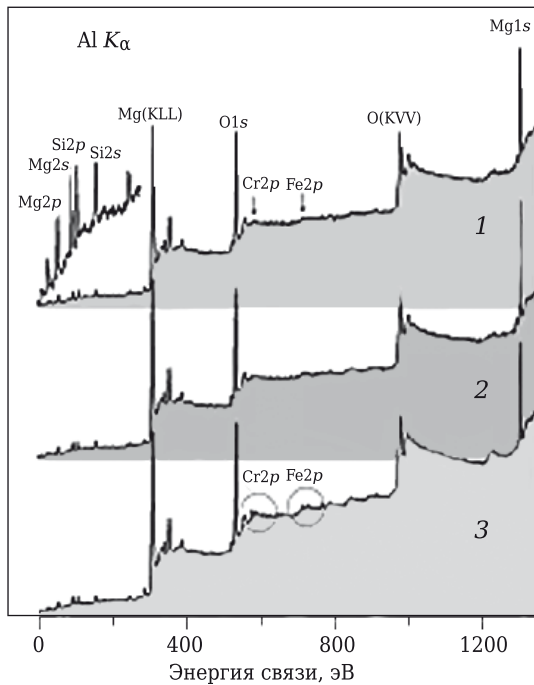


Рис. 3. Обзорные спектры хромита после вибрационно-го (1), струйного (2) и исходного (3) помола

Более подробно на рис. 5 представлен участок спектра от 34 до 194 эВ, на котором присутствует набор характерных линий Mg, Si и Al.

Из установленных значений энергии связи следует, что на поверхности частиц магний находится в степени окисления 2^+ и позиция магния в спектре Mg1s отличается от таковой в оксиде магния. Аналогичные результаты для линии Si2p, которая сдвинута в сторону низких энергий связи относительно положения в высшем оксиде кремния и отвечает состояниям кислорода в силикатах.

Для определения толщины слоя силиката на поверхности частиц хромита, измельченного в вибрационной мельнице, провели аргонное травление в течение 20 мин, что соответствует глубине травления 50 Å (рис. 6, 7). После аргонного травления состав атомов на поверхности частиц не изменился, однако снизилась интенсивность рефлексов магния и кремния и повысилась интенсивность рефлексов хрома и железа.

Максимум от линии алюминия позволяет оценить положение Al2p как 73,0 эВ, что предполагает его расположение в степени окисления (3^+), но не в структуре оксида, а в составе сложного соединения (шпинелида, шпинели).

Таким образом, на поверхности зерен хромита после тонкого помола находятся силикаты магния в слое толщиной более 50 Å, полностью экранирующие хромшпинелид. На поверхности порошка хромита струйного помола концентрация атомов Cr и Fe в 2 раза выше, чем на поверхности порошка вибрационного помола.

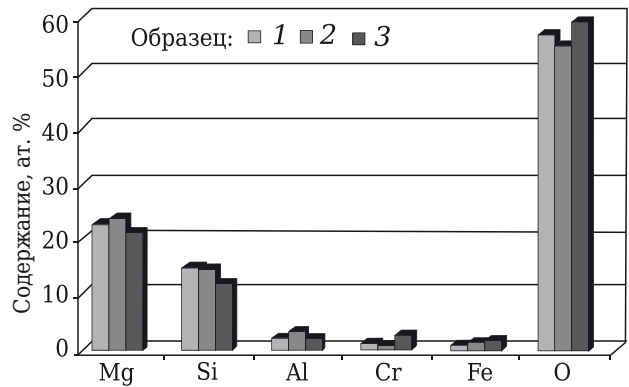


Рис. 4. Содержание атомных концентраций на поверхности порошков хромита после вибрационного (1), струйного (2) и исходного (3) помола

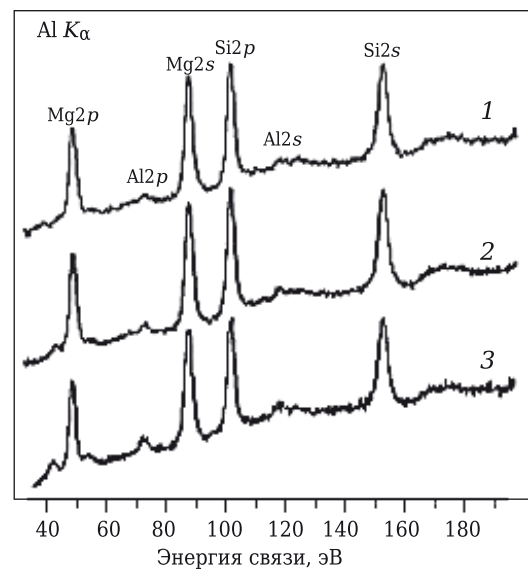


Рис. 5. Участок спектра с рефлексами Mg, Al и Si порошков после вибрационного (1), струйного (2) и исходного (3) помола

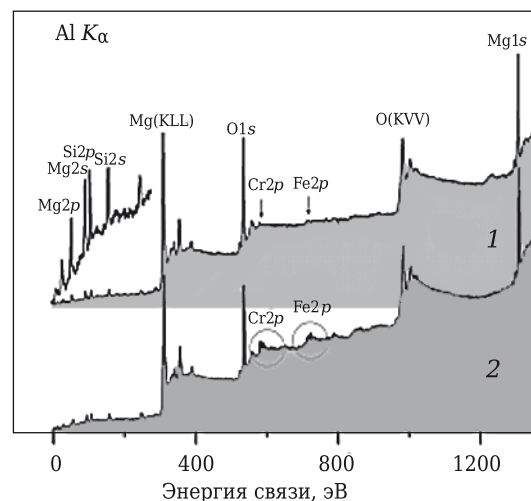


Рис. 6. Обзорные спектры порошка хромита после вибрационного помола до (1) и после (2) травления катионом Ar^+ в течение 20 мин

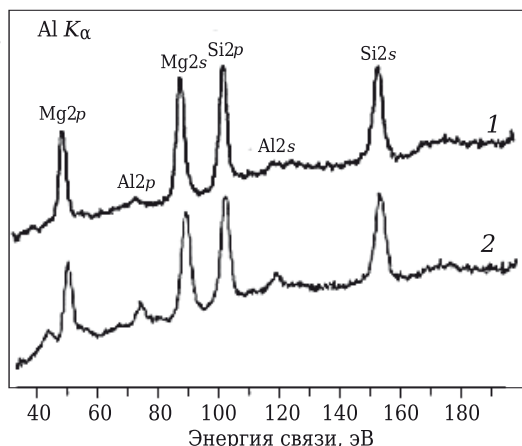


Рис. 7. Обзорные спектры участка 35–195 эВ порошка хромита после вибрационного помола до (1) и после (2) травления катионом Ag^+ в течение 20 мин

Образцы, сформованные из тонкодисперсных порошков хромита, обжигали в лабораторной муфельной печи с хромитлантановыми нагревателями при 1700 °С. Изменение свойств образцов при нагревании показано на рис. 8. Интенсивная усадка образцов из хромита начинается выше 1400–1500 °С (рис. 8, а), причем образцы, сформованные из порошка, измельченного в вибрационной мельнице, спекаются

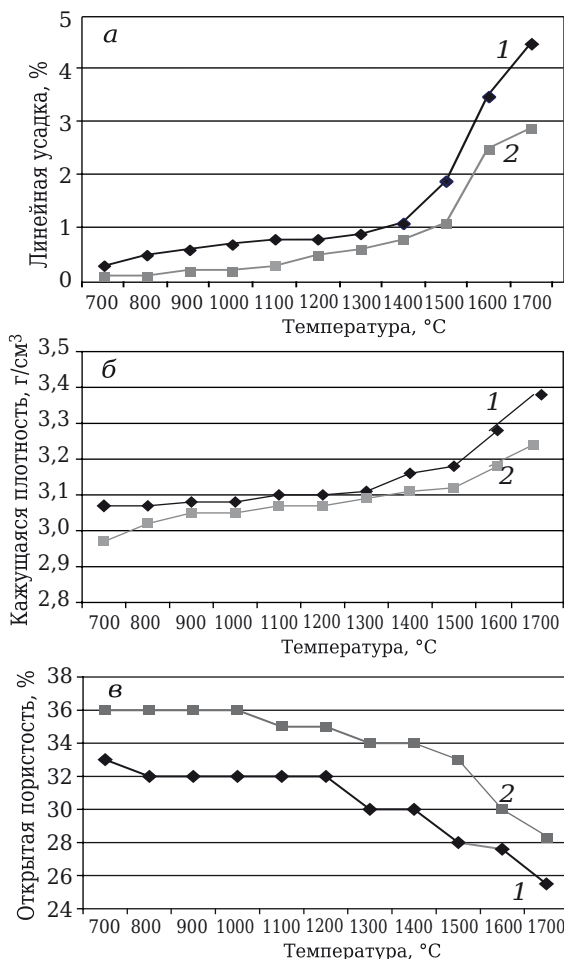


Таблица 4. Свойства исследуемых образцов после обжига при 1700 °С

Показатели	Способ помола	
	вибрационный	струйный
Открытая пористость, %	25,5	28,4
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,38	3,24
Предел прочности при сжатии, МПа	54	35

лучше. Конечные свойства образцов из тонкодисперсных порошков после обжига при 1700 °С представлены в табл. 4.

Полученные экспериментальные данные в дальнейшем были использованы в разработке технологии производства стартовых смесей [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс измельчения твердого тела в аппаратах с различными способами измельчения и энергонапряженностью обуславливает различные зерновой состав, форму и структуру частиц, химический состав их поверхности. При вибрационном измельчении исходного порошка получается материал с более высоким содержанием химически активной фракции частиц размером 2–0 мкм.

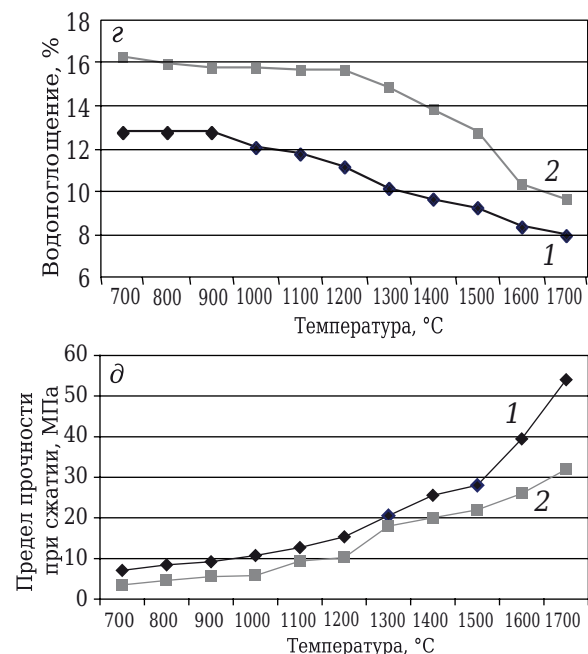


Рис. 8. Линейная усадка (а), кажущаяся плотность (б), открытая пористость (в), водопоглощение (з) и предел прочности при сжатии (д) обожженных образцов хромита после помола в вибрационной (1) и струйной (2) мельницах

Различный способ измельчения обуславливает разную структуру поверхности тонких частиц. Измельчение способом свободного удара (струйная мельница) приводит к меньшему искажению структуры частиц по сравнению с воздействием стесненного удара и истирания (вибрационная мельница). Рентгенограммы измельченных продуктов отличаются большей полушириной дифракционных рефлексов, изменением их формы, а также смещением положения. Оценка величин ОКР и микродеформаций в исследуемых порошках показывает, что

Библиографический список

1. **Сумм, В. Д.** Физико-химические основы смачивания и растекания / В. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. — М.: Химия, 1976. — 232 с.
2. **Кащеев, И. Д.** Влияние способа измельчения порошков плавленной шпинели и периклаза на их свойства / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // Новые огнеупоры. — 2004. — № 12. — С. 36–42.
3. **Kashcheev, I. D.** Properties of powders of fused spinels and periclase pulverized by different techniques / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi // Refractories and Industrial Ceramics — 2005. — Vol. 46, № 1. — P. 42–48.
4. **Буянов, Н. Е.** Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона / Н. Е. Буянов, А. П. Карнаухов. — Новосибирск: Наука, 1978. — 74 с.
4. **Williamson, G. K.** Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on X-Ray Debye-Sherrer spectrum / G. K. Williamson, R. E. Smallman // Phil. Mag. — 1956. — Ser. 8, Vol. 1, № 1. — P. 34–46.

после вибрационного помола они имеют физическое уширение преимущественно за счет накопления микродеформаций структуры, а порошки, подвергнутые струйному помолу, — преимущественно за счет уменьшения размеров частиц.

Порошки, подвергнутые вибрационному помолу, имеют большую активность при спекании по сравнению с порошками струйного помола. Они имеют меньшую открытую пористость и водопоглощение, большую усадку, кажущуюся плотность и прочность при сжатии.

5. **Миркин, Л. И.** Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин. — М.: Физматгиз, 1961. — 243 с.
6. **Нефёдов, В. И.** Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений / В. И. Нефёдов. — М.: Химия, 1984. — 356 с.
7. SIAMS Система анализа изображения и моделирования структуры [Электронный ресурс] // Екатеринбург. 1992–2012. URL: <http://www.siams.com> (дата обращения 19.03.2012 г.).
8. **Земляной, К. Г.** Стартовые смеси нового поколения / К. Г. Земляной, А. А. Куровский // Новые огнеупоры. — 2008. — № 1. — С. 23, 24.
- Zemlyanoi, K. G.** New generation of starting mixes / K. G. Zemlyanoi, A. A. Kurovskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2008. — Vol. 49, № 1. — P. 32, 33. ■

Получено 18.08.14

© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



IFEX 2015

11th INTERNATIONAL EXHIBITION ON FOUNDRY TECHNOLOGY, EQUIPMENT, SUPPLIES AND SERVICES

February 27-March 1, 2015

India Expo Centre and Mart, Greater Noida, India

IFEX 2015 — 11-я Международная выставка оборудования и технологий для литейной промышленности

27 февраля – 1 марта 2015 г.

г. Нойда, Индия

Тематические разделы:

- Сырье
- Литейные заводы полного цикла
- Плавильные печи и аксессуары
- Литейные изделия
- Литейное оборудование
- Формы и изготовление литейных стержней
- Термообработка и сушка
- Измерение, тестирование, контроль процесса и инструменты
- Транспортировка материалов
- Контроль защиты окружающей среды
- Дополнительное оборудование и др.

www.profiexpo.ru/ifex-india/27-02-2015.html