

К. т. н. С. И. Боровик (✉), к. т. н. А. И. Солдатов

ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», г. Челябинск, Россия

УДК 666.762.64.046.512:662.749.3

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЗЕРЕН ПЛАВЛЕНОГО ПЕРИКЛАЗА КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛОЙ

Приведены результаты исследований химического состава и микроструктуры зерен плавленного периклаза. Предложен способ модифицирования зерен периклазовой корки каменноугольной смолой, который позволяет снизить пористость зерна и увеличить адгезию углеродного связующего к его поверхности в процессе изготовления углеродсодержащих огнеупоров.

Ключевые слова: плавленный периклаз, периклазовая корка, каменноугольная смола, модифицирование поверхности периклаза.

Развитие методов выплавки легированной стали, внепечной обработки вакуумом, инертными газами существенно изменило требования, предъявляемые к самим огнеупорам и к технологии их изготовления. За последние годы в технологии периклазовых огнеупоров существенное значение приобрел метод плавки. Несмотря на большие энергозатраты, процесс плавки достаточно непродолжителен. Кроме того, применение плавленных материалов в ряде случаев оказывается экономически выгодным, так как огнеупоры на основе плавленных материалов характеризуются высокой плотностью и коррозионной стойкостью, повышенным сроком службы.

Известно [1, 2], что в исходном материале при плавке протекают сложные физико-химические превращения (миграция примесей к периферии зерна, их возгонка). Вследствие неоднородного температурного режима происходит дифференциация компонентов расплава: отдельные зоны блока, прежде всего центральные, обогащаются оксидом магния, а примеси накапливаются в периферийной корке блока. Процесс кристаллизации периклаза при охлаждении расплава сопровождается образованием дефектов в кристаллах, которые обусловлены внутренними напряжениями, а также влиянием примесей. Наиболее распространенные из дефектов — следы

механической деформации, трещины спайности и микротрещины. При эксплуатации дефекты в кристаллах способствуют разрушению огнеупорного материала за счет проникновения шлака в микротрещины и поры, что снижает эксплуатационную стойкость готового огнеупорного изделия.

В настоящей статье представлены результаты исследования химического состава и микроструктуры зерен плавленного периклаза, предложен способ снижения их открытой пористости в производстве углеродсодержащих огнеупоров. Химический состав зерен плавленного материала до и после модификации определяли на сканирующем электронном микроскопе JSM-7001F фирмы JEOL. С учетом неоднородности выплавленного блока по химическому составу, плотности, макро- и микроструктуре для исследований были предоставлены пробы зерен плавленного периклаза (фракции 5–3 мм) и периклазовой корки (фракции 3–1 мм) Группы Магнезит, отобранные из центральной зоны и боковой корки блока (табл. 1). В периклазовой корке содержится максимальное количество примесей, она характеризуется высокой пористостью, которая практически в 6 раз превышает пористость плавленного периклаза.

Визуальное изучение проб периклаза показало наличие зерен разного цвета. Для анали-

Таблица 1. Химический состав и свойства плавленного периклаза (по данным Группы Магнезит)

Материал	Химический состав, %						Плотность, г/см ³	Пористость, %
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Δm _{прк}		
Плавленный периклаз (5–3 мм)	96,6	0,09	0,91	1,46	0,84	0,12	3,48	2,4
Периклазовая корка (3–1 мм)	91,7	1,26	2,12	2,31	2,26	0,34	2,96	13,9



С. И. Боровик
E-mail: s2305028@yandex.ru

за химического состава и структуры отбирали зерна преобладающей окраски. От центральной зоны блока плавленного периклаза были отобраны белые и серые зерна, доля которых в общей массе пробы составляла 74 и 20 % соответственно. От пробы периклазовой корки ото-

браны зерна черного и коричневого цветов, содержание которых в пробе составляло 25 и 40 % соответственно. В отличие от плавленного периклаза химический состав коричневых зерен периклазовой корки (табл. 2) характеризуется повышенным содержанием Si и Ca (4,46 и 6,75 % соответственно), черных зерен — Cr и Fe (4,1 и 2,68 % соответственно). Суммарное содержание Mg и O в этих зернах составляет 84–87 %. В плавленном периклазе белые зерна отличаются от серых содержанием Si и Ca; в серых зернах содержится минимальное количество примесей и максимальное количество MgO.

Электронные изображения распределения химических элементов в зернах плавленного периклаза и периклазовой корки показаны на рис. 1–3. В черных и коричневых зернах периклазовой корки (см. рис. 1, 2) Fe и Al аналогично Si и Ca сконцентрированы на небольших участках, что, возможно, свидетельствует об образовании шпинелей и силикатов кальция. В белых и серых зернах плавленного периклаза по сравнению с периклазовой коркой содержится значительно меньшее количество включений (примесей), которые располагаются преимущественно на межкристаллических границах периклаза в

Таблица 2. Химический состав плавленного периклаза и периклазовой корки, %

Цвет зерна	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Fe	Pt*
<i>Плавленный периклаз (5–3 мм)</i>									
Белый	40,71	51,35	0,23	0,94	3,08	1,33	0,01	0,66	1,70
Серый	40,27	55,01	0,09	0,59	1,19	0,64	0,01	0,55	1,66
<i>Периклазовая корка (3–1 мм)</i>									
Коричневый	42,69	41,74	0,40	4,46	6,75	1,48	0,04	1,07	1,37
Черный	40,66	46,38	0,68	2,11	1,22	0,75	4,10	2,68	1,42

* Напыление образца платиной.

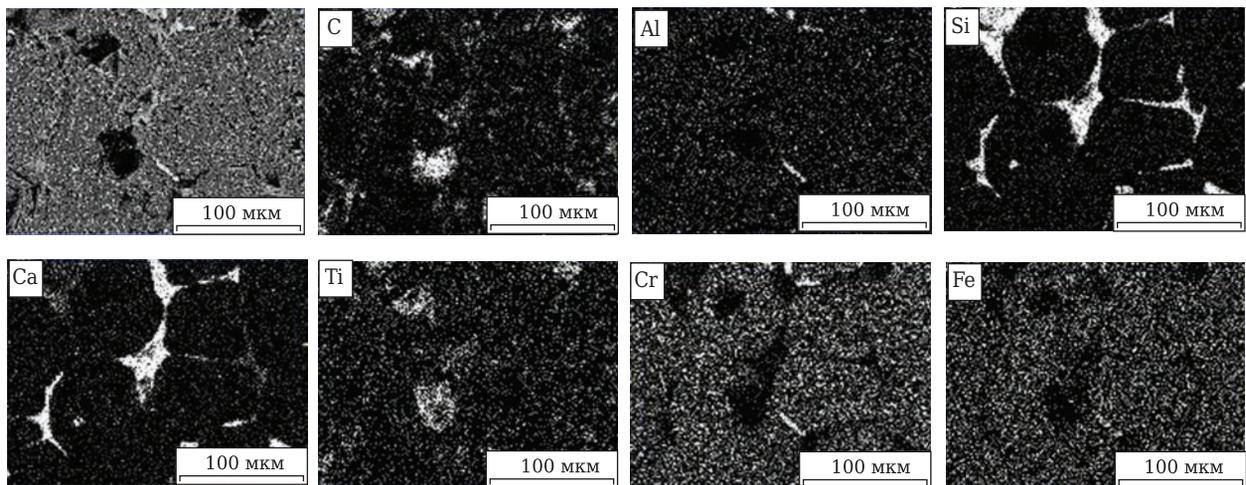


Рис. 1. Распределение химических элементов в периклазовой корке (черное зерно)

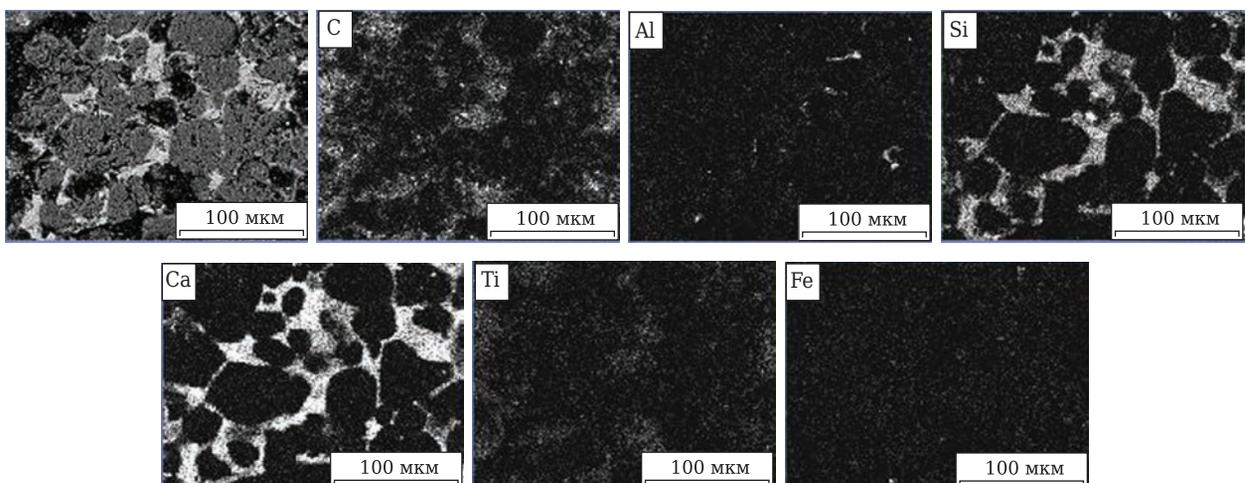


Рис. 2. Распределение химических элементов в периклазовой корке (коричневое зерно)

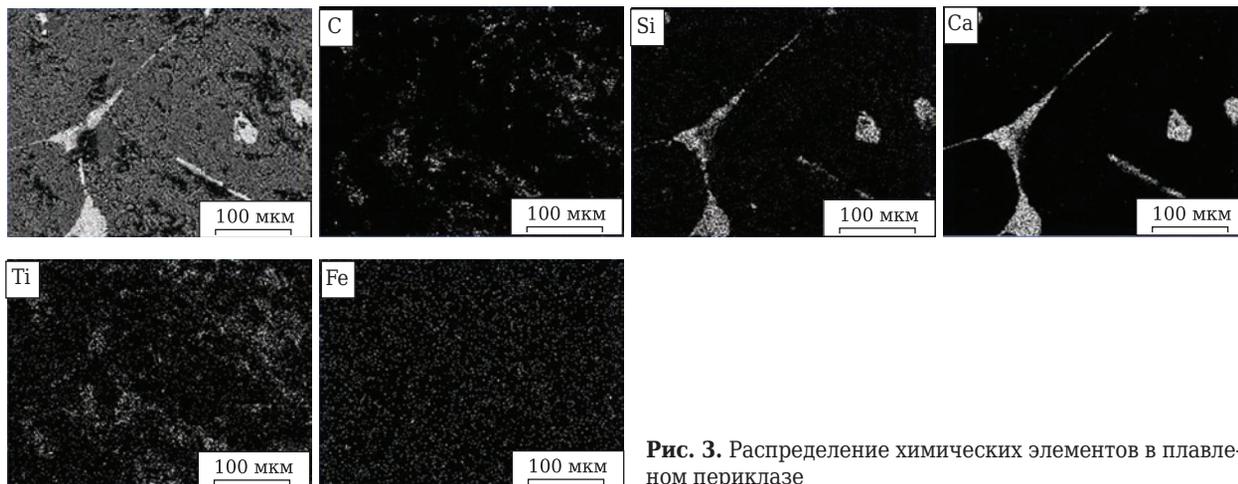


Рис. 3. Распределение химических элементов в плавленном периклазе

виде пространственных лучей или сетки (см. рис. 3).

Известно [2], что примесные оксиды в плавленном периклазе обнаруживаются в виде форстерита, монтчеллита, мервинита, двух- и трехкальциевых силикатов, твердых растворов магнезиоферрита и магнезиовюстита. Примеси характеризуются ограниченной растворимостью в периклазе и пространственной протяженностью включений, расположенных на межкристаллических границах периклаза. Можно предположить, что присутствие таких примесей на поверхности периклазовых зерен увеличивает химическую неоднородность поверхности, которая будет способствовать росту адсорбции на

этой поверхности полярных молекул (например, фенольных связующих) и снижению адсорбции неполярных веществ (например, пеков) при взаимодействии наполнителя со связующим в процессе изготовления огнеупорного материала.

Результаты микроструктурного анализа зерен периклаза (рис. 4) показали присутствие значительного количества дефектов и пор в периклазовой корке, которые в основном имеют округлую и вытянутую форму (см. рис. 4, а) с максимальным размером 250–300 мкм. В зернах плавленного периклаза присутствуют мелкие поры (см. рис. 4, б) размерами 30–50 мкм.

На основании результатов исследований химического состава и микроструктуры зерен периклаза изучена возможность их модифицирования каменноугольной смолой на начальном этапе приготовления огнеупорной массы. В качестве модификатора использовали каменноугольную смолу предприятия Мечел-Кокс с содержанием веществ, нерастворимых в хинолине (α_1 -фракция), 9,5 % и выходом летучих веществ 76,2 %. Использование каменноугольной смолы в качестве модификатора целесообразно с точки зрения технологичности ее применения и обеспечения высокой степени проникновения в поры зерен периклаза. В отличие от каменноугольного пека смола характеризуется, с одной стороны, меньшей степенью конденсированности, низкой вязкостью и высокими адгезионными свойствами [3], а с другой — представляет собой смесь конденсированных ароматических молекул, которые содержат ряд кислородных функциональных групп. За счет них происходит адсорбционное связывание смолы с поверхностью периклазового зерна, а конденсированная ароматическая система этих молекул обеспечивает сродство и прочность связывания модифицированной поверхности периклаза с ароматическими структурами связующего. Все это в целом позволяет сформировать прочную структуру огнеупорного материала с низким

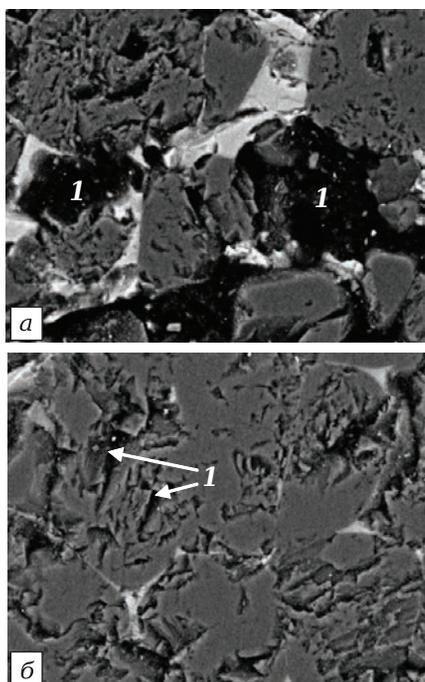


Рис. 4. Микроструктура зерен периклазовой корки (а) и плавленного периклаза (б): 1 — пора (черное). $\times 1000$. Свет отраженный

содержанием открытых пор, которые при карбонизации каменноугольной смолы заполняются коксом, препятствующим проникновению шлаков и расплавов внутрь зерен в процессе эксплуатации огнеупоров.

Для модифицирования использовали зерна периклазовой корки коричневого цвета размерами 3–6 мм, которые равномерно перемешивали со смолой, а затем термообработывали при 300 °С в атмосфере собственных летучих. Результаты исследований показали, что каменноугольная смола проникает в зерна периклаза (табл. 3) и в результате термообработки карбонизируется с образованием кокса, который откладывается в зернах или по всему объему поры (рис. 5, б, в), или по внутренней стенке трещины (рис. 5, а).

Методом ртутной порометрии на приборе PoreMaster GT-60 определена общая пористость зерен периклазовой корки и проведен анализ распределения пор по размерам исходных и модифицированных зерен наполнителя (рис. 6). Установлено, что общая пористость модифицированных зерен периклазовой корки уменьшилась практически в 4 раза по сравнению с исходными и составила 0,015 см²/г. В результате модифицирования зерен периклазовой корки каменноугольной смолой количество пор размерами 10–100 мкм и выше уменьшилось в 2 раза, а поры размерами менее 7 мкм не обнаружены (см. рис. 6, б). На основании полученных результатов можно заключить, что модифицирование зерен периклаза каменноугольной смолой выполняет двоякую роль:

- во-первых, значительно снижает пористость самого зерна: практически полностью исчезают мелкие (<7 мкм) и средние (от 7 до 70 мкм) поры, крупные поры частично переходят в средние и в целом их количество снижается практически в 3 раза;

- во-вторых, происходит модификация поверхности зерен периклаза за счет взаимодействия полярных фрагментов каменноугольной смолы с полярными центрами поверхности. Следует отметить, что более активны в этом отношении именно центры, образованные примесными оксидами, так как они в основном имеют более высокую валентность (Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Si⁴⁺).

Таблица 3. Химический состав модифицированного зерна, %

Зона исследования	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe
Трещина	22,62	44,84	27,07	0,22	1,48	1,32	2,40
Пора	34,22	35,47	27,84	–	0,35	0,46	1,67
Включение	4,00	44,11	16,74	0,01	16,34	18,14	0,67
Кристалл	5,01	41,09	52,80	0,09	0,06	0,03	0,93

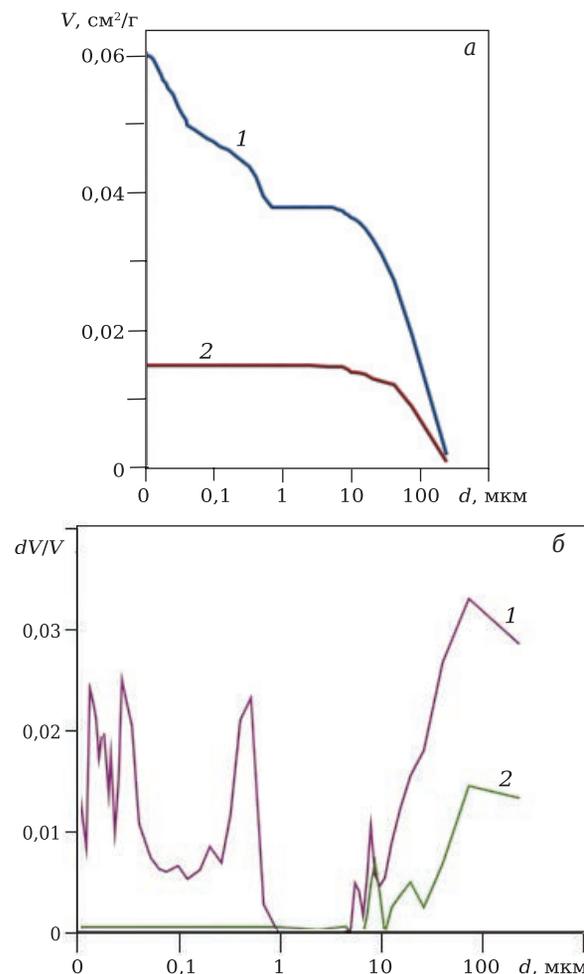


Рис. 6. Общая пористость (а) и распределение пор по размерам *d* (б) исходных (1) и модифицированных (2) зерен периклазовой корки

Неполярная часть молекул каменноугольной смолы образует новую поверхностную структуру, покрывающую практически всю поверхность

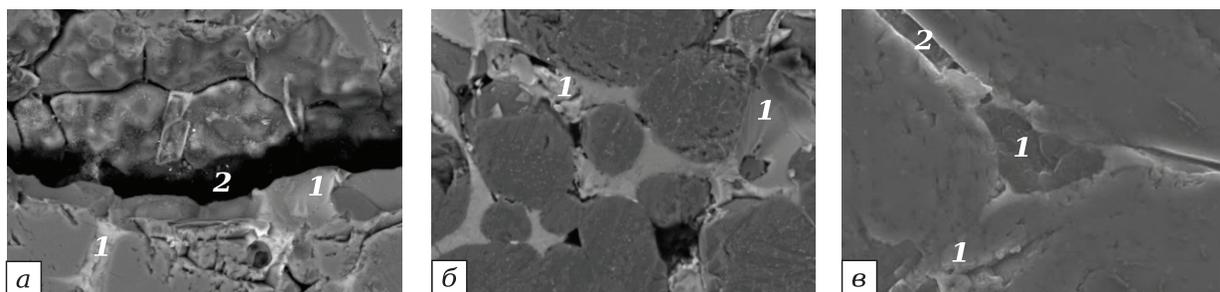


Рис. 5. Микроструктура зерна периклазовой корки, модифицированного каменноугольной смолой: 1 — включения кокса; 2 — трещины; черное — поры. а, б — ×1000; в — ×2000. Свет отраженный

зерен, которая, в свою очередь, будет иметь высокое сродство к неполярным молекулам углеродного связующего [4]. Это сродство модифицированной поверхности периклаза и молекул углеродного связующего обеспечит в процессе изготовления огнеупорного материала их высокую адгезию, что повысит прочность и улучшит эксплуатационные свойства готового изделия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе плавления периклаза периферийная корка блока обогащается примесными оксидами, которые увеличивают химическую не-

однородность поверхности и формируют на ней адсорбционные центры высокой полярности. Такие центры будут способствовать адсорбционной избирательности по отношению к полярным и неполярным молекулам связующих материалов в процессе изготовления углеродсодержащих огнеупоров.

Для увеличения адгезионной способности связующего к наполнителю предложен способ модифицирования поверхности зерен периклазовой корки каменноугольной смолой. Предлагаемый способ позволяет снизить пористость зерен и увеличить адгезию углеродного связующего при изготовлении огнеупорных изделий.

Библиографический список

1. **Симонов, К. В.** Некоторые закономерности формирования блока при плавке брусита в рудно-термической печи ОКБ-955 Н / К. В. Симонов // Огнеупоры. — 1984. — № 9. — С. 36–39.

Simonov, K. V. Certain rules of formation of the block in melting brucite in an ОКБ-955N smelting furnace / K. V. Simonov // Refractories. — 1984. — Vol. 25, № 9/10. — P. 534–538.

2. **Брон, В. А.** Влияние термообработки на структуру и свойства плавного периклаза / В. А. Брон, И. С. Раева, В. А. Перепелицын [и др.] // Огнеупоры. — 1982. — № 10. — С. 46–50.

Bron, V. A. Effect of heat treatment on the structure and properties of fused periclase / V. A. Bron, I. S. Raeva,

V. A. Perepelitsyn [et al.] // Refractories. — 1982. — Vol. 23, № 9/10. — P. 557–562.

3. **Привалов, В. Е.** Каменноугольный пек / В. Е. Привалов, М. А. Степаненко. — М.: Металлургия, 1981. — 208 с.

4. **Боровик, С. И.** Влияние углеродсодержащих добавок на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров / С. И. Боровик, Г. А. Лысова, А. М. Чулкай // Новые огнеупоры. — 2011. — № 5. — С. 20–23.

Borovik, S. I. Effect of carbon-containing additions on periclase-carbon refractory properties / S. I. Borovik, G. A. Lysova, A. M. Chuklai // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 3. — P. 182–185. ■

Получено 13.11.17

© С. И. Боровик, А. И. Солдатов, 2018 г.

Предлагаю брошюры

«**Квазиизостатическое прессование керамических изделий**» — краткое содержание докторской диссертации (объем 68 с.), 1990 г., и «**Некоторые виды брака в технологии прессования керамических изделий**» (объем 71 с.), 1989 г.

Квазиизостатическое прессование как метод в технологии изостатического прессования является единственным способом трехосевого объемного прессования, не требующим дорогостоящих изостатов. Прессование осуществляется на прессах статического прессования в пресс-формах, аналогичных пресс-формам статического прессования, прессуемым материалом в которых является твердый эластичный уретан. Метод разработан в СССР впервые в мире. К 1990 г. был освоен на 19 предприятиях страны, а также в 8 странах, но в связи с перестройкой технология была утрачена.

В брошюре приведена теория квазиизостатического прессования, описаны схемы разработанных способов прессования, схемы устройства пресс-форм, их общий вид. Представлены кинетика эластичных прессующих элементов пресс-форм, формулы для расчета пресс-буферов для каждого типа изделий.

Ассортимент предлагаемых изделий: 13 наименований колец, мелющие шары, капсулы и обечайки, тигли, диски и шайбы, трубки и стержни, ребристые изоляторы. Способом квазиизостатического прессования опробована прессуемость графита, металлических порошков, стеклопорошков, ситаллов. Все материалы показали хорошую прессуемость, опрессованный полуфабрикат характеризовался высокими плотностью и механической прочностью.

Квазиизостатическое прессование обеспечивает высокое качество изделий, его производительность значительно выше, чем статического, также в несколько раз выше эксплуатационная стойкость пресс-форм.

Для возрождения утраченной технологии предлагаю указанные брошюры.

Разработчик технологии квазиизостатического прессования, кандидат химических наук

Тимохова Мария Ивановна

Контактный телефон: 8 495 613 56 20
Электронная почта: 06051961@yandex.ru