



Д. т. н. Б. Н. Сатбаев, д. т. н. А. И. Кокетаев, Э. О. Аймбетова (✉),
Н. Т. Шалабаев, С. Б. Сатбаев

РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан», г. Астана, Республика Казахстан

УДК 669.782.641.315.592

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМОХРОМСОДЕРЖАЩИХ ОГНЕУПОРОВ, РАЗРАБОТАННЫХ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА*

Приведены результаты исследований основных физико-химических свойств разработанных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза алюмохромсодержащих огнеупоров нового состава. Основу полученных химически стойких огнеупорных материалов составляют отходы производства — шлак феррохрома и хромитовый концентрат. Высокая химическая стойкость, огнеупорность, механическая прочность, твердость, износостойкость определяют возможность их применения для изготовления коррозионно-стойких, огнеупорных изделий, обмазок и бетонов.

Ключевые слова: шлак феррохрома, хромитовый концентрат, химически стойкие огнеупоры, отходы, металлургическое производство.

Проведение комплексного физико-химического исследования свойств и процессов, происходящих при различных температурах в исходных компонентах огнеупоров и их смесях, позволяет создать научно обоснованный подход к выбору условий синтеза новых огнеупорных материалов с заданными свойствами.

В связи с тем что в последнее время наблюдается стабильное увеличение спроса на качественные огнеупорные материалы, разработка научных основ технологии получения новых отечественных огнеупорных материалов на базе местных сырьевых ресурсов и отходов металлургической промышленности — одна из актуальнейших задач фундаментальной науки.

Основные требования металлургов и других потребителей к огнеупорным материалам: повышение ресурса работы футеровки тепловых агрегатов и улучшение качества металла. Для полного удовлетворения этих требований необходимо создание огнеупорных материалов нового поколения.

В настоящее время Астанинским филиалом РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» разработаны новые виды высокоэффективных керамических защитно-упрочняющих СВС-покрытий, торкрет-масс и обмазок нового

поколения для футеровок металлургических агрегатов, а также современные технологии нанесения их на футеровку. В основу получения таких материалов положен подход, основанный на использовании термохимического процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), протекающего с выделением тепла в автоволновом режиме типа горения и приводящего к образованию твердых продуктов. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез — перспективный ресурсосберегающий и высокопроизводительный метод получения тугоплавких неорганических соединений, твердых сплавов и огнеупорных материалов [1].

При исследовании процессов в безгазовых системах А. Г. Мержанов [2], И. П. Боровинская [3] и В. Н. Шкиро [4] показали возможность синтеза широкого круга тугоплавких неорганических соединений, карбидов, боридов, силицидов и др. в режиме горения (режим СВС) [2, 3].

В дальнейшем для синтеза стали применяться и другие элементы (нетугоплавкие, жидкие и газообразные). Обобщенная химическая схема процесса СВС имеет вид:

$$\sum_{i=1}^m a_i X_i + \sum_{j=1}^n b_j Y_j = Z \quad (1)$$

Горючие элементы Окислительные элементы Целевой продукт

$X = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W}$ и др.

$Y = \text{B, C, N, Si, S, Se, Al}$ и др.

$Z =$ бориды, карбиды, нитриды, силициды и др.

Элементы X представляют собой порошки металлов, Y используются в порошкообразном, жидком или газообразном состояниях, Z является тугоплавким целевым продуктом, при температуре горения находится обычно в твердом

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (7–8 апреля 2016 г., Москва).



Э. О. Аймбетова
E-mail: de7482@mail.ru

состоянии. Элементы X (металлы) играют роль горючего, элементы Y (неметаллы) — роль окислителя. Химическое взаимодействие элементов протекает в конденсированной фазе даже в случае, если один из реагентов газ. В большинстве сочетаний взаимодействие X с Y происходит с выделением большого количества тепла, что и предопределяет возможность горения. Таким образом, СВС представляет собой интенсивное экзотермическое взаимодействие химических элементов в конденсированной фазе, протекающее в режиме горения.

Разработанные новые СВС-покрытия алюмосиликатного, хромосодержащего, глиноземистого и магнезиального составов в настоящее время проходят испытания в реальных условиях эксплуатации на ряде металлургических предприятий Казахстана. Одним из ведущих направлений исследований в области новых огнеупоров для металлургических агрегатов является создание новых термостойких материалов, принадлежащих к многокомпонентным алюмохромосодержащим оксидным системам.

Оксид хрома Cr_2O_3 весьма перспективное высокоогнеупорное соединение для производства различных специальных огнеупорных материалов. Помимо высокой температуры плавления (по различным источникам от 2265 до 2320 °C в связи с частичным восстановлением Cr^{3+} и Cr^{2+}) он характеризуется высокой химической устойчивостью, практически не растворяясь во всех кислотах и щелочах. В системе $Cr-O$ оксид хрома при температурах ниже 1600 °C и давлении кислорода менее 0,1 МПа практически единственное стабильное соединение. В сильно окислительных условиях оксид хрома может растворить избыток кислорода, однако при его давлении не более 0,1 МПа получить стабильный оксид хрома нестехиометрического состава не удастся.

В бинарных системах с CaO , MgO и некоторыми другими оксидами Cr_2O_3 образует двойные соединения только с высокими температурами плавления (свыше 2000 °C) с Al_2O_3 и Fe_2O_3 — непрерывный ряд высокотемпературных твердых растворов, с CrO_2 — эвтектику с температурой плавления 2090 °C, с SiO_2 — обширную область ликвации.

Тройные системы с оксидом хрома изучены в большинстве случаев лишь частично; оксид хрома в них сосуществует с оксидами других элементов и их бинарными соединениями, тройные соединения с оксидом хрома не образуются. Для систем, содержащих кремнезем, характерно наличие больших областей ликвации. В некоторых системах, преимущественно с кремнеземом и частично диоксидом циркония, установлены тройные эвтектики, в ряде систем — тройные твердые растворы, занимающие, как правило, небольшие области.

Проведенный анализ показывает, что оксид хрома в большинстве систем сосуществует с оксидами и их соединениями, имеющими высокую

температуру плавления; в этих системах отсутствуют тройные соединения, тройные эвтектики встречаются редко, для двойных эвтектик характерны высокие температуры плавления. Изложенное позволяет считать оксид хрома перспективным высокоогнеупорным соединением для изготовления химически стойких материалов.

Основные исследования в области хромосодержащих огнеупорных материалов, судя по данным научно-технической литературы, направлены на создание высокостойких плавнелитых хромалюмоциркониевых и хромкорундовых огнеупоров.

Высокая огнеупорность и химическая инертность оксида хрома послужили основанием для создания спеченных хромоксидных огнеупоров, содержащих до 95 % Cr_2O_3 и характеризующихся чрезвычайно высокой коррозионной стойкостью; по этому показателю хромоксидные огнеупоры намного превосходят все известные и используемые на практике огнеупорные материалы. Широкое применение этих материалов в металлургических печах ограничено их высокой стоимостью и сложностью технологии со специфическими методами формования (изостатическое прессование либо силикатное литье), высокими температурами и строго контролируемой атмосферой при спекании, вследствие чего хромоксидные огнеупоры используют в ограниченных количествах.

Поэтому в наших исследованиях изучалась возможность частичной замены хромосодержащего заполнителя на алюминийсодержащий компонент с целью удешевления стоимости и придания синтезируемым композициям дополнительной химической стойкости.

Литературные данные свидетельствуют [1–4], что порошкообразные смеси алюминия с хромитовым концентратом являются основой ряда новых, перспективных огнеупорных материалов, позволяющих получать изделия методом самоспекания. Эти материалы в течение последних лет внедрены на нескольких промышленных предприятиях, их производство быстро растет, однако характеристики горения данных систем почти не изучены, что препятствует расширению их практического применения.

В качестве заполнителя в разработанных алюмохромосодержащих химически стойких материалах использованы:

- отход производства, представляющий собой шлак феррохрома со значительным содержанием химически стойкого оксида алюминия; состав шлака, мас. %: Al_2O_3 50, MgO 20, CaO 18,9 (фракции — не более 0,1 мм);
- хромитовый концентрат, практически нерастворимый во всех кислотах и щелочах; состав концентрата, мас. %: Cr_2O_3 54,1, MgO 16,5, Al_2O_3 8,0, FeO 7,5, Fe_2O_3 6, SiO_2 4,8, CaO 0,4;
- алюминий марки ПА-4 дисперсностью не более 200 мкм;

– природный сульфат магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ дисперсностью не более 200 мкм.

В табл. 1 представлены составы разработанных огнеупоров с наилучшими показателями химической стойкости и огнеупорности.

Предлагаемый оптимальный фракционный состав обеспечивает полное протекание процесса самоспекания и оптимальное заполнение пространства между компонентами смеси, обеспечивая тем самым получение химически стойкого, плотного и прочного материала. Как известно, для подобных масс рекомендуется использовать заполнители с размером гранул до 1 мм. В разработанных составах увеличение размеров гранул шлака феррохрома до величины более 1 мм приводит к возрастанию пористости массы и, соответственно, разрушению материала в агрессивных средах.

Предложенное соотношение компонентов подобрано экспериментально и обеспечивает получение изделий с приведенными в табл. 2 характеристиками. Именно такое соотношение и содержание компонентов в разработанных огнеупорах позволяет не только повысить химическую стойкость огнеупоров в агрессивных средах, но и улучшить прочностные свойства, обеспечивая снижение себестоимости производства, а также расширение сырьевой базы химически стойких, огнеупорных материалов.

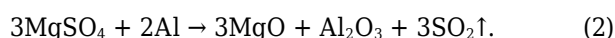
В экспериментах исследовали цилиндрические образцы диаметром 2 см и высотой 4,5–5,0 мм, спрессованные под давлением 10 МПа. Шихту перед прессованием увлажняли водой в количестве 10 %. Образцы, высушенные в сушильном шкафу при 90 °С, помещали в печь с температурой 700 °С. После выравнивания температур образцов и печи (около 10 мин) инициировали горение таблеткой железоалюминиевого термита.

Формирование структуры огнеупора происходит с появлением соответствующих расплавов. В результате образуются высокоплотные и высокопрочные соединения, приводящие к цементации,

уплотнению и омоноличиванию частиц шлака феррохрома и, следовательно, образующие более прочный алюмохромовый конгломерат с повышенной химической стойкостью и механической прочностью, огнеупорность которого ≥ 2000 °С.

При введении компонентов смеси в указанных соотношениях и при соответствующем фракционном составе обеспечиваются условия более плотного заполнения пространства между частицами смеси и получения однородной массы.

Самоспекание состава происходит за счет экзотермической реакции между восстановителем — алюминием и окислителем — сульфатом магния:



Система $Al-Cr_2O_3$ относится к системам безгазового горения, для которых упругость паров всех реагентов и продуктов горения при температуре T_r намного меньше внешнего давления. Масса образцов при горении не меняется. Основной определяющий фактор, влияющий на протекание реакций синтеза в системе $Al-Cr_2O_3$ в пределах условий проведенного эксперимента, дисперсность алюминиевого порошка. Наиболее оптимальным является порошок дисперсностью не более 200 мкм.

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.

Зависимость скорости горения хромоалюминиевого термита от крупности порошка Al представлена на рис. 1.

Было проведено экспериментальное установление границ стационарного горения смесей хромитового концентрата с алюминием в зависимости от температуры начального подогрева и содержания алюминия. Эксперименты проводили на цилиндрических образцах диаметром 20 и длиной 30 мм, изготовленных прессованием под давлением 100 МПа из смеси шлака феррохрома, хромитового концентрата, порошка алюминия (марки ПАП-1, АСД-1, ПА-4, ПМТУ-2641-50) и сульфата магния в различных соотношениях. Образцы помещали в печь с заданной темпера-

Таблица 1. Оптимальные составы алюмохромосодержащих огнеупоров, мас. %

Огнеупор	Шлак феррохрома	Хромитовый концентрат	Сульфат магния	Алюминий марки ПА-4
ШХСА ₁	33	31	23	13
ШХСА ₂	38	26	22	14
ШХСА ₃	42	22	21	15
ШХСА ₄	45	19	20	16

Таблица 2. Основные физико-химические свойства полученных материалов

Огнеупор	Предел прочности, МПа		Огнеупорность, °С	Химическая стойкость, %		Термическая стойкость, 1300 °С – вода (5–25 °С), теплосмены	
	при сжатии	при изгибе		HCl (35 %-ная)	H ₂ SO ₄ (концентрированная)	до появления трещин	до разрушения
ШХСА ₁	170	24	2000	97,8	96,9	18	22
ШХСА ₂	165	23	2035	98,0	97,3	19	23
ШХСА ₃	170	24	2050	98,2	97,8	17	22
ШХСА ₄	163	22	2050	98,8	98,0	18	22

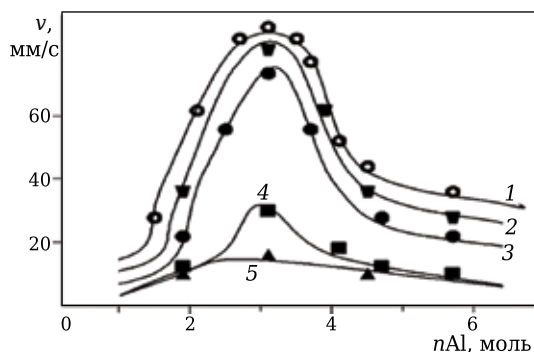


Рис. 1. Зависимость скорости горения v от дисперсности алюминия и мольного соотношения в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3 + n\text{Al}$; d , мкм: 1 — 10–15; 2 — 20–30; 3 — 30–50; 4 — 80–120; 5 — 150–250

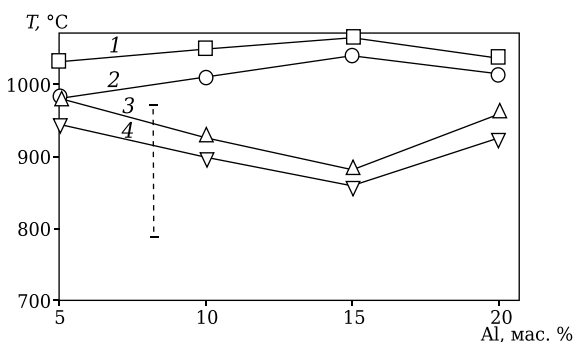


Рис. 2. Расчет необходимой температуры T подогрева для устойчивого горения хромитовой руды с алюминием в зависимости от содержания алюминия марки: 1 — АСД-1; 2 — ПА-4; 3 — ПАП-1; 4 — ПМТУ-2641-50; --- — автоколебательное горение

турой, выдерживали 15 мин и воспламеняли таблеткой железо-алюминиевого термита диаметром 20 мм и массой 4 г, таблетка, в свою очередь, воспламенялась спиралью накаливания.

Температура горения и начальная температура измерялись вольфрамовой термопарой диаметром 200 мкм, пропущенной через радиальное отверстие в середине образца. Профиль волны определялся вольфрам-рениевой термопарой диаметром 100 мкм, впрысванной в образец.

Систематическая ошибка эксперимента, складывающаяся из погрешности регистрирующего прибора и инерционности термопары, составила $\pm 3\%$, разброс экспериментальных данных $\pm 4\%$. Скорость горения измеряли методом перегорающих проволочек. Ошибка измерения $\pm 3\%$; разброс экспериментальных данных $\pm 5\%$. Регистрация яркости свечения по показаниям фотодиода, дополненная осмотром сгоревшего образца, позволяет однозначно отнести случаи горения к одному из трех классов:

а) устойчивое (автоколебательное) горение, если нет колебаний яркости свечения, а сгоревший образец имеет равномерную структуру;

б) пульсационное (автоколебательное) горение, если есть колебания яркости свечения, а

сгоревший образец имеет поперечные полосы и слоистую структуру;

в) спиновое горение, если фронт горения перемещается по спирали в виде светящейся точки (колебания яркости свечения), сгоревший образец снаружи имеет спиралевидный рисунок и соответствующую структуру.

На рис. 2 представлены результаты измерения температуры горения в зависимости от марки и содержания алюминия.

Экспериментальные кривые имеют максимум при содержании алюминия 19,5 %. Если считать, что оксиды алюминия, магния и кальция в процессе горения не воспламеняются, то расчетный максимум температуры горения 1172 °С при содержании воспламенителя 15,5 %. Как видим, экспериментальные температурные кривые соответствуют рассчитанным для реакций полного восстановления оксидов хрома без учета энергии взаимодействия между простыми оксидами. Для расчетов использовали данные справочника [5]. Было установлено, что для хром-алюминиевого термита величина температуры горения уменьшается с увеличением размера частиц реагирующего алюминия. Например, наиболее дисперсный алюминий ПАП-1 дает заметно более низкую температуру горения, чем алюминий АСД.

Таким образом, выбор оптимальных составов алюмохромсодержащих огнеупоров произведен по результатам комплексного исследования основных физико-химических и эксплуатационных свойств синтезированных материалов. Благодаря уникальному сочетанию таких свойств, как высокие химическая стойкость, огнеупорность, механическая прочность, твердость, износостойкость, разработанные огнеупорные материалы могут успешно применяться для изготовления химически стойких огнеупорных изделий, футеровок, замазок и бетонов для различных отраслей промышленности.

Библиографический список

1. **Сатбаев, Б. Н.** Огнеупорные СВС-материалы и их применение в металлургии / Б. Н. Сатбаев, А. Нухулы, А. К. Сви-дерский [и др.]. — Павлодар : ПГПИ, 2008. — 339 с.
2. **Мержанов, А. Г.** Твердопламенное горение / А. Г. Мержанов, А. С. Мукасян. — М. : Торус Пресс, 2007. — 308 с.
3. **Боровинская, И. П.** Образование тугоплавких соединений при горении гетерогенных конденсированных систем / И. П. Боровинская // Горение и взрыв. — М. : Наука, 1977. — С. 138–148.
4. **Шкиро В. М.** Исследование реакционных свойств различных видов углерода при синтезе карбидов титана методом СВС / В. М. Шкиро // Порошковая металлургия. — 1979. — № 12. — С. 8–13.
5. **Горановский, И. Т.** Краткий справочник по химии / И. Т. Горановский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. — Киев : Наукова думка, 1974. ■

Получено 29.02.16

© Б. Н. Сатбаев, А. И. Кокетаев, Э. О. Аймбетова, Н. Т. Шалабаев, С. Б. Сатбаев, 2016 г.