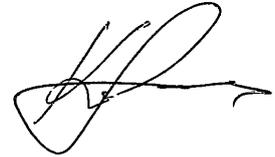


На правах рукописи



КОСТИЦЫН МАКСИМ АНАТОЛЬЕВИЧ

**ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
НЕФОРМОВАННОЙ МУЛИТОКОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 05.16.08 – нанотехнологии и наноматериалы (металлургия)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2013

Диссертация выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Научный руководитель:	кандидат технических наук, доцент НИТУ «МИСиС» Кузнецов Денис Валерьевич
Официальные оппоненты	доктор химических наук, доцент Смирнова Нина Владимировна (ГОУ ВПО Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова) кандидат технических наук Аксельрод Лев Моисеевич (технический директор ОАО «Магнезит»)
Ведущее предприятие	Череповецкий металлургический комбинат ОАО «Северсталь»

Защита диссертации состоится «17» октября 2013 г. в 16-30 на заседании диссертационного совета Д **212.132.03** при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4, ауд. Б-607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС».

Автореферат разослан «__» сентября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук



Муковский Я.М.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Актуальность работы определяется необходимостью повышения качества огнеупоров, используемых в черной металлургии, что может способствовать снижению себестоимости и повышению качества металлургической продукции. Известно, что одним из наиболее перспективных способов улучшения эксплуатационных характеристик керамики является использование нанодисперсных добавок оксидов, нитридов, карбидов металлов. Однако, практическое применение нанопорошков при производстве огнеупоров наталкивается на проблемы, связанные с невозможностью равномерного распределения наночастиц в объеме более грубодисперсного (5-100 мкм) материала. В связи с этим, разработка технологических принципов равномерной гомогенизации нанопорошков в шихтовых материалах огнеупорной керамики, позволяющей повысить эксплуатационные параметры огнеупоров, является весьма актуальной задачей, как с прикладной, так и с научной точки зрения.

Одним из технологических решений, позволяющих добиться равномерного распределения наночастиц в объеме грубозернистого материала, является использование вихревого электромагнитного поля. Высокая скорость вращения материала в рабочей зоне в совокупности с механическим воздействием на обрабатываемое вещество способствуют получению высоко гомогенизированной смеси с последующим производством изделий с повышенными эксплуатационными характеристиками. Одним из промышленных направлений, где применение наночастиц оксидных материалов экономически целесообразно, является производство сложных видов керамических изделий, в том числе, огнеупоров для металлургической промышленности.

Одним из наиболее широко используемых в металлургии типов огнеупоров являются изделия из муллитокорундовой керамики. На сегодняшний день достаточно полно в литературных источниках описаны работы по исследованию процессов гидратации алюминатных связующих в муллитокорундовых керамических материалах в присутствии различных модификаторов: пластификаторы, олигомеры, водоредуцирующие добавки и т.д. Интерес к данному классу материалов вызван, прежде всего, хорошими эксплуатационными свойствами получаемых изделий – стойкостью, механическими характеристиками, высокими рабочими температурами, что позволяет обеспечить эффективную работу тепловых агрегатов. Следует отметить, что частые остановки промышленных агрегатов на внеплановый ремонт приводят к снижению рентабельности производства стали и сталепрокатной продукции. Возможным способом увеличения надежности муллитокорундовых огнеупоров является использование добавок гидрофильных

наночастиц, действие которых приводит к повышению эксплуатационных характеристик огнеупорного материала за счет увеличения периода гидратации алюминатного связующего в связи с образованием метастабильных соединений гидроалюминатов кальция в процессе структурообразования цементного камня. Результатом подобных технологических решений должно стать увеличение срока службы и эксплуатационных характеристик огнеупоров, что позволит существенно повысить эффективность работы тепловых металлургических агрегатов.

Поэтому, актуальной проблемой является разработка способа получения новых керамических материалов металлургического назначения и исследование закономерностей образования гидроалюминатных соединений в присутствии малых добавок оксидных наночастиц.

Цель работы

Целью настоящей работы является разработка научных и методических основ повышения эксплуатационных характеристик огнеупорных муллитокорундовых керамических изделий металлургического назначения с улучшенными эксплуатационными характеристиками с использованием нанодисперсных оксидных материалов, разработка научных и методических основ технологии равномерной гомогенизации дисперсных шихтовых материалов с добавками наноматериалов, исследование механизмов влияния наночастиц на физико-химические процессы формирования структуры огнеупоров на корундовой основе.

Научная новизна:

1. Исследованы процессы фазообразования в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ в широко используемых в металлургии муллитокорундовых неформованных огнеупорах в присутствии малых добавок нанодисперсных порошков оксидов алюминия и кремния.

2. Определены кинетические закономерности образования гидроалюминатов кальция $x\text{CaO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3\cdot z\text{H}_2\text{O}$ в процессе отверждения и старения муллитокорундовой керамики металлургического назначения в зависимости от состава и концентрации оксидных нанопорошков.

3. Проведено теоретическое исследование процесса обработки дисперсных керамических материалов в аппарате с вихревым слоем ферромагнитных тел, вращающихся под действием электромагнитного поля..

4. Экспериментально установлено влияние времени и температуры обработки кислородсодержащих соединений металлов в аппарате с вихревым слоем на морфологию частиц и кинетические закономерности их диссоциации и металлизации в атмосфере водорода.

Практическая значимость:

1. Определены оптимальная концентрация оксидных наночастиц в объеме керамического материала и время нахождения огнеупорной смеси в рабочей зоне аппарата с вихревым слоем ферромагнитных частиц.

2. Получены образцы муллитокорундовой керамики с улучшенными эксплуатационными характеристиками: прочность на сжатие, термостойкость, шлакоустойчивость, теплопроводность, усадка.

3. Разработан способ определения периода гидратации и структурообразования цементного камня муллитокорундовой керамики металлургического назначения методом сквозной ультразвуковой дефектоскопии.

4. Разработан способ гомогенизации оксидных наноматериалов в объеме грубозернистого керамического материала с использованием аппарата с вихревым слоем ферромагнитных частиц.

5. Разработан способ оценки термической стойкости огнеупорных муллитокорундовых изделий металлургического назначения с использованием ультразвуковой дефектоскопии.

6. Проведена опытно-промышленная апробация наномодифицированных изделий в условиях металлургического производства. Разработан эскизный проект опытно-промышленного участка для производства модифицированной муллитокорундовой керамики с объемом производства до 90 тонн огнеупорных изделий в месяц.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Установление закономерности влияния оксидных наночастиц на структурные и физико-химические характеристики муллитокорундовых изделий металлургического назначения.

2. Установление закономерностей воздействия вихревого слоя на морфологические и физико-химические характеристики сухих керамических смесей на основе SiO_2 и Al_2O_3

3. Использование гидрофильных наночастиц диоксида кремния совместно с обработкой в аппарате с вихревым слоем (АВС) приводит к увеличению эксплуатационных показателей (пористость, прочность на сжатие, термостойкость, шлакоустойчивость, КТЛР)

4. Методика определения периода гидратации моноалюмината кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ методом сквозной ультразвуковой дефектоскопии.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на следующих конференциях:

- Всероссийский форум молодых исследователей «Перспективы и риски использования наноматериалов в технических и природных системах», Москва, 2009 г.;
- V Международная научно-техническая конференция «Современные методы и технологии создания и обработки материалов», г. Минск, республика Беларусь, сентябрь 2010 г.;
- «18-th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials», Gijon, Spain, June 2011;
- 10-th Young researchers' conference «Materials science and engineering», Belgrade, Serbia, December, 2011;
- «19-th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials», Moscow, Russia, June 2012;
- XXI Международная конференция по огнеупорам «Огнеупоры для промышленности», Москва, февраль 2012 г.;
- четыре Международные конференции огнеупорщиков и металлургов «Инновационные технологии. Формованные изделия и неформованные огнеупорные материалы: сырье, производство, служба в металлургических агрегатах», Москва, март 2010, 2011, 2012, 2013 гг.

Публикации

Основное содержание диссертационной работы отражено в 4 статьях в рецензируемых научных журналах и 5 тезисах докладов, представленных на конференциях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из 6 глав, изложена на 135 листах, содержит 29 рисунков и 13 таблиц. Список литературы включает 107 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассматриваются основные аспекты выполнения работы и обоснована ее актуальность и практическая значимость.

В главе 1 приведен аналитический обзор литературных данных, посвященный созданию высокотемпературных керамических материалов и способам улучшения их эксплуатационных характеристик. В частности, описаны основные направления повышения свойств огнеупорных материалов металлургического назначения с использованием наноматериалов. Приведена классификация способов получения оксидных наночастиц с различными физико-химическими и морфологическими характеристиками. Рассмотрены кинетические и физико-химические закономерности процессов гидратации связующего на основе алюминатов кальция. Представлены результаты исследований по применению высокодисперсного кремнезема в технологиях изготовления огнеупорных керамических материалов металлургического назначения. Особое внимание в обзоре уделено описанию методических подходов к исследованию структуры и свойств высокотемпературных керамических материалов.

В заключении по разделу сделан вывод о перспективности и актуальности использования высокодисперсных оксидных нанопорошков в технологиях создания муллитокорундовых керамических изделий и сформулирована цель и задачи работы.

В главе 2 описываются свойства исходных материалов и методики проведения экспериментов. В качестве исходных материалов выбраны муллитокорундовая огнеупорная масса, состоящая из бокситов различного фракционного состава, корунда и связующего материала на основе моноалюмината кальция. При изготовлении образцов керамических материалов использовался метод шликерного литья с соотношением вода : керамическая смесь = 1 : 20 с последующим виброуплотнением.

В качестве оксидных нанопорошков выбраны два основных материала: оксид алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ со средним размером частиц 150 нм, полученный методом химического осаждения из 5%-ного раствора соли нитрата алюминия 10%-ным раствором щелочи NaOH, а также, гидрофильный оксид кремния SiO_2 с размером частиц в диапазоне 25 – 50 нм, полученный методом осаждения из парогазовой фазы в результате реакции летучего хлорида кремния SiCl_4 с парами воды H_2O .

Распределение частиц по размерам определялось с использованием метода дифракции лазерных лучей на приборе «FRITTSCH Analysette 22 NanoТес».

Электронно-оптические исследования образцов муллитокорундовой керамики проводились на сканирующем микроскопе «НИТАСНІ ТМ-1000», позволяющем проводить измерения образцов с разрешением не менее 50 нм, глубиной резкости не менее 0,5 мм. Изображения оксидных наночастиц получены с использованием полевого эмиссионного растрового электронного микроскопа «JSM-6700F» фирмы JEOL (Япония) и

просвечивающего электронного микроскопа JEOL «JEM-1400» с разрешением не менее 5 нм.

Измерение величины удельной поверхности материалов проводили с использованием установки «NOVA 1200» (Quantachrome instruments, США) по данным низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Диапазон измеряемых площадей: 0,01 – свыше 2000 м²/г. Прибор позволяет снимать изотермы адсорбции и десорбции.

Рентгенофазовые исследования осуществлялись при помощи дифрактометров «Rigaku Ultima IV» (Япония) и «Дифрей – 101» (Научные приборы, г.Санкт-Петербург), излучение $\text{Cu}_{K\alpha}$.

Исследование прочностных характеристик проводили с использованием машины на растяжение/сжатие «Zwick Z250» (Германия). Прибор позволяет проводить испытания на растяжение, сжатие и трехточечный изгиб. При помощи программного обеспечения осуществляется автоматический расчет прочностных характеристик и построение диаграмм разрушения материалов.

Анализ дефектности и сплошности образцов проводили с помощью методики сквозной ультразвуковой дефектоскопии на приборе «Пульсар 1.2». Прибор позволяет осуществлять обнаружение пустот, трещин и дефектов, возникших в процессе производства и эксплуатации изделий из бетонов, контроль прочности и однородности материалов по ГОСТ 17624, измерение глубины трещин в изделиях и конструкциях, оценку пористости и анизотропии материала.

Качество изготовленных керамических смесей, модифицированных введением оксидных нанопорошков, анализировалось на приборе «РАМ-30», работающем по методике микрондогового рентгенфлюорисцентного анализа. Суть определения качества смеси заключалась в определении равномерности распределения наночастиц по объему керамической смеси сканированием образца с шагом зонда рентгеновской пушки 50 мкм и диаметром отпечатка луча 30 мкм.

Определение дзета-потенциала наночастиц в водной среде проводили с использованием прибора «Zetasizer nano-ZS» (Malvern, Великобритания). Методика измерения заключается в определении электрического потенциала коллоидов наночастиц в милливольтках на границе раздела твердая фаза – жидкость, чем выше модуль значения электрического потенциала, тем устойчивее дисперсная система.

В главе 3 с использованием теории Фуллера для плотной упаковки частиц рассчитаны концентрации компонентов керамической смеси для достижения минимального значения пористости материала.

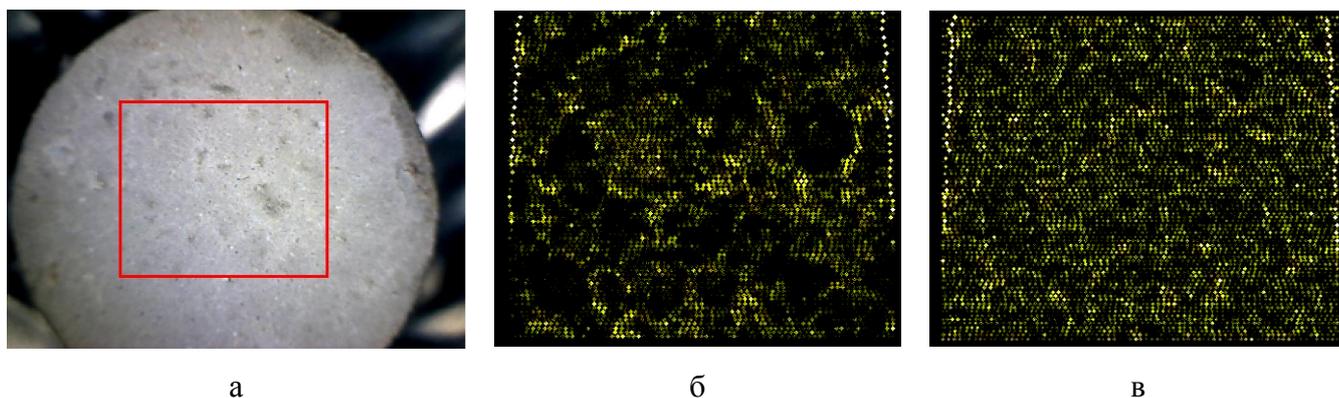
$$y_i = [\alpha + (1 - \alpha)(d_i / D)^n] * 100,$$

где α - коэффициент, зависящий от типа масс, количества тонкомолотого компонента ($0 < \alpha < 0,4$);

n – показатель, характеризующий распределение мелких фракций внутри грубозернистого материала и учитывающий их соотношение, $n = 0,5 \div 0,9$.

Расчет показал, что максимальная эффективная концентрация наночастиц со средним размером 50 – 100 нм не превышает 0,2% по массе готового изделия.

Представлены результаты экспериментов по определению оптимального способа введения оксидных наночастиц в муллитокорундовую массу. Исследования показали, что наилучшим методом, позволяющим достичь наибольшей степени гомогенизации нанопорошков в сухом виде, является способ обработки материалов с использованием вихревого электромагнитного поля. Суть метода заключается в создании вращающегося вихревого слоя посредством ферромагнитных стальных тел, приводимых в движение бегущим электромагнитным полем высокой мощности. В результате чего, в рабочей зоне аппарата с вихревым слоем (АВС) протекает ряд процессов, возникающих при взаимодействии частиц друг с другом, с материалом и со стенками рабочей зоны. Суммарное воздействие всех факторов позволяет достичь высокого уровня активации всех компонентов материала, а высокие скорости смещения, порядка 3000 – 4000 об/мин способствуют получению наибольшего уровня гомогенизации наночастиц в шихте из порошков микронных размеров. Также в ходе работы рассматривались способы введения наноматериалов в сухую керамическую смесь посредством перемешивания на лопастном смесителе, в строительном миксере и с использованием полученной ультразвуковой обработкой суспензии нанопорошка в воде. На рисунке 1 представлены результаты исследования качества огнеупорной керамической смеси методом микрозондового рентгенфлюорисцентного анализа, которые показали, что материал, полученный с использованием обработки смеси в АВС характеризуется более равномерным распределением наночастиц по объему материала.



а – оптическое изображение сканируемой площади 5 на 5 мм.; б – смешивание в строительном миксере 300 секунд; в – смешивание в АВС 120 секунд

Рисунок 1 – Результаты микрозондового рентгенфлуоресцентного анализа.

Следует отметить, что использование аппарата с вихревым слоем в качестве гомогенизирующего устройства предполагает, помимо процедуры смешения, интенсивное ударное и истирающее воздействие на обрабатываемый материал. Для того, чтобы определить степень воздействия обработки в АВС на морфологические и физико-химические свойства порошковых смесей керамических материалов проведены эксперименты по обработке порошковых смесей с различным содержанием оксида кремния SiO_2 и оксида алюминия Al_2O_3 . В частности, в работе были использованы лисаковский и актюбинский рудные концентраты (Казахстан), золоунос щекинской ГРЭС г. Тула, гематит марки «ОСЧ» и гетит марки «Ч», не содержащие SiO_2 и Al_2O_3 . Состав образцов представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты фазового анализа материалов

Образец	Содержание элементов и соединений, массовая доля, %								
	Fe	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MnO	MgO	TiO_2	S	P
Лисаковский $\alpha\text{-FeOOH}$	54,01	9,35	2,93	0,40	0,21	0,40	0,093	0,026	0,75
Актюбинский Fe_3O_4	46,67	24,3	5,3	2,9	0,58	0,36	0,28	1,2	0,63
Золоунос Fe_2O_3	7,94	54,5	29,7	2,2	0,02	0,52	1,5	0,18	0,03

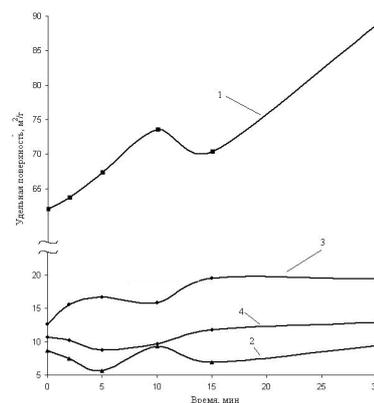
Концентрация диоксида кремния SiO_2 и оксида алюминия Al_2O_3 в материале лисаковского концентрата составляет 9,35 и 2,93 (в приближении, 3:1) массовых процента, соответственно. Его обработка в течение 30 минут привела к разрушению агломератов частиц до размера 0,5-5 мкм. Актюбинский концентрат с соотношением SiO_2 к $\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,5:1$ (24,3 и 5,3 массовых процента, соответственно) имеет широкое распределение частиц по размерам от 10 до 400 мкм. Материал золоуноса содержит оксиды SiO_2 и Al_2O_3 в

соотношении 1,8 к 1 (54,5 и 29,7 массовых процента, соответственно). Обработка данного материала в течение 30 минут привела к полному разрушению крупных агломератов и сфер диаметром более 1 мкм, при этом форма частиц стала ограненной. По данным измерения удельной поверхности по низкотемпературной адсорбции азота, средний размер частиц до обработки составлял 120 нм. Обработка материала в течение 30 минут привела к уменьшению среднего размера до 75 нм.

Удельная поверхность исходного образца лисаковского концентрата составляла $62,3 \text{ м}^2/\text{г}$. Его обработка в АВС в течение 30 минут приводит к увеличению удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ на 30 %, которая составляет $88,8 \text{ м}^2/\text{г}$ (рисунок 2).

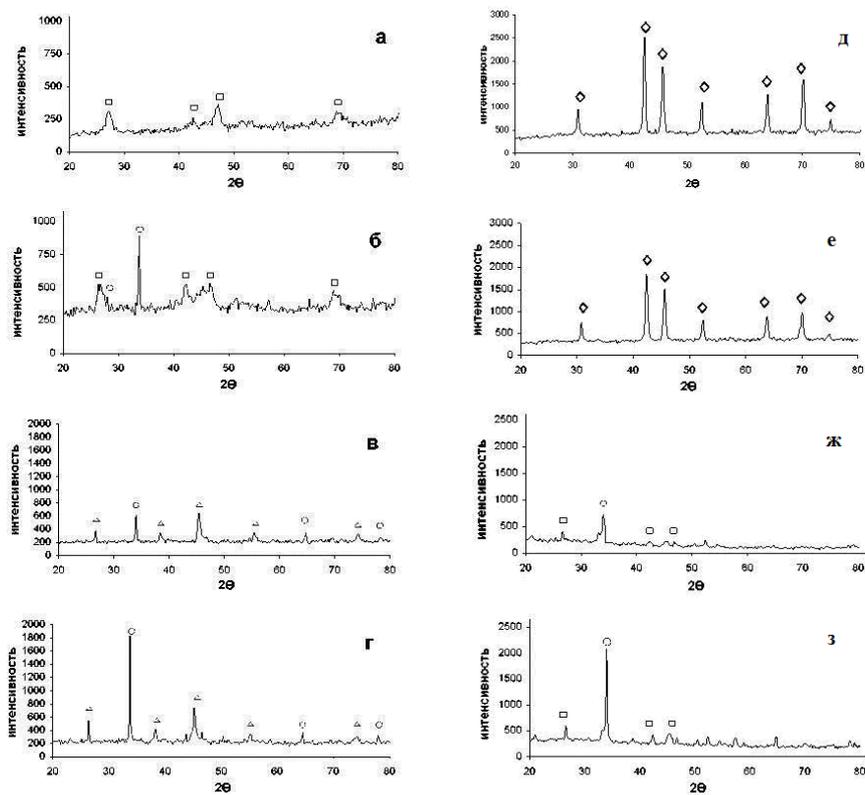
1 – лисаковский концентрат; 2 – актюбинский концентрат; 3 – гематит; 4 – зола.

Рисунок 2 – Зависимость удельной поверхности материалов от времени обработки в АВС



Анализ результатов рентгенофазового исследования показал, что в процессе воздействия вихревого слоя ферромагнитных частиц на обрабатываемый материал, содержащий смесь оксидов кремния и алюминия, диспергированию подвергается лишь фаза диоксида кремния, о чем свидетельствует характерное увеличение интенсивности соответствующих линий на рентгеновских спектрах.

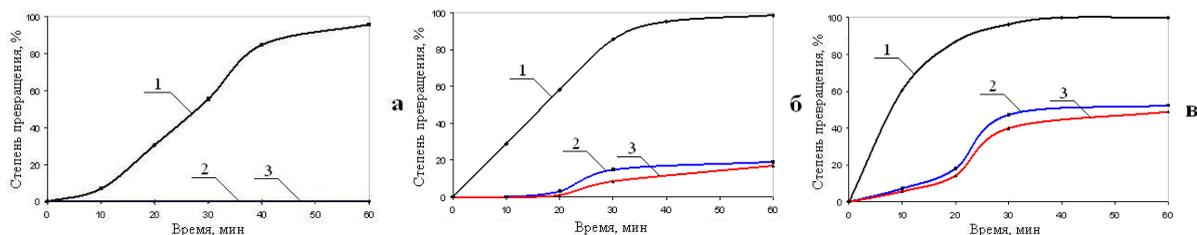
Исследования показали, что при обработке в АВС непродолжительное время (100 – 120 секунд) муллитокорундовых керамических материалов значительному диспергированию может подвергаться только фаза свободного от шпинели $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$ оксида кремния. Это хорошо видно на примере обработки лисаковского концентрата, после воздействия вихревым слоем частицы оксида кремния детектируются рентгеновским методом при общем содержании в материале менее 10%. Такая же картина наблюдается и при обработке актюбинского рудного концентрата – интенсивность характеристической рентгеновской линии оксида кремния II возрастает более чем в три раза, что свидетельствует об увеличении количества частиц данной фазы в области исследования. Рентгенограмма гематита до и после обработки значительных изменений не претерпевает, сильного диспергирования фазы не происходит.



а,б – исходный и обработанный лисаковский концентрат; в, г – исходный и обработанный актюбинский концентрат; д, е – исходный и обработанный гематит; ж, з – исходный и обработанный золоунос;
о – SiO_2 ; \square – $\alpha\text{-FeOOH}$; \diamond – Fe_2O_3 ; Δ – Fe_3O_4 .

Рисунок 3 – Результаты рентгенофазового исследования исходный и обработанных материалов

В ходе исследований проведен анализ влияния обработки материалов в рабочей зоне АВС на степень их дегидратации. В качестве исследуемого материала был выбран химически чистый альфа-гетит, так как использование гидроксида кальция затруднено возможностью протекания обратного процесса в условиях герметичной рабочей зоны реакционной камеры. Взаимодействие ферромагнитных стальных тел в процессе обработки в связи с большими скоростями вращения сопровождается разогревом рабочих тел до температуры 150 – 200 °С, поэтому для эксперимента изготовлен нагревательный элемент электросопротивления для поддержания заданной температуры. Для чистоты эксперимента опыты проводились в атмосфере аргона. Графические зависимости кинетики дегидратации в координатах степени превращения от времени представлены на рисунке 4.

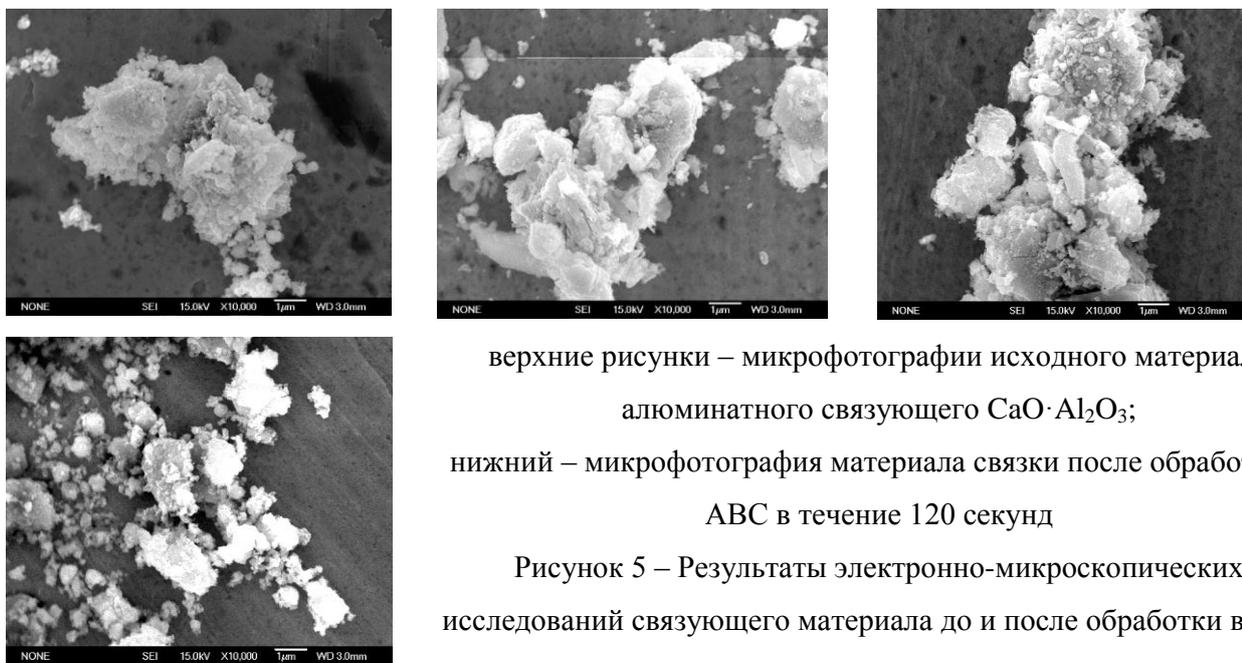


а – 200 °С; б – 250 °С; в – 300 °С; 1, 2, 3 – образцы, полученные в вихревом слое, в неподвижном слое и в слое с электромагнитным полем, соответственно

Рисунок 4 – График зависимости степени превращения при дегидратации гетита в атмосфере аргона от времени

При 200 °С (рисунок 4а) процесс дегидратации альфа-гетита в неподвижном слое и слое с электромагнитным полем практически не идет, соответствующие графики сливаются с осью абсцисс. Однако, при механической активации в вихревом слое процесс дегидратация гидроксида идет с заметной скоростью и завершается по истечению часа. При 250 °С (рисунок 4б) степень превращения гидроксида в неподвижных слоях с полем и без поля уже отлична от нуля, но, по-прежнему, в разы меньше, чем при механической активации. На кривых отчетливо наблюдается индукционный период, когда начинается зарождение новой фазы, небольшой прямой участок отвечает протеканию химической реакции на поверхности неподвижного слоя гидроксида, второй перегиб на кривых соответствует переходу процесса разложения из кинетического режима в диффузионный. При 300 °С (рисунок 4в) процесс дегидратации в неподвижных слоях еще несколько ускоряется.

Также в главе представлены результаты обработки связующего на основе моноалюмината кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, используемого в работе для изготовления образцов муллитокорундовой керамики. Отмечено, что двухминутное воздействие на материал связующего приводит к полному разрушению агломератов частиц без их последующего слипания (рисунок 5). Деагрегация частиц материала связующего способствует образованию более прочной структуры цементного камня в ходе процесса гидратации алюминатов, так как реакция сопровождается образованием максимально возможного количества гелеобразных оболочек.

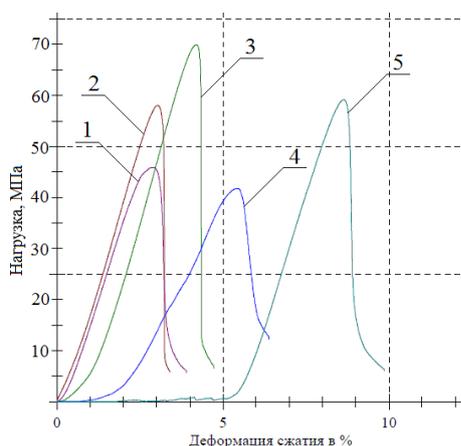


верхние рисунки – микрофотографии исходного материала
 алюминатного связующего $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$;
 нижний – микрофотография материала связки после обработки в
 ABC в течение 120 секунд
 Рисунок 5 – Результаты электронно-микроскопических
 исследований связующего материала до и после обработки в ABC

В заключении по разделу отмечено, что высокоинтенсивная обработка в аппарате с вихревым слоем оказывает значительное влияние на морфологические и физико-химические

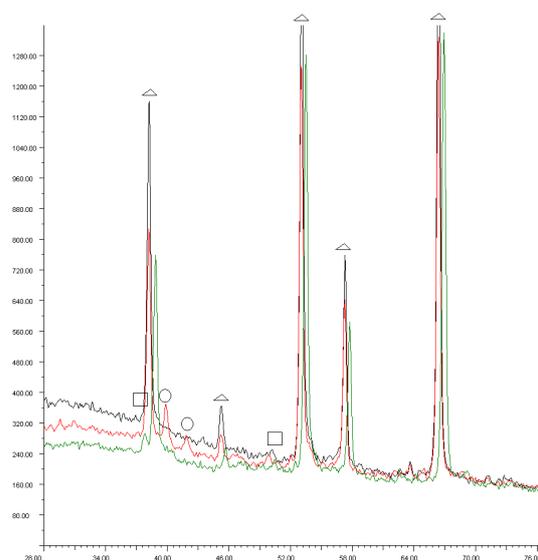
характеристики обрабатываемых материалов. В частности, в ходе исследования выявлено, что воздействие вихревого слоя на алюмосиликатные материалы приводит к измельчению силикатной фазы, о чем свидетельствует увеличение интенсивности соответствующих пиков на рентгенограммах и увеличение дисперсности материала в целом по данным метода БЭТ. По результатам проведенных экспериментов установлено, что материалы, которые в исходном состоянии частично или полностью агрегированы, после обработки в АВС состоят из отдельных частиц и не агломерируют продолжительный период времени, что подтверждают электронно-микроскопические исследования и анализ материалов методом лазерной дифракции. Исследование кинетических закономерностей дегидратации гетита показали, что обработка в вихревом слое способствует ускорению протекания реакции разложения гидроксидных соединений в широком интервале температур.

В главе 4 представлены результаты исследования кинетических закономерностей процессов гидратации моноалюмината кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и структурообразования цементного камня, а также определены оптимальные концентрации наночастиц в керамике. Исследования проводились с использованием технологии сквозной ультразвуковой дефектоскопии. Исследования показали, что при добавлении гидрофильных наночастиц период гидратации моноалюмината увеличивается в среднем на 2 часа, что в последующем приводит к образованию более плотной структуры цементного камня. Результаты ультразвуковой дефектоскопии цементных растворов представлены на рисунке 8. Увеличение временного интервала протекания гидратационного процесса алюмината кальция способствует образованию большего числа зародышей гидроалюминатной фазы, что делает структуру цементного камня плотнее, удерживая влагу в процессе формирования керамического материала. Установлено, что водоудерживающая способность положительно влияет на образование многоводных метастабильных гексагональных гидроалюминатов, которые в процессе перекристаллизации в шестиводный гидроалюминат образуют цементный камень с пористой структурой. В частности, после обработки материала связующего в АВС с использованием гидрофильных наночастиц в процессе гидратации образуется 8,5-водный алюминат кальция $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$, тогда как в чистых материалах и в керамике с наполнением гидрофобными частицами корунда присутствует лишь фаза шестиводного алюмината $\text{C}_3\text{АН}_6$ ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Результаты рентгенофазовых исследований представлены на рисунке 7.



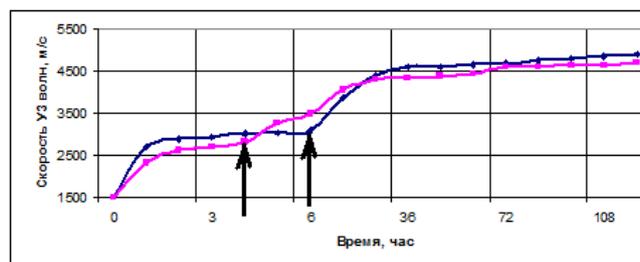
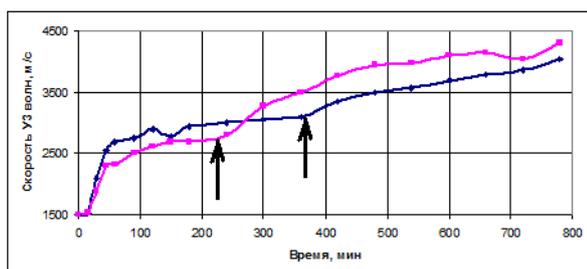
1 – 0% SiO₂, 2 – 0,02%, 3 – 0,03%, 4 – 0,04%, 5 – 0,08 %.

Рисунок 6 – Результаты определения предела прочности на сжатие образцов наномодифицированных огнеупоров



△ - Al₂O₃, □ - 3CaO*Al₂O₃*6H₂O,
○ - CaAl₂O₄*8,5H₂O

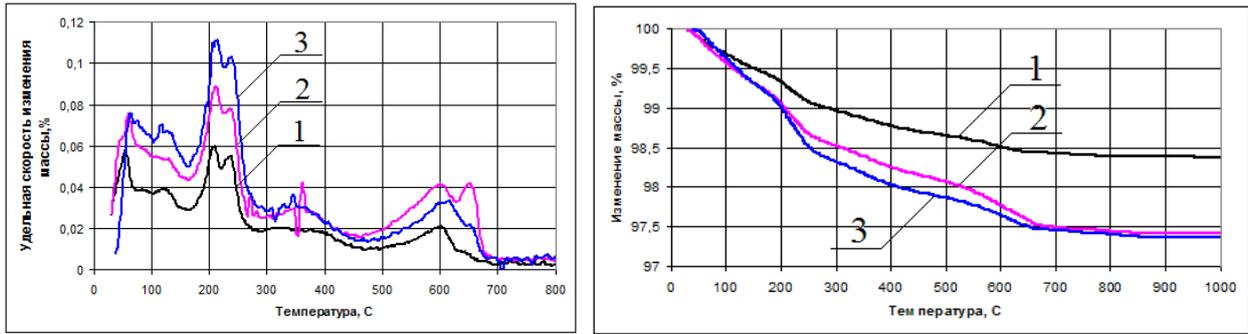
Рисунок 7 – Результаты рентгенофазового анализа образцов огнеупоров



Светлая кривая – чистый образец, темная – с добавлением SiO₂ 0,04% по массе.

Рисунок 8 – Результаты исследования процесса отверждения и формирования кристаллической структуры муллитокорундовых огнеупоров с использованием ультразвуковой дефектоскопии

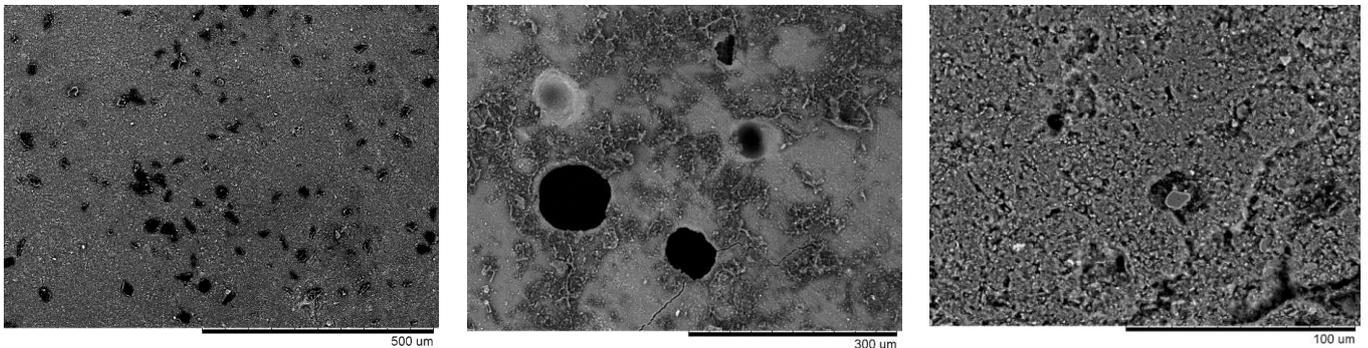
Проведенный термогравиметрический анализ формованных образцов показал, что в образцах полученных механообработкой в вихревом слое с добавлением и без добавления гидрофильных наночастиц диоксида кремния содержится большее суммарное количество адсорбированной и кристаллической влаги. Это хорошо видно на кривых удельной скорости изменения массы и на графиках относительного изменения массы. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что гидратация обработанных материалов протекает с большим значением степени превращения моноалюмината кальция в гидроалюминатную форму.



1 – чистый образец муллитокорундовой керамики; 2 – образец, обработанный в АВС; 3 – образец, обработанный в АВС с добавлением 0,04% наночастиц SiO_2

Рисунок 9 – Результаты термогравиметрического анализа муллитокорундовых образцов

Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что в случаях использования гидрофильных наночастиц образуется плотная структура, содержащая в себе минимальное количество пор, которая соответствует структуре 8-ми и 10-ти водного алюмината кальция (рисунок 10). Плотная структура поверхности связана, прежде всего, с тем, что высокая водоудерживающая способность снижает скорость дегидратации материала в процессе сушки, вследствие чего снижается количество отходящих газов и уменьшается пористость керамического материала.



а

б

в

а, б – контрольные образцы;

в, г – образцы с добавлением SiO_2 0,04%

Рисунок 10 – Микрофотографии образцов муллитокорундовой керамики

г

В заключении по разделу отмечено, что 8,5-водный алюминат кальция является метастабильным соединением по отношению к шестиводным алюминатам, которые образуются при температуре выше 45 °С. При этом, следует отметить, что процесс гидратации алюминатного цемента связан с выделением тепла и перегревом цементного теста до 45 - 50 °С. При этом меньшая пористость материала и увеличенная продолжительность периода гидратации позволяет добиться лучших показателей теплопроводности и уменьшения объема тепловыделения в зоне реакции в единицу времени, что компенсирует возможный саморазогрев образца.

В главе 5 представлены результаты исследований физико-химических характеристик модифицированных образцов муллитокорундовой керамики. Установлено, что с использованием гидрофильных наночастиц удалось достичь увеличения тиксотропности растворного материала в полтора раза с 7 до 12%, что позволяет судить о лучшей текучести материала связки в процессе формования и, как следствие, меньшем количестве дефектов в структуре материала (поры, трещины), являющихся концентраторами напряжений.

Определение кажущейся плотности материала показало, что образцы, обработанные в АВС с использованием гидрофильных наночастиц диоксида кремния, имеют плотность на 3% выше, чем чистые керамические материалы. Использование гидрофобных частиц оксида алюминия не приводит к увеличению плотности материалов в пределах погрешности измерения.

Термостойкость образцов огнеупорной керамики определяли с использованием ГОСТ 7875.1-94, нагрев осуществляли до температуры 1150 °С с последующим охлаждением в потоке воздуха до комнатной температуры. Установлено, что среднее количество термоциклов для наномодифицированных изделий по сравнению с контрольными увеличилось с 15 до 19, что соответствует приросту 26%. При этом, сквозные трещины на контрольных образцах появились уже к 7 циклу термоциклирования, тогда как у модифицированных образцов этот период составил в среднем 11 термоциклов.

В рамках работы показана возможность использования методики сквозной ультразвуковой дефектоскопии для анализа термических напряжений в огнеупорных изделиях, установленных на выкатной тележке нагревательной печи для своевременной замены выходящего из строя огнеупорного блока (рисунок 11), то есть непосредственно в производственных условиях. Анализ проведен по величине падения скорости распространения ультразвуковых волн в бетоне. С использованием разработанной ультразвуковой методики показано, что использование наноматериалов совместно с обработкой в вихревом слое позволяет повысить трещиностойкость и срок службы

монолитных изделий, а также своевременно выводить дефектные огнеупорные блоки из эксплуатации.

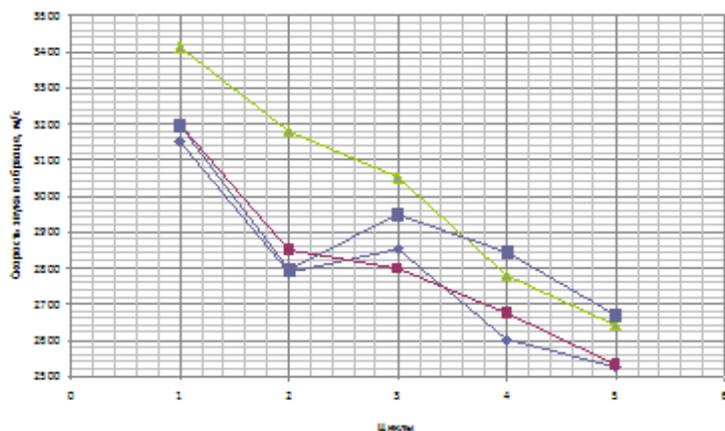
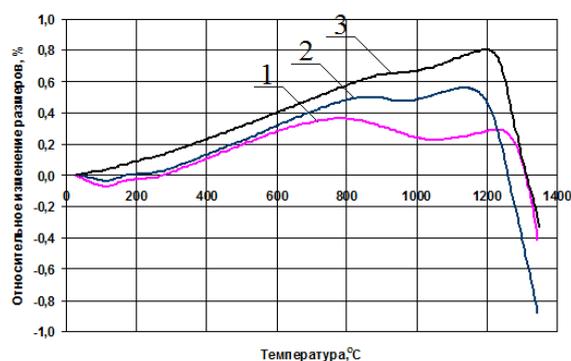


Рисунок 11 – Зависимость скорости ультразвуковых волн от количества термоциклов для муллитокорундовых огнеупорных блоков

Проведенные dilatометрические исследования полученных образцов при нагреве до температуры 1350 °С (рисунок 12) показали, что в модифицированных наночастицами диоксида кремния материалах отсутствует какая либо усадка в процессе сушки на этапе удаления адсорбированной влаги. После продолжительного термического расширения образцов на этапе удаления кристаллической влаги вторичную усадку претерпевает только стандартные образцы, тогда как образцы, полученные обработкой в АВС с использованием наночастиц диоксида кремния продолжают расширение, но со скоростью, отличающейся от линейной. При этом, следует отметить, что процесс отделения кристаллической воды начинается позже, чем в остальных образцах, и фиксируется при температуре 900 °С, т.е. на 100 градусов выше, чем в контрольном образце муллитокорундовой керамики. Меньшее значение пористости также сказывается и на величине максимального относительного удлинения материалов.



1 – контрольный образец муллитокорундовой керамики; 2 – образец, обработанный в АВС;
3 – образец, модифицированный 0,04% наночастиц SiO₂ в АВС

Рисунок 12 – Результаты dilatометрических исследований образцов в условиях линейного нагрева 10 °/мин на воздухе.

Исследования показали, что модифицированный наночастицами диоксида кремния образец керамики расширяется вдвое интенсивнее, чем контрольный (0,8% против 0,38%), что говорит о хорошем межчастичном взаимодействии в материале модифицированного огнеупора. При этом, вследствие лучшего межчастичного контакта, температура спекания обработанных образцов ниже, чем у контрольного на 30 – 50 градусов.

В главе также описаны результаты повышения шлакоустойчивости и уменьшения обезуглероженного слоя промышленно выпускаемой торкрет массы для полусухого торкретирования конверторов ПУТМК-2, которая является сложной смесью оксидов магния, алюминия, кремния, кальция. Установлено, что применение разработанной технологии повышения эксплуатационных характеристик муллитокорундовых керамических материалов оказывает положительное воздействие на свойства торкрет-массы. В частности, у модифицированных наночастицами диоксида кремния материалов удалось добиться повышения шлакоустойчивости на 46% и снизить площадь обезуглероженного слоя на 39% (рисунок 13). Это связано, прежде всего, с уменьшением открытой пористости огнеупорных образцов, что затрудняет проникновение расплава внутрь огнеупорного материала.

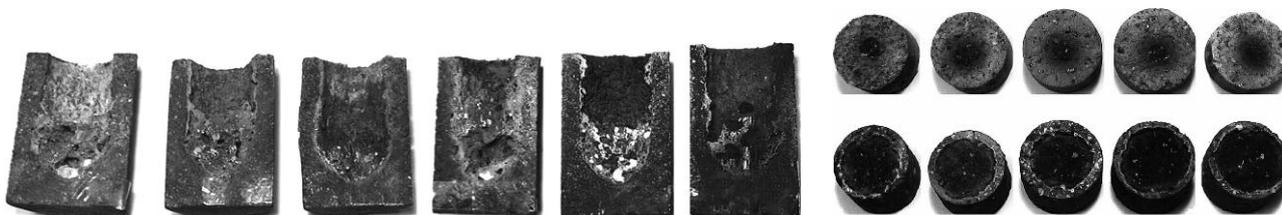


Рисунок 13 – Изображения тиглей и прессовок после испытания на шлакоустойчивость и определение величины обезуглероженного слоя

В заключении к пятой главе показано, что в результате проведенных исследований удалось добиться значительного 25 – 50% увеличения основных эксплуатационных характеристик керамических материалов металлургического назначения (шлакоустойчивость, термостойкость, трещиностойкость, усадка, пористость, прочность при сжатии). Также показано, что использование гидрофобных наноматериалов не влияет на качество образцов огнеупорной муллитокорундовой керамики.

В 6 главе представлены результаты апробации разработанной технологии в условиях ОАО ЧерМК «Северсталь». В рамках работы была изготовлена одна тонна опытной продукции – опорные и верхние огнеупорные блоки выкатной телеги нагревательной печи периодического действия. При этом, в условиях промышленного производства также апробирована технология оценки внутренних напряжений огнеупорных материалов методом

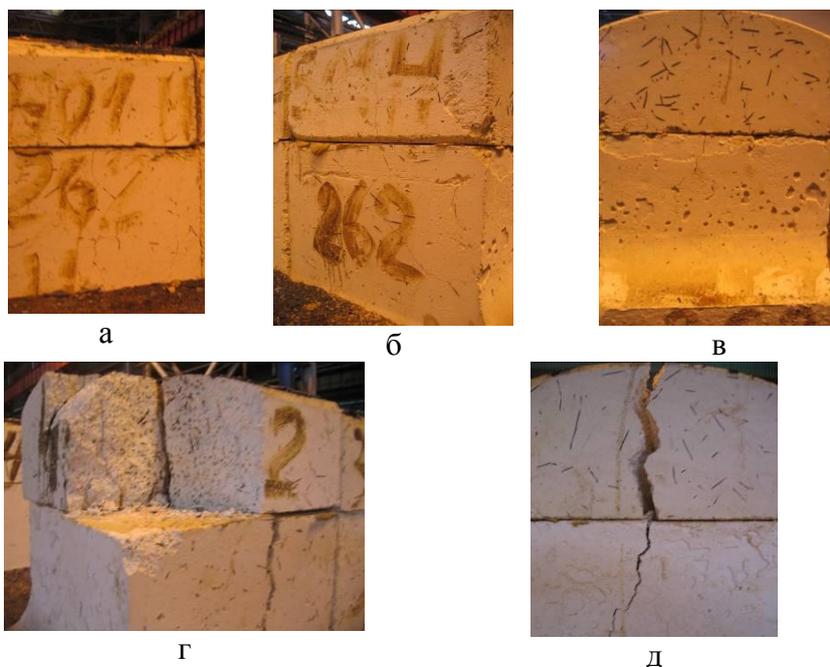
сквозной ультразвуковой дефектоскопии. Исследования подтвердили эффективность методики – блоки с наибольшей величиной падения скорости распространения ультразвуковых волн в материале были выведены из эксплуатации намного раньше контрольных (таблица 2).

Промышленные испытания продолжительностью 3 месяца показали, что использование технологии модифицирования муллитокорундовой керамики наночастицами гидрофильного диоксида кремния в АВС позволяет увеличить срок службы керамических монолитных изделий в среднем на 25 – 30%, что благоприятно сказывается на рентабельности производства (рисунок 14).

Таблица 2 – Результаты опытно-промышленной эксплуатации наномодифицированных огнеупорных блоков и апробации методики сквозной ультразвуковой дефектоскопии

наномодифицированные			контрольные		
№	скорость звука, м/с		№	скорость звука, м/с	
	после установки	после эксплуатации		После установки	после эксплуатации
1	5129	1275	6	5103	1272
2	5098	1279	7	5124	1284
3	5231	510	8	4830	раскол
4	5155	1750	9	4428	раскол
5	5162	1285	10	5040	1834

Также в шестой главе представлены результаты технико-экономического обоснования разработанной технологии модифицирования муллитокорундовых керамических изделий с использованием наночастиц диоксида кремния. Показана возможность организации опытно-промышленного участка по модифицированию высокоглиноземистых связующих в условиях существующего огнеупорного производства. Представлены эскизы разработанного опытного участка и концепция его работы в условиях непрерывного производства (рисунок 15).



а, б, в – наномодифицированные блоки, после двух месяцев эксплуатации; г, д – контрольные блоки после двух месяцев эксплуатации.

Рисунок 14 – Результаты апробации технологии в промышленных условиях

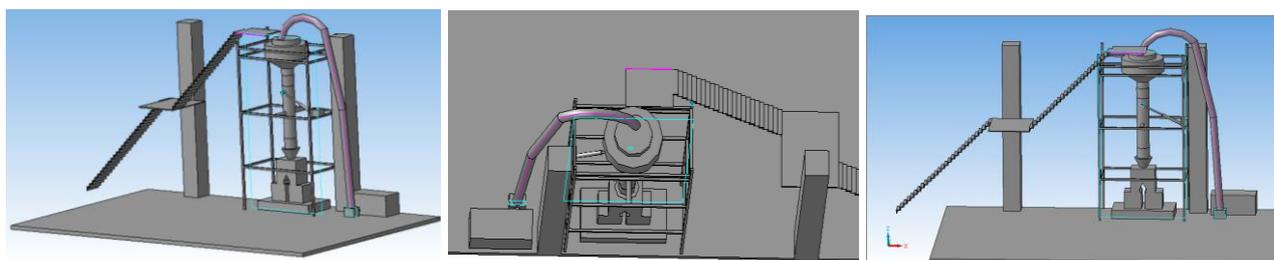


Рисунок 15 – Эскизный проект опытно-промышленного участка модифицирования керамических связующих оксидными наночастицами

Выводы

1) Разработана научно-методическая база технологии для создания производства наномодифицированных огнеупорных муллитокорундовых изделий металлургического назначения с улучшенными эксплуатационными характеристиками и увеличенным сроком службы. Обоснована эффективность использования методики гомогенизации оксидных шихтовых материалов с добавками гидрофильных наночастиц в условиях вихревого слоя ферромагнитных тел.

2) Установлено, что использование методики наномодифицирования неформованных огнеупорных материалов в условиях вихревого слоя ферромагнитных частиц приводит к увеличению ключевых эксплуатационных характеристик огнеупоров – предела прочности на сжатие (на 20-30 %), плотности (на 1-3 %), шлакоустойчивости (на 30-50 %).

3) Показано, что при наномодифицировании гидрофильных наночастиц диоксида кремния в процессе гидратации образуется метастабильный 8,5-водный алюминат кальция $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$, при перекристаллизации образующий пористый материал с улучшенными эксплуатационными характеристиками, в отличие от продукта прямой гидратации – шестиводного алюмината.

4) Установлен характер влияния вихревого слоя ферромагнитных частиц на морфологические и физико-химические характеристики сухих керамических смесей с различным содержанием SiO_2 к Al_2O_3 . Показано, что воздействие АВС на материал в течение 120 секунд способствует увеличению реакционной способности частиц связующего $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

5) Разработана методика исследования структурных и механических характеристик огнеупорных изделий методом ультразвуковой дефектоскопии, проведена апробация методики в условиях реального производства.

6) Опытно-промышленные испытания наномодифицированных муллитокорундовых изделий показали возможность существенного (на 25-30 %) увеличения срока службы муллитокорундовых огнеупоров путем модифицирования шихтовых огнеупорных материалов гидрофильными нанопорошками в условиях вихревого слоя. Разработан эскизный проект участка наномодифицирования неформованных огнеупоров для огнеупорного производства.

Список публикаций

1. Д.В. Кузнецов, М.А. Костицын, Ю.В. Конюхов и др. / Разработка методики модифицирования наноматериалами муллитокорундовых смесей в аппаратах с высокоинтенсивным вращающимся элеткромагнитным полем // Новые огнеупоры, - №2, - 2012 г. – С. 35 – 40. *Англ.*: D.V. Kuznetsov, M.A. Kostitsyn, Yu.V. Konyukhov / Development of a procedure for modifying nanomaterials of mullite-corundum mixes in equipment with a high-intensity rotating electromagnetic field // Refractories and industrial ceramics, - vol. 53, - no. 1, - 2012, - pp. 54 – 58.
2. В.Г. Куталов, В.А. Перепелицын, О.Ю. Шешуков, В.С. Гуляков, А.С. Вусихис, Д.В. Кузнецов, М.А. Костицын // Повышение шлакоустойчивости периклазоуглеродистой торкрет-массы / Новые огнеупоры, - №10, - 2012, - стр. 36 – 39. *Англ.*: V.G. Kutalov, V.A. Perepelitsyn, O.Yu. Sheshukov, V.S. Gulyakov, A.S. Vusikhis, D.V. Kuznetsov, and M.A. Kostitsyn // Improvement of periclase-carbon torcrete – mix slag resistance / Refractory and industrial ceramics, - vol. 53, - no. 5, - 2013, - pp. 326 – 329.

3. D. V. Kuznetsov, S. I. Milyaeva, A. G. Yudin, D. S. Muratov, M. A. Kostitsyn, S. E. Kondakov, E. A. Sopova, A. Yu. Godymchuk, and A. A. Gusev // Physical and Biological Properties of Silicon Nanopowders Obtained by the Chemicothermal Method / Nanotechnologies in Russia, - vol. 8, - no. 1–2, - 2013, - pp. 54–58.
4. И.Н. Бурмистров, Д.В. Кузнецов, А.Г. Юдин, Д.С. Муратов, С.И. Миляева, М.А. Костицын, М.В. Горшенков // Анализ влияния условий получения наноструктурных полититанатов калия на их морфологические характеристики / Новые огнеупоры, - № 11, - 2011 г. – стр. 28 – 32. *Англ.:* I.N. Burmistrov, D.V. Kuznetsov, A.G. Yudin, D.S. Muratov, S.I. Milyaeva, M.A. Kostitsyn, M.V. Gorshenkov // Analysis of the effect of preparation conditions for potassium polytitanates on their morphological properties / Refractories and industrial ceramics, - vol. 52, - no. 6, - 2012, - pp. 393 – 397.
5. Д.В. Кузнецов, А.В. Митрофанов, А.А. Зайцева, Д.В. Лысов, М.А. Костицын «Альтернативные методы исследования огнеупоров», Новые огнеупоры, изд. Фолиум, Москва – №4, 2010, стр. 7.
6. Д.В. Кузнецов, М.А. Костицын, А.А. Зайцева, В.П. Загорулько, А.В. Митрофанов «Разработка технологии улучшения эксплуатационных характеристик вибролитых огнеупорных изделий с использованием нанодисперсных материалов», Новые огнеупоры, изд. Фолиум, Москва, - №3, 2011, стр. 53.
7. Д.В. Кузнецов, М.А. Костицын, Ю.В. Конюхов, А.В. Митрофанов «Повышение эксплуатационных характеристик вибролитых огнеупоров с использованием кавитационных воздействий», Новые огнеупоры, Фолиум, Москва - №3, 2012, стр. 68
8. В.Г. Куталов, В.А. Перепелицын, О.Ю. Шешуков, В.С. Гуляков, А.С. Вусихин, Д.В. Кузнецов, М.А. Костицын «Повышение шлакоустойчивости периклазоуглеродистой торкрет-массы», Новые огнеупоры, Фолиум, Москва, - №3, 2012, стр. 68
9. Костицын М.А., Конюхов Ю.В., Юдин А.Г., Муратов Д.С., Кузнецов Д.В. // Восстановление и диссоциация кислородсодержащих соединений железа в аппарате вихревого слоя / Сборник материалов V международной научно-технической конференции "Современные методы и технологии создания и обработки материалов", - Минск, - 2010, с. 138 - 143.