

*Д-р техн. наук В. В. Примаченко,
Э. Л. Карякина, канд. техн. наук И. Г. Шулик,
канд. техн. наук Т. Г. Гальченко, Н. И. Гринева
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,
г. Харьков, Украина)*

Исследования микроструктуры в глиноземистых и глиноземхромовых суспензиях с добавками диспергаторов

Введение

В последние годы в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» разработана технология изготовления методом вибролитья обожженных фасонных изделий на основе корунда без добавки (марки К-98) [1—3] и с добавкой оксида хрома (марки КДХ-93) по ТУ У 26.2-00190503-320:2010 [4—8], ранее институтом не производимых и предназначенных для выполнения рабочего слоя футеровки реакторов производства технического углерода.

С целью установления таких важных технологических параметров, как время, в течение которого может быть использована свежеприготовленная масса для вибролитья изделий, определения прочности сырца изделий, которая должна быть достаточной для извлечения изделия из формы без деформации, в работе [10] изучено влияние влажности масс, количества добавки смеси диспергирующих глиноземов марок ADS-1 и ADW-1, количества тонкомолотой составляющей на образование структур в вибролитых крупнозернистых массах корундового состава. В результате этих исследований установлено, что первоначально в исследованных массах образуются коагуляционные структуры, которые сохраняются в течение 3—4 ч после приготовления масс. Эти коагуляционные структуры имеют невысокую прочность, в результате чего обеспечивают высокую растекаемость масс, сохраняющуюся на протяжении указанного времени (с момента приготовления массы), и в этот период массы являются тиксотропными. Через 3—4 ч после приготовления масс в них на базе коагуляционных структур начинают развиваться существенно более прочные структуры, основные положения механизма образования которых приведены в работе [9].

В настоящей работе изложены результаты электронномикроскопических исследований микроструктуры глиноземистых и глиноземхромоксидных суспензий из тонкодисперсных материалов, содержащих добавку диспергатора в виде смеси диспергирующих глиноземов марок ADS-1 и ADW-1 либо Castament FS-10 и Castament FW-10 в начальный период (т. е. сразу после затворения водой сухой смеси) и в зависимости от времени выдерживания в эксикаторе указанных суспензий в течение 0,5; 3; 6; 9; 12 и 24 ч.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований в качестве исходных сырьевых материалов использовали: табулярный глинозем марки Т-60/Т-64 фракции < 0,02 мм фирмы «Almatis GmbH» (Германия); дисперсный глинозем марки ГК-2 (по ГОСТ 30559—98) с преобладающим размером частиц ~ 4—10 мкм ~ 90 об. %; оксид хрома марки ОХМ-1 (по ГОСТ 2912—79 с изм. № 1—3) с преобладающим размером частиц ~ 4—8 мкм ~ 90 об. %, менее 4 мкм ~ 25—30 об. %; диспергирующие глиноземы марок ADS-1 и ADW-1 фирмы «Almatis GmbH» (Германия); диспергаторы Castament FS-10 и Castament FW-10 фирмы «BASF — The Chemical Company» (Германия).

Химический состав применяемых основных материалов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав основных сырьевых материалов

Наименование материала	Массовая доля, %						
	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Δm _{прк}
1. Табулярный глинозем марки Т-60/Т-64	99,43	Нет	0,36	0,02 MgO 0,02	0,03	0,03	0,11
2. Глинозем марки ГК-2	99,64	Нет	+K ₂ O 0,30	Не опр.	0,04	0,02	0,17
3. Оксид хрома марки ОХМ-1	0,12	99,0	+K ₂ O 0,08	0,06	Не опр.	0,11	0,21

Для проведения электронномикроскопических исследований процессов, протекающих в глиноземистых и глиноземхромоксидных суспензиях из тонкомолотых перешков табулярного глинозема марки Т-60/Т-64, глинозема марки ГК-2, оксида хрома (и без оксида хрома) и смеси диспергирующих добавок (и без этих добавок), были приготовлены сухие смеси 6 составов (табл. 2). В них тонкомолотые компоненты взяты в таких же соотношениях,

в каких они содержатся в крупнозернистой вибролитой массе, для которой в работе [10] изучена прочность структур.

Таблица 2

**Составы сухих тонкомолотых смесей
для приготовления глиноземистых и глиноземхромоксидных суспензий
для электронномикроскопических исследований**

№ смеси	Содержание в сухой смеси, %				
	Табулярный глинозем марки Т-60/Т-64 фр. < 0,02 мм	Глинозем марки ГК-2	Cr ₂ O ₃	Добавки диспергаторов (сверх 100 %)	
				Диспергирующие глиноземы марок ADS-1+ ADW-1 в соотношении 3:1	Добавка Castament FS-10 + Castament FW-10 в соотношении 3:1
1	+	++	—	—	—
2	+	++	14,3	—	—
3	+	++	—	1	—
4	+	++	—	—	0,2
5	+	++	14,3	1	—
6	+	++	14,3	—	0,2

Приготовление сухих глиноземистых смесей осуществляли путем смешения предварительно отдозированных тонкодисперсных слагающих компонентов: табулярного глинозема марки Т-60/Т-64, глинозема марки ГК-2 и смеси диспергирующих глиноземов марок ADS-1 и ADW-1. Глиноземхромоксидные сухие смеси готовили аналогично глиноземистым и из тех же слагающих тонкодисперсных компонентов, но в эти смеси дополнительно вводили добавку Cr₂O₃.

Используемые диспергирующие глиноземы марок ADS-1 и ADW-1, а также диспергаторы Castament FS-10 и Castament FW-10 в заданном соотношении смешивали в сухом виде и вводили в сухую глиноземистую и глиноземхромоксидную смесь сверх 100 %. Исследовали как сухую смесь, так и смесь, в которую непосредственно перед ее электронномикроскопическими исследованиями вводили 20 % (сверх 100 %) воды. Приготовленную суспензию из каждой смеси делили на семь равных порций и помещали в фарфоровые чашки. На одной порции выполняли электронномикроскопические исследования микроструктуры суспензии сразу же после приготовления суспензии. Шесть остальных порций вместе с чашками выдерживали в эксикаторе в течение 0,5; 3; 6; 9; 12; 24 ч, а затем через вышеуказанные промежутки времени выполняли электронномикроскопические исследования этих суспензий.

Изучение процессов структурообразования, протекающих в суспензиях, проводили на электронном микроскопе ЭМВ-100АК с использованием методов сухого препарирования, суспензий и электронной микродифракции.

Результаты и их обсуждение

До изучения процессов структурообразования, протекающих в глиноземистых и глиноземхромоксидных суспензиях, в зависимости от времени выдержки последних, выполнили электронномикроскопические исследования сухих тонкодисперсных смесей указанных составов. Микроструктура этих сухих смесей приведена на рис. 1—3.

Из рис. 1—3 видно, что в сухих тонкодисперсных смесях наблюдается агрегация частиц. Распределение частиц по размерам практически одинаково. В исследуемых смесях содержится большое количество сверхтонких частиц размером менее 0,2 мкм,

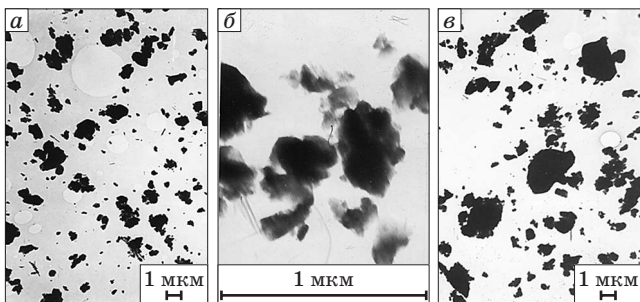


Рис. 1. Микроструктура сухих тонкомолотых смесей: глиноземистого состава 1 (а, б) и глинозем-хромоксидного состава 2 (в)

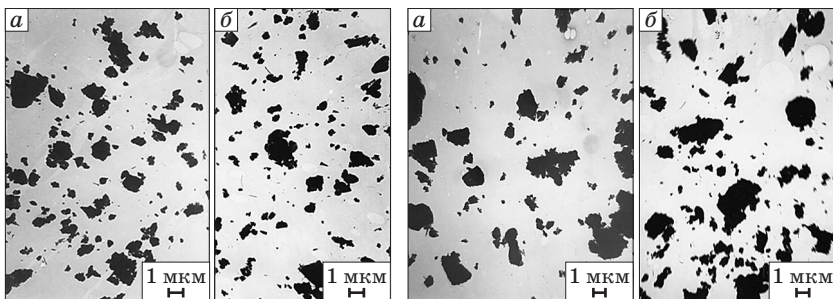


Рис. 2. Микроструктура глиноземистых сухих тонкомолотых смесей: 3 — с добавкой смеси диспергирующих глиноземов ADS-1 + ADW-1 (а); 4 — с добавкой смеси диспергаторов Castament FS-10 + Castament FW-10 (б)

Рис. 3. Микроструктура глиноземхромоксидных сухих тонкомолотых смесей: 5 — с добавкой смеси диспергирующих глиноземов марок ADS-1 + ADW-1 (а); 6 — с добавкой смеси диспергаторов Castament FS-10 + Castament FW-10 (б)

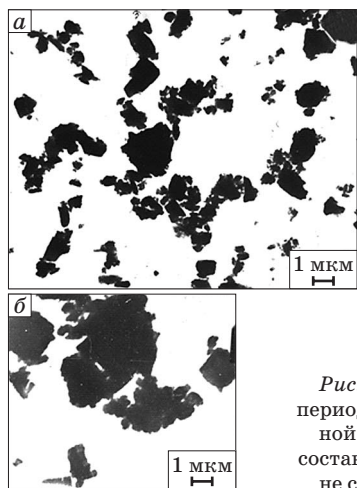
включая частицы менее 0,001 мкм. Эти частицы имеют высокую степень неупорядоченности структуры. Поверхность преобладающего количества сверхтонких частиц глинозема аморфизована. Это хорошо видно на примере смеси 1 (рис. 1, б). С аморфизацией поверхности частиц тесно связан рост концентрации поверхностных дефектов, возникающих вследствие невозможности нормальной компенсации валентных связей у атомов алюминия на поверхности частиц.

Как уже отмечалось выше, в каждую сухую тонкодисперсную смесь непосредственно перед ее электронномикроскопическими исследованиями вводили 20 % (сверх 100 %) воды.

Суспензии из смесей 1 и 2, не содержащих смеси диспергирующих добавок, имели консистенцию густой сметаны. В суспензии из смеси глиноземистого состава 1, не содержащей смеси диспергирующих добавок, на начальной стадии, т. е. сразу после затворения водой, наблюдается сильная агрегация (слипание) частиц, в основном «коллоидного» размера (рис 4, а). Суспензия из смеси глиноземхромоксидного состава 2, также не содержащая смеси диспергирующих добавок, морфологически подобна суспензии из смеси 1, в ней отмечается такая же агрегация частиц (рис 4, б).

В суспензиях из смесей, содержащих диспергирующие добавки ADS-1 + ADW-1 (суспензии 3, 5) или Castament FS-10 + Castament FW-10 (суспензии 4, 6), наблюдалось их быстрое разжижение.

Микроструктура свежеприготовленной суспензии из смесей 3—6 приведена на рис. 5, на котором видна высокая степень раз-



общенности частиц, причем более высокая — с добавкой диспергирующих глиноземов ADS-1 + ADW-1 (рис. 5, а и в) по сравнению с добавкой Castament FS-10 + Castament FW-10 (рис. 5, б и г).

На рис 6, на котором также приведена микроструктура свежеприготовленной суспензии из смеси глиноземистого состава 3,

Рис. 4. Микроструктура суспензий в начальный период (сразу после затворения сухой тонкодисперсной смеси водой) из смесей: 1 — глиноземистого состава (а); 2 — глиноземхромоксидного состава (б), не содержащих смеси диспергирующих добавок

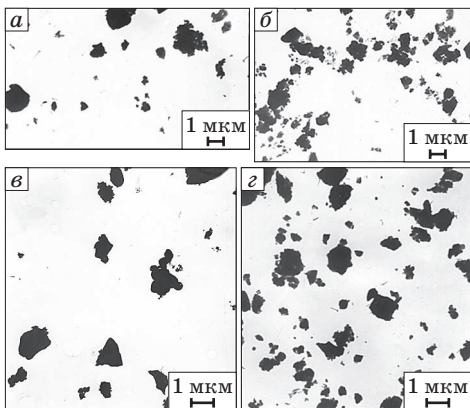


Рис. 5. Микроструктура суспензий в начальный период (сразу после затворения сухой смеси водой) из смесей, содержащих диспергирующие добавки глиноземистого состава: 3 — с добавкой смеси диспергирующих глиноземов ADS-1 + ADW-1 (а); 4 — с добавкой диспергаторов Castament FS-10 + Castament FW-10 (б); глиноземхромовокисидного состава 5 — с добавкой смеси диспергирующих глиноземов ADS-1 + ADW-1 (в); 6 — с добавкой диспергаторов Castament FS-10 + Castament FW-10 (г)

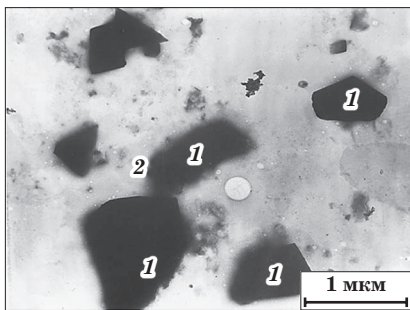


Рис. 6. Микроструктура суспензии из смеси глиноземистого состава 3 в первоначальный период (сразу после затворения сухой смеси водой): разобщенные частицы корунда (1) в суспензии, окруженные аморфной оболочкой (2)

но выполненном при существенно большем увеличении, видны аморфные (бесструктурные) полупрозрачные оболочки на разобщенных частицах корунда, образующиеся вследствие набухания органического (полимерного) вещества, содержащегося в диспергирующих глиноземах ADS-1 + ADW-1.

Электронномикроскопическими исследованиями микроструктуры суспензии из смеси 3 через 0,5 ч ее выдерживания выявлено утолщение оболочек на разобщенных частицах корунда (рис. 7).

Через 3 ч выдерживания суспензии из смеси 3 (рис. 8, а) в ней уже видна образовавшаяся коагуля-

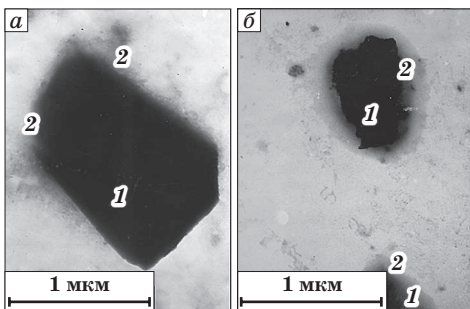


Рис. 7. Микроструктура суспензии из смеси глиноземистого состава 3 через 0,5 ч после затворения сухой смеси водой:

1 — разобщенные частицы корунда (а — размером 0,0015 мкм, б — размером 0,0007 мкм), окруженные аморфными оболочками (2)

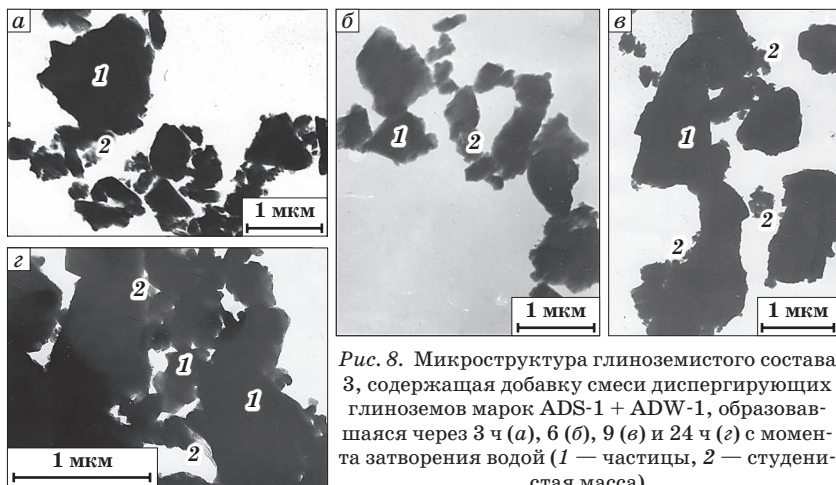


Рис. 8. Микроструктура глиноземистого состава 3, содержащая добавку смеси диспергирующих глиноземов марок ADS-1 + ADW-1, образованная через 3 ч (а), 6 (б), 9 (в) и 24 ч (г) с момента затворения водой (1 — частицы, 2 — студенистая масса)

ционная структура преимущественно через точечные контакты между частицами. Среди частиц также образовалась неплотная студенистая масса, вследствие продолжающегося поглощения органическим веществом воды, согласно [11], с конденсационной структурой. Через 6 ч плотность студенистой массы увеличивается, через 9 ч — еще больше увеличивается, а через 24 ч ее плотность остается практически такой же, как и через 9 ч, т. е. через 9 ч выдерживания суспензии в ней произошло значительное поглощение воды органическим веществом.

Проведенными электронномикроскопическими исследованиями установлено, что характер изменения структуры суспензии из смеси глиноземхромоксидного состава 5, т. е. дополнительно содержащей добавку Cr_2O_3 , аналогичен таковому для суспензии из смеси глиноземистого состава 3 (рис. 9).

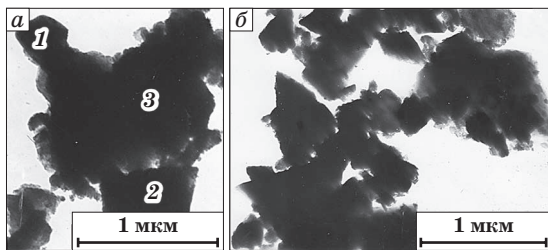


Рис. 9. Микроструктура суспензии глиноземхромоксидного состава 5, содержащая смесь диспергирующих глиноземов ADS-1 + ADW-1, через 6 ч (а) и 9 ч (б) с момента затворения водой (1 — частица оксида хрома размером 0,26 мкм, плотно контактирующая с частицей корунда; 2 — частица оксида хрома размером 0,5 мкм, соединенная контактными перешейками с частицей корунда; 3 — частица корунда)

Электронномикроскопические исследования суспензии из смеси глиноземистого состава 4, содержащей смесь диспергаторов Castament FS-10 + Castament FW-10, и суспензии из смеси глиноземхромового состава 6, содержащей смесь диспергаторов Castament FS-10 + Castament FW-10, показали, что характер изменения их микроструктур в зависимости от времени выдерживания в эксикаторе является также аналогичным вышеописанному для суспензий глиноземистого состава из смеси 3, содержащей смесь диспергирующих глинозёмов ADS-1 + ADW-1, и глиноземхромового состава 5, содержащей смесь диспергирующих глинозёмов ADS-1 + ADW-1. На рис. 10 приведена микроструктура суспензии из смеси 4 через 3; 6; 9 и 12 ч после затворения водой, на рис. 11 — микроструктура суспензии из смеси 6 через 0,5; 6; 9 и 12 ч после затворения водой.

Результаты выполненных электронномикроскопических исследований использованы при разработке оптимальных параметров технологического процесса изготовления нового вида огнеупорной продукции — обожженных фасонных изделий марок К-98 и КДХ-93 по ТУ У 26.2-00190503-320:2010, ранее институтом не производимых и предназначенных для выполнения рабочего

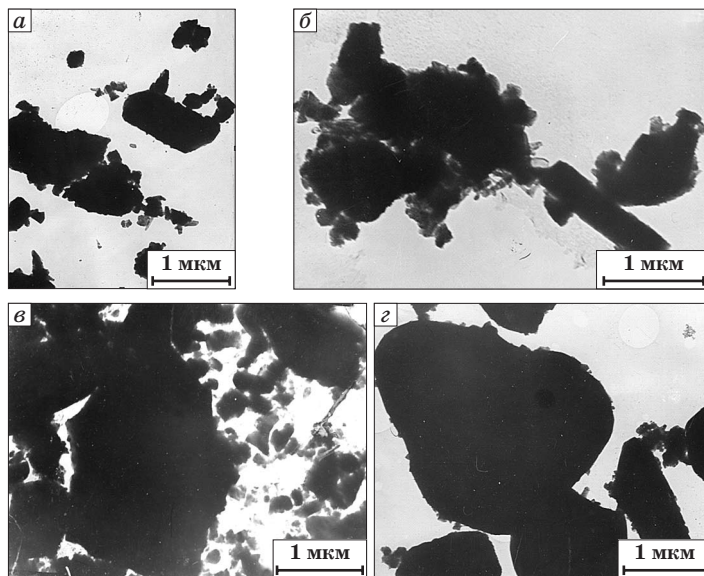


Рис. 10. Микроструктура суспензии глиноземистого состава 4, содержащая смесь диспергаторов марок Castament FS-10 + Castament FW-10, образовавшаяся через 3 (а), 6 (б), 9 (в) и 12 ч (г) с момента затворения водой

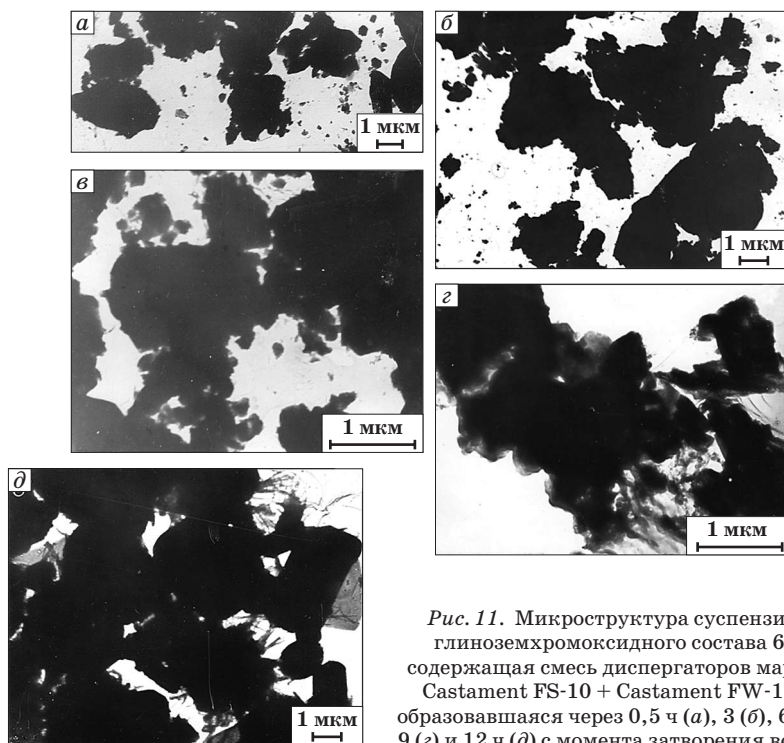


Рис. 11. Микроструктура суспензии глиноземхромоксидного состава 6, содержащая смесь диспергаторов марок Castament FS-10 + Castament FW-10, образовавшаяся через 0,5 ч (а), 3 (б), 6 (в), 9 (г) и 12 ч (д) с момента затворения водой

слоя футеровки реакторов производства технического углерода, а также нормативной документации, регламентирующей указанный технологический процесс.

Заключение

С применением метода электронной микроскопии изучены процессы структурообразования, которые протекают в глиноземистых и глиноземхромоксидных суспензиях, содержащих добавку смеси диспергирующих глиноземов марок ADS-1 + ADW-1 или диспергаторов марок Castament FS-10 + Castament FW-10. Показано, что в свежеприготовленных суспензиях наблюдается высокая степень разобщенности частиц, т. е. практически отсутствует их агрегация. На разобщенных частицах корунда в суспензиях формируются аморфные (бесструктурные) полупрозрачные оболочки, образующиеся вследствие набухания диспергирующей добавки Castament FS-10 + Castament FW-10 или органического

(полимерного) вещества, содержащегося в диспергирующих глиноземах ADS-1 + ADW-1. Исследованиями изменений, происходящих в этих суспензиях через 0,5 ч, 3, 6, 9, 12, 24 ч установлено, что характер изменения их микроструктур в зависимости от времени их выдерживания в эксикаторе аналогичен. Через 0,5 ч выдерживания суспензий в них на разобренных частицах корунда выявлено утолщение аморфных (бесструктурных) полупрозрачных оболочек. Через 3 ч выдерживания суспензий в них уже видна образовавшаяся коагуляционная структура преимущественно через точечные контакты между частицами, а также образовалась неплотная студенистая масса с конденсационной структурой, которая образовалась вследствие продолжающегося поглощения воды органическим (полимерным) веществом, т. е. одновременно с коагуляционной в суспензиях начинает развиваться конденсационная структура за счет набухания содержащегося в диспергирующих добавках органического (полимерного) вещества. Через 6 ч выдерживания суспензий плотность студенистой массы увеличивается, через 9 ч последняя еще больше уплотняется, а через 24 ч плотность студенистой массы остается практически такой же, как и через 9 ч, т. е. через 9 ч выдерживания суспензий в них произошло значительное поглощение воды органическим (полимерным) веществом. Примерно через 9 ч после приготовления глиноземистых и глиноземхромоксидных суспензий конденсационная структура в них практически полностью преобладает над коагуляционной структурой.

Установленный механизм структурообразования в глиноземистых и глиноземхромоксидных суспензиях использован при разработке оптимальных параметров технологического процесса изготовления обожженных вибролитых фасонных изделий на основе корунда без добавки и с добавкой оксида хрома, ранее институтом не производимых и предназначенных для выполнения рабочего слоя футеровки реакторов производства технического углерода, а также нормативной документации, регламентирующей указанный технологический процесс.

Библиографический список

1. Вибролитые особосложные корундовые огнеупоры для реактора производства технического углерода / [Устиченко В. А., Золотухина Л. Н., Ковалев А. Б., Гринева Н. И.] // 36. наук. праць ВАТ «УкрНДІВ ім. А. С. Бережного». — Х. : Каравела, 2006. — № 106. — С. 16—22.

2. Устиченко В. А. О службе вибролитых особосложных корундовых блоков в реакторе производства технического углерода / Устиченко В. А., Ковалев А. Б., Гринева Н. И. // Междунар. науч.-техн. конф. «Технология и применение ог-

неупоров и техн. керамики в пром-сти», 25—26 апр. 2007 г. : тез. докл. — Х. : Каравелла, 2007. — С. 9—10.

3. Результаты испытаний корундовых огнеупоров в реакторе производства технического углерода / [Устиченко В. А., Гринева Н. И., Карякина Э. Л., Комарова А. И.] // Междунар. науч.-техн. конф. «Технология и применение огнеупоров и техн. керамики в пром-сти», 3—4 апр. 2008 г. : тез. докл. — Х. : Каравелла, 2008. — С. 22—23.

4. Корундовые огнеупоры с добавкой оксида хрома для службы в реакторах производства техуглерода / [Примаченко В. В., Шулик И. Г., Гальченко Т. Г., Гринева Н. И.] // Междунар. науч.-техн. конф. «Технология и применение огнеупоров и техн. керамики в пром-сти», 28—29 апр. 2009 г. : тез. докл. — Х. : Каравелла, 2009. — С. 5—6.

5. Зависимость свойств корундовых огнеупоров для реакторов производства технического углерода от количества добавки оксида хрома / Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Шулик И. Г. [и др.] // Междунар. науч.-техн. конф. «Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», 20—23 сент. 2010 г. : тез. докл. — Х. : Каравелла, 2010. — С. 53—54.

6. Исследование влияния количества добавки Cr_2O_3 на свойства корундовых огнеупоров для футеровки реакторов производства техуглерода / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик [и др.] // 36. науч. праць ВАТ «УкрНДІВ ім. А. С. Бережного». — Х. : Каравела, 2010. — № 110. — С. 149—160.

7. Влияние вида и количества диспергирующих добавок на разжижение суспензии и растекаемость при вибрации крупнозернистых масс корундового состава с добавкой Cr_2O_3 / [Примаченко В. В., Шулик И. Г., Гальченко Т. Г., Гринева Н. И.] / Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов : тез. докл. II международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, 23—24 марта 2011 г. — Х. : НТУ «ХПИ», 2011. — С. 12—13.

8. Структурообразование в вибролитых зернистых массах корундового состава с добавкой Cr_2O_3 для футеровки реакторов производства технического углерода [Примаченко В. В., Шулик И. Г., Гальченко Т. Г., Гринева Н. И.] // Междунар. науч.-техн. конф. «Технология и применение огнеупоров и техн. керамики в пром-сти», 26—27 апр. 2011 г. : тез. докл. — Х. : Каравелла, 2011. — С. 4—5.

9. Механизм структурообразования в глиноземистых и глиноземхромоксидных суспензиях с диспергирующей добавкой в зависимости от времени выдержки / Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Шулик И. Г. [и др.] // Междунар. науч.-техн. конф. «Технология и применение огнеупоров и техн. керамики в пром-сти», 24—25 апр. 2012 г. : тез. докл. — Х. : ПАО «УКРНІО ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2012. — С. 4—6.

10. Примаченко В. В. Исследование влияния некоторых технологических факторов на образование структур в вибролитых крупнозернистых массах корундового состава с добавкой Cr_2O_3 / [В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, Т. Г. Гальченко, Н. И. Гринева] // 36. науч. праць ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — Х. : ПАТ «УКРНДІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2011. — № 111. — С. 3—15.

11. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии / Ю. Г. Фролов. — М. : Химия, 1982. — 309 с.

Рецензент к. т. н. Криворучко П. П.