

The Interpartial Interactions Intensity in Metal and Corrosion Products System Influence on the Parameters of Steel Surface Chemical Treatment Process

Boruk S.D., Vodyanka V.R.

Chernovtzi National University

It is displayed that steel etching solution of sulfosalicylic acids, carbamide derivatives and thiosemicarbazide insertion influences on interpartial interactions intensity in metal and corrosion products system. It is established that positive wedged pressure between metal surface and rust particles is produced by adsorption process. It allows to accelerate metal surface purification. The corrosion products particles aggregates destruction multiplies the contact area of working solution and increases their dissolution efficiency.

Key words: inhibitor, absorption ability, adsorption layer density, electrokinetic potential, sedimentation and aggregate stability.

Received September 12, 2009

УДК 666.762

Влияние газовой среды на структурно-фазовые превращения в системе огнеупор — Pb (PbO)

Бирюкова А.А.¹, Тихонова Т.А.¹, Боронина А.В.¹, Оспанов Н.А.²

¹ АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан

² ТОО «Корпорация Казахмыс», Балхаш (Казахстан)

Приведены результаты исследований влияния газовой среды на структурно-фазовые превращения, происходящие в системе огнеупор — Pb (PbO). Установлено, что независимо от среды обжига периклаз и магнезиальные силикаты не взаимодействуют с оксидом свинца. Шпинельные материалы разлагаются оксидом свинца с образованием новых свинецсодержащих соединений с участием полуторных оксидов и выделением оксида магния. Температурная область существования новообразованных алюминатов, ферритов и хроматов свинца различна.

Ключевые слова: огнеупор, периклаз, силикаты расплав, шлак.

Приведено результати досліджень впливу газового середовища на структурно-фазові перетворення, які відбуваються у системі вогнетрив — Pb (PbO). Встановлено, що незалежно від середовища випалювання периклаз та магнезійні силікати не взаємодіють з оксидом свинцю. Шпінельні матеріали розкладаються оксидом свинцю з утворенням нових свинецьвмісних сполук за участю полуторних оксидів та виділенням оксиду магнію. Температурна область існування новоутворених алюмінітів, феритів та хроматів свинцю різна.

Ключові слова: вогнетрив, периклаз, силікати, розплав, шлак.

Футеровка электропечи при переработке серебрястой пены электротермическим способом находится в постоянном контакте с агрессивным металлошлаковым расплавом, содержащим оксиды свинца и цинка, при одновременном

воздействии переменной среды, термических и механических напряжений.

Свинец вследствие легкоплавкости, подвижности и высокого удельного веса легко проникает в швы огнеупорной футеровки, заполняя

Фазовый состав продуктов обжига композиций с огнеупорным минералом и оксидом свинца

Наименование материала	T _{обжига} , °C	Установленные соединения, d·10 ⁻¹⁰ нм
Периклаз (MgO)	900–1000	MgO (2,43 ⁹⁰ ; 2,103 ¹⁰⁰ ; 1,49 ¹⁰⁰), PbO _ж (3,108 ¹⁰⁰ ; 2,95 ³¹ ; 2,74 ²⁸) — мало, PbO _к (3,108 ⁸⁰ ; 2,81 ⁵⁰ ; 1,98 ¹⁴ ; 1,67; 1,54) — много
Mg ₂ SiO ₄	900	M ₂ S (5,09 ¹⁵ ; 3,88 ⁷⁰ ; 2,45 ¹⁰⁰), PbO _ж (3,10 ¹⁰⁰ ; 2,95 ⁹⁰), PbO _к (3,10 ⁸⁰ ; 2,79 ⁵⁰ ; 1,86 ¹⁴ ; 1,63 ¹³)
	1000	PbO (3,11 ¹⁰⁰ ; 3,07 ¹⁰⁰), M ₂ S (5,10 ⁴⁰ ; 3,87 ⁴⁵ ; 2,76 ⁹⁸)
CaMgSiO ₄	1000	PbO (3,10 ⁸⁰ ; 3,06 ⁶⁰), CMS (3,62 ¹⁵ ; 3,16 ⁺ ; 2,68 ³⁵)
	1400	PbO (3,06 ⁴), CMS (3,62 ⁵⁰ ; 2,65 ¹⁰⁰ ; 1,81 ⁵⁰ ; 1,59 ²⁵)
Ca ₂ SiO ₄	1000	PbO (3,06 ¹⁰⁰), C ₂ S (2,75 ⁴⁰ ; 2,61 ¹⁰ ; 2,28 ⁴)
	1400	PbO (3,04 ⁴), C ₂ S (2,73 ¹⁰⁰ ; 2,61 ²⁰ ; 2,28 ¹⁰)
Корунд (α-Al ₂ O ₃)	900	Al ₂ O ₃ (3,43 ³⁰ ; 2,54 ⁶⁰ ; 2,08 ⁹⁰ ; 1,59 ¹⁰⁰ ; 1,40 ⁶⁰ ; 1,36 ⁷⁰), PbO _к (3,08 ⁸⁰ ; 2,81 ⁵⁰ ; 1,87 ¹⁴), PbO _ж (3,08 ¹⁰⁰ ; 2,93 ³¹ ; 2,37 ²⁰)
	1100	Al ₂ O ₃ (3,47 ³⁰ ; 2,64 ⁶⁰ ; 2,08 ⁹⁰ ; 1,60 ¹⁰⁰), PbO·6 Al ₂ O ₃ (4,68; 4,39; 3,24; 2,63; 2,48; 2,28; 2,11), PbO (3,06 ¹⁰⁰ ; 2,92 ³¹ ; 2,37 ²⁰),
	1400	Al ₂ O ₃ (3,43 ³⁰ ; 2,54 ⁶⁰ ; 2,08 ⁹⁰ ; 1,73; 1,59 ¹⁰⁰ ; 1,40 ⁶⁰ ; 1,39 ⁷⁰), PbO·6 Al ₂ O ₃ (4,40; 2,30), β-Al ₂ O ₃ (5,64; 2,79 ⁷ ; 2,68; 2,25; 2,14; 2,04), PbO (3,35; 3,08) — следы
MgAl ₂ O ₄	900	MgAl ₂ O ₄ (4,66 ³⁰ ; 2,85 ⁶⁰ ; 2,43 ⁹⁰ ; 1,43 ¹⁰⁰), PbO _ж (3,07 ¹⁰⁰ ; 2,93 ³¹ ; 2,37 ²⁰), PbO _к (3,11 ⁸⁰ ; 2,79 ⁵⁰ ; 1,87 ¹⁴)
MgFe ₂ O ₄	1000	MgFe ₂ O ₄ (4,82 ⁵ ; 2,94 ⁵⁰ ; 2,52 ¹⁰⁰ ; 2,103 ⁷⁰ ; 1,61 ⁸⁰ ; 1,48 ¹⁰⁰), PbFe ₂ O ₉ (2,94 ⁴⁰ ; 2,75 ¹⁰⁰ ; 2,62 ⁹⁰)
MgCr ₂ O ₄	900	MgCr ₂ O ₄ (4,85 ⁰ ; 2,49 ¹⁰⁰ ; 2,07 ⁷⁰ ; 1,46 ⁹⁰), Pb ₂ Cr ₂ O ₅ (3,07 ¹⁰⁰ ; 2,93 ³⁰ ; 2,37 ²⁰)
Природный хромшпинелид	1000	Хромшпинелид (4,74 ²⁰ ; 2,93 ²⁰ ; 2,49 ¹⁰⁰ ; 2,07 ⁵⁰ ; 1,59 ⁶⁰ ; 1,47 ⁷⁰), хроматы свинца (6,33; 4,44 ⁴⁰ ; 3,78 ¹⁰ ; 3,39; 3,35; 3,13), MgO (2,43; 2,103)

ет поры изделий, увеличивая тем самым поверхность контакта огнеупоров с агрессивной средой, что способствует их интенсивному разрушению. Восстановительная среда в печи при плавке серебристой пены может оказывать существенное влияние на стойкость футеровки. Поэтому исследование влияния газовой среды на структурно-фазовые превращения, происходящие в системе огнеупор — Pb (PbO) с целью создания огнеупорных материалов с заданными свойствами, является важной задачей.

Для проведения экспериментов были использованы синтезированные из чистых оксидов модельные огнеупорные композиции монофазного состава (корунд — Al₂O₃, шпинели — MgAl₂O₄, MgCr₂O₄, MgFe₂O₄, силикаты — Mg₂SiO₄, CaMgSiO₄, Ca₂SiO₄), природный хромшпинелид и химически чистый оксид свинца в форме массикота. Образцы, изготовленные из тонкомолотых смесей огнеупорного материала и оксида свинца, обжигали в электропечи в воздушной и восстановительной средах в интервале температур 400–1500 °C. Восстановительную среду создавали путем обжига композиций в коксовой засыпке.

Структурно-фазовые преобразования в системе огнеупор — Pb (PbO) изучены с помощью рентгеноструктурного и микроскопического методов анализа продуктов обжига при заданной температуре, объемные изменения, происходящие при термообработке образцов, — с использованием высокотемпературного микроскопа.

При термообработке композиций, содержащих огнеупор и оксид свинца, наблюдались

структурно-фазовые изменения, связанные с полиморфным превращением оксида свинца или образованием новых низкотемпературных соединений вследствие разложения огнеупорного материала (таблица).

В процессе обжига композиции из смеси периклаза и оксида свинца в воздушной среде наблюдались изменения их окраски. При температуре 500 °C первоначальная светло-желтая окраска образцов становилась неоднородной: красноватым становился оксид свинца, белым оставался периклаз. При повышении температуры обжига вплоть до 900 °C окраска композиции постепенно изменялась от красноватой до бледно-желтой. При температурах выше 1000 °C образцы вновь становились пятнистыми, состоящими из желтых и красных участков.

Согласно результатам рентгенофазового анализа (см. таблицу), продукты обжига состояли из периклаза, красной и желтой разновидностей оксида свинца. Образование новых соединений с участием огнеупорного материала не отмечено. Появление расплава свинца в образце в интервале 700–1000 °C почти не сказалось на его объеме (рис.1, кривая 1). Вероятно, образовавшийся расплав оксида свинца адсорбировался на поверхности пористых зерен периклазового компонента, что препятствовало быстрой миграции жидкой фазы из образца (рис.1, кривая 1). Однако при дальнейшем повышении температуры обжига композиции наблюдалась интенсивная возгонка свинца, вследствие чего происходило уменьшение объема

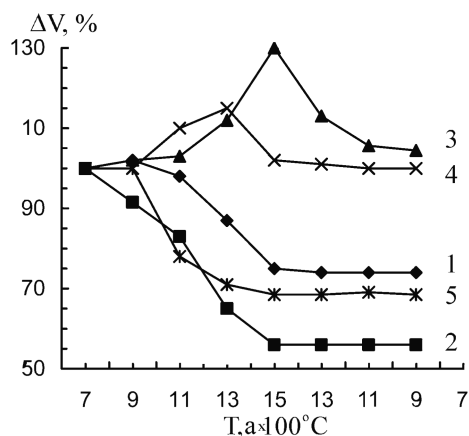


Рис.1. Изменение объема образцов при обжиге и охлаждении в высокотемпературном микроскопе композиций из PbO и оксидов: 1 – MgO; 2 – Ca₂SiO₄; 3 – Al₂O₃; 4 – MgAl₂O₄; 5 – MgCr₂O₄.

массы. Объем массы композиции при термообработке при 1500 °С составил 75 % от первоначального.

Возгонка оксида свинца происходила интенсивно с поверхности образца и более медленно из глубинных участков. Поэтому параметр кристаллической решетки периклаза в продуктах обжига композиции, состоящей из периклаза и оксида свинца, незначительно уменьшался ($4,207 \cdot 10^{-10}$ нм) и вновь повышался при возгонке свинца до $4,213 \cdot 10^{-10}$ нм.

После охлаждения образцы становились плотными со светлой окраской. Фазовый состав

продуктов обжига был представлен периклазом и оксидом свинца, в незначительном количестве возможно присутствие и окисленной формы свинца в виде Pb₂O₃ (таблица, рис.2). Оксид свинца активно реагирует на присутствие восстановителя. Например, образцы, обожженные при 700 °С в восстановительной среде, приобрели серую окраску вследствие выделения королек металла, других новообразований не наблюдалось (рис.2, кривая 2).

Синтетический форстерит не взаимодействует с оксидом свинца. В композициях, обожженных при 900 °С и выше, отмечено только присутствие исходных фаз: форстерита и оксида свинца (таблица, рис.3). Оптические свойства форстерита при термообработке композиций в интервале 500–1000 °С не изменились. Характер объемных изменений образцов из смеси форстерита и оксида свинца примерно такой же, как и с периклазом: постепенное уменьшение объема без резких перегибов, свойственных появлению новых легкоплавких фаз, однако в смесях с форстеритом объем начинает изменяться при более низкой температуре (рис.1, кривая 2). Это может быть вызвано различными причинами: наличием незначительного содержания примесей свободного кремнезема, большей плотностью кристаллов (по сравнению с кристаллами периклаза) или частичным растворением форстерита в расплаве свинца. Термообработка композиций из форстерита и оксида

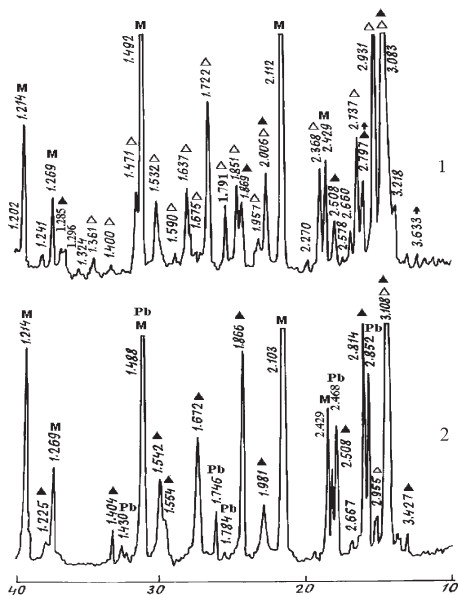


Рис.2. Дифрактограммы продуктов обжига композиции (70 % периклаз + 30 % PbO) при 900 °С в воздушной (1) и восстановительной (2) средах. Обозначения: М – периклаз; Δ (черный) – PbO (красный); Δ (желтый) – Pb₂O₃; Pb – свинец.

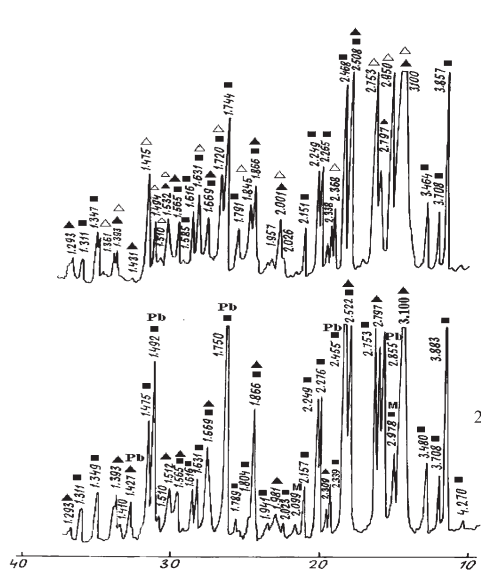


Рис.3. Дифрактограммы продуктов обжига композиции (70 % Mg₂SiO₄ + 30 % PbO) при 900 °С в воздушной (1) и восстановительной (2) средах. Обозначения: черный квадрат – Mg₂SiO₄; М – периклаз; Δ (черный) – PbO (красный); Δ (желтый) – PbO (красный); Pb – свинец.

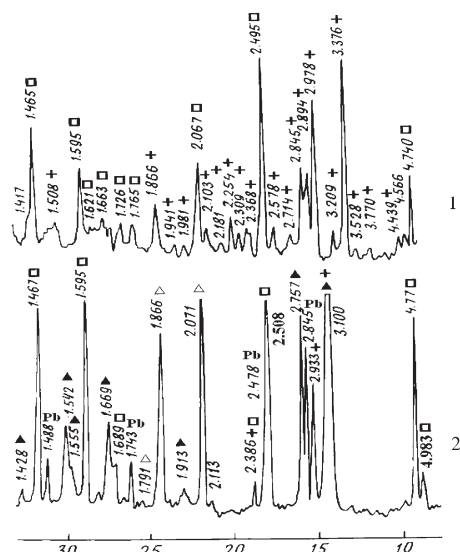


Рис.4. Дифрактограммы продуктов обжига композиции (70 % хромшпинелид + 30 % PbO) при 900 °С в воздушной (1) и восстановительной (2) средах. Обозначения: Pb – металлический свинец; Δ (черный) – PbO (красный); Δ – PbO (желтый); + – хроматы свинца.

свинца в восстановительной среде не изменяет закономерность формирования фазового состава продуктов обжига (рис.3, кривая 2). Однако, кроме указанных выше фаз, появлялся и металлический свинец ($d = 2,855; 2,455; 1,75; 1,49; 1,42$).

Расплавы свинца очень слабо или вообще не реагируют на монтчеллит и двухкальциевый силикат, так как в продуктах обжига при 1000–1400 °С композиций, содержащих монтчеллит или двухкальциевый силикат и оксид свинца, четко проявляются линии, характерные только для исходных веществ (см. таблицу).

В продуктах обжига (до 900 °С) композиции – корунд + PbO рентгенографически установлено присутствие $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, желтой и красной разновидностей форм PbO (см. таблицу). При 900–1000 °С отмечено образование соединения $\text{PbO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ($d = 4,04; 3,08; 2,54; 2,51; 2,38; 1,70; 1,55$). Это соединение представлено мелкодисперсными анизотропными прозрачными кристаллами с показателями светопреломления $N_o = 1,904$, $N_e = 1,885$. При термообработке композиции корунд + PbO выше температуры 1000 °С наблюдается плавление образца и разложение $\text{PbO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ с образованием соединений с меньшим содержанием оксида свинца. Линии (4,40; 3,68; 3,26; 2,75; 2,48; 2,29; 2,006), появившиеся на дифрактограмме продуктов обжига при 1100 °С, могут быть отнесены к соединению $\text{PbO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Под микроскопом эта фаза представлена анизотропными кристаллами с показателем светопреломления $N > 2,12$. Имеются сведения, что $\text{PbO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ имеет структуру

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, поэтому эти соединения сходны и по рентгенографическим характеристикам [1]. Однако имеющиеся между ними отличия в абсолютной величине интенсивности линий позволяют считать, что при разложении $\text{PbO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, образуется еще соединение типа $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащее в своем составе некоторое количество PbO. Присутствие группы линий (5,64; 2,797; 2,68; 2,25; 2,14; 2,04 и др.) на дифрактограмме продуктов обжига при 1400 °С композиции корунд + PbO говорит о том, что в пробах находится уже не $\text{PbO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, а $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. таблицу). Показатели светопреломления его кристаллов ($N_o = 1,686$, $N_e = 1,65$) соответствуют данным [2].

Процесс образования глинозема сопровождается ростом объема образца (рис.1, кривая 3). При повышенных температурах оксид свинца возгоняется из образцов и конечной стадией превращения является образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Иначе происходят процессы минералообразования в композициях, состоящих из магнезиальных шпинелей и оксида свинца.

Если полторные оксиды входят в состав шпинельных соединений, то взаимодействие их с оксидом свинца несколько затрудняется.

При термообработке композиций из смеси MgAl_2O_4 и PbO при температуре 900 °С в воздушной восстановительной среде, на подставку вытекает жидкая фаза, соответствующая PbO или Pb, при этом усадки образцов не наблюдалось. Фазовый состав продуктов обжига представлен шпинелью, желтой и красной формой оксида свинца и некоторым количеством периклаза (см. таблицу). В интервале 900–1300 °С наблюдалось увеличение объема образца (рис.1, кривая 4), что указывало на разложение шпинели с образованием, по всей вероятности, алюминатов свинца и оксида магния.

Микроскопический анализ показал наличие на поверхности зерен продуктов обжига коллоидных образований, являющихся, очевидно, признаком адсорбции катионов свинца шпинелью и доказывающих начальное взаимодействие контактирующих компонентов, которое не успело проявиться в полной мере вследствие быстрой миграции жидкой фазы из образца на подставку. Параметр кристаллической решетки шпинели в продукте обжига незначительно понижался (8,074), по сравнению с параметром исходного продукта (8,083).

В композициях, содержащих магнезиоферрит и оксид свинца, было установлено присутствие шпинели с повышенным значением параметра кристаллической решетки (8,374), на дифрактограммах в отдельных пробах отмечены слабые линии (3,43; 2,89; 2,76; 2,62; 2,23; 1,95), ко-

торые можно отнести к железистосвинцовым соединениям, появившимся в результате разложения магнезиоферрита. Подтверждением данного факта может служить присутствие на дифрактограмме продуктов обжига линий (2,42; 2,103; 1,484), соответствующих свободному оксиду магния.

Магнезиохромит легко взаимодействует с PbO. Резкие изменения объема образца наблюдались при термообработке композиций в интервале 900–1100 °С (рис.1, кривая 5). Понижение объема связано с миграцией новообразованных легкоплавких хроматов свинца и уплотнением структуры образца.

Рентгеноструктурный анализ показал, что при взаимодействии хромистой шпинели с PbO образуются хроматы свинца (см. таблицу). Процесс протекает и в смесях оксида свинца с природным хромшпинелидом или с периклазохромитовым огнеупором (рис.4). Образующиеся хроматы свинца отличались под микроскопом красной или желтовато-красной окраской кристаллов.

Наибольшее количество хроматов образовывалось при 1000 °С, выше этой температуры они разлагались, и оксид хрома снова входил в состав шпинелей.

Восстановительная среда обжига не изменяет закономерности процессов минералообразования в системе шпинель-PbO. В восстановительных условиях также отмечены реакции взаимодействия всех вышеперечисленных шпинельных материалов с оксидом свинца, однако легко появлялся и металлический свинец (рис.4, кривая 2).

Природные и сложные хромшпинелиды, входящие в состав магнезиальных огнеупоров, подвергаются разрушению еще в большей сте-

пени. Это подтверждается экспериментальными данными.

На дифрактограммах продуктов обжига смеси периклазо-шпинелидного огнеупора и оксида свинца, выявлены линии (6,33; 4,44; 3,78; 3,39; 3,23; 3,13), принадлежащие хроматам свинца.

Таким образом, исследование влияния газовой среды на структурно-фазовые превращения, происходящие в системе огнеупор — Pb (PbO), показало, что независимо от среды обжига до 900 °С периклаз и магнезиальные силикаты не взаимодействуют с оксидом свинца.

Корунд взаимодействует с оксидом свинца с образованием алюминатов свинца с различным соотношением оксидов алюминия и свинца в зависимости от соотношения исходных компонентов и температуры термообработки композиций.

Шпинельные материалы разлагаются оксидом свинца с образованием новых свинецсодержащих соединений с участием полуторных оксидов и выделением оксида магния. Температурная область существования новообразованных алюминатов, ферритов и хроматов свинца различна.

Список литературы

1. Chast A.B., Wolten G.M. Aluminium and gallium analogs of magnetoplumbite // J. Amer. Ceram. Soc. — 1965. — Vol. 48, № 5.
2. Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. — М.: Мир, 1967. — 526 с.

Поступила в редакцию 28.09.09

The Influence Gas Environment on Structural and Phase Transformations in Refractory Brick System — Pb (PbO)

Birjukova A.A.¹, Tikhonova T.A.¹, Boronina A.V.¹, Ospanov N.A.²

¹ JSC «Center of the Sciences of the Earth, Metallurgy and Ores Benefication», Almaty, Kazakhstan

² TSC «Kazahmys Corporation», Balhash, Kazakhstan

The results of investigations of gas medium influence on structural - phase transformations in system refractory brick — Pb (PbO) are conducted. It is established that independently from baking medium periclase and magnesia silicates do not react lead oxide. Spinel materials are decomposed by lead oxide with new lead-containing compounds formation with sesquialteral oxides participation and magnesium oxide extraction. Temperature existence area of neogenic aluminates, ferrites and lead chromates is variant.

Key words: refractory brick, periclase, silicates, melt, slag.

Received September 28, 2009