

Д. Г.-М. Н. В. А. Перепелицын<sup>1</sup> (✉), Л. В. Остряков<sup>2</sup>, М. Н. Дунаева<sup>2</sup>,  
А. Ю. Колобов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,  
г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> ОАО «Первоуральский динасовый завод»,  
г. Первоуральск, Россия

УДК 666.974.2:620.181].017:620.178.16

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БЕТОНОВ СИСТЕМЫ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$ ПРИ ИСПЫТАНИИ НА ШЛАКОУСТОЙЧИВОСТЬ

Приведены результаты детального минералого-петрографического исследования фазово-структурных превращений корунда, карбида кремния и графита в образцах разных зон бетонного тигля при испытании в экстремальных условиях (1600 °С, 10 ч, переменная окислительно-восстановительная газовая среда). Установлена относительная шлакоустойчивость главных минералов бетона, снижающаяся в ряду: графит, карбид кремния, корунд, муллит, стеклофаза.

**Ключевые слова:** фазово-структурные превращения, углеродсодержащие корундокарбидкремниевые (ККУ) бетоны, структурно-генетический анализ (СГА).

Главными видами разрушения огнеупоров в пирометаллургических агрегатах являются химическая коррозия агрессивными флюидами (шлаковые, металлические, солевые расплавы, газообразные реагенты:  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O}$  и др.) и физический износ — термическое скалывание вследствие термоциклирования в процессе службы [1]. Ориентировочная статистическая оценка показала, что на долю химической коррозии приходится не менее 70 % случаев выхода из строя футеровок, в то время как термический износ составляет 20–25 %; на практике часто эти типы износа сочетаются. С учетом данных преобладающих видов и механизмов износа осуществляется разработка новых, более износоустойчивых композиционных огнеупорных материалов и изделий для экстремальных условий службы в пирометаллургических агрегатах. При этом каждому исследователю-технологу необходимо определять расплавоустойчивость новых материалов статическим или динамическим методом. Эти два метода далеко не полностью моделируют реальные процессы химической коррозии футеровки в промышленных печах, однако позволяют получить весьма полезную информацию о физико-химическом механизме коррозии (ти-

гельный статический способ) или о кинетике растворения (динамический способ вращения огнеупорного образца в расплавленных реагентах). Испытание статическим методом позволяет установить важнейшие геометрические параметры капиллярной пропитки расплавом (глубину, площадь в вертикальном осевом разрезе) и объем коррозионного растворения испытуемого образца. Следует отметить, что в результате детального макро- и микроисследования огнеупорных образцов на расплавоустойчивость в статических условиях могут быть получены фундаментальные сведения не только об относительной коррозионной устойчивости огнеупора в целом (макрохарактеристика), но и об относительной скорости растворения (или изменения) всех минеральных составляющих композиционного огнеупорного материала. Получаемая информация является научной основой для разработки новой высокоэффективной огнеупорной продукции путем корректировки минерального (фазового) состава и оптимизации микроструктуры.

В Инженерном центре ОАО «Динур» выполняются научно-исследовательские работы и работы по улучшению качества, совершенствованию технологий и разработке широкого спектра новых, более эффективных износоустойчивых огнеупоров для футеровки тепловых агрегатов черной и цветной металлургии. Объектами данного исследования были новые многофункциональные низкоцементные высокоогнеупорные бетоны на основе неравновесной композиции корунд – карбид кремния – графит с перемен-



В. А. Перепелицын  
E-mail: pva-votio@bk.ru

ным соотношением компонентов. Цель работы — поиск направлений повышения износостойчивости футеровки доменного производства. В настоящей статье приведены результаты изучения фазово-структурных превращений опытных образцов углеродсодержащих корундокарбидкремниевых (ККУ) бетонов в сравнении с серийной продукцией близкого вещественного состава, но иной микроструктуры. Актуальность данной работы обусловлена следующими факторами. Согласно современной концепции дифференцированной кладки в каждой функциональной зоне теплового агрегата необходимо значительное расширение ассортимента применяемых огнеупоров, в том числе ККУ-состава, для доменного производства.

В последние два десятилетия в мировой и отечественной практике значительно расширился ассортимент наиболее стойких оксидоуглеродистых огнеупоров для доменного и сталеплавильного производства. При этом своего рода «огнеупорной классикой» стало традиционным использование в сталеплавильных и сталеразливочных агрегатах материалов системы  $MgO-Al_2O_3-C$ , а для транспортировки чугуна и доменного шлака — огнеупорных изделий и масс системы  $Al_2O_3-SiC-C$  (изделия для чугуновозных ковшей миксерного типа, желобные, леточные массы, элементы футеровки доменной печи и др.). Технологии производства и службе огнеупоров системы  $Al_2O_3-SiC-C$  посвящены многочисленные публикации отечественных и зарубежных авторов [2–15], однако физико-химическая природа коррозионного износа безобжиговых композиционных ККУ-изделий и масс изучена недостаточно. Физико-химические и термомеханические свойства материалов неравновесной системы  $Al_2O_3-SiC-C$  при различных температуре и парциальном давлении кислорода находятся в сложной функциональной зависимости от реального минерального (фазового) и гранулометрического составов каждого компонента смеси, их количественного соотношения, дисперсности матрицы, размера, формы, количества заполнителя и ряда других технологических параметров производства или условий службы в тепловых агрегатах.

Главными компонентами ККУ-огнеупоров являются корунд и карбид кремния (в сумме до 80 %\*), которые могут быть представлены различными веществами (минералами, соединениями). Например, применяемый  $Al_2O_3$  имеет широкий интервал показателей функциональных свойств в зависимости от генезиса, фазового состава легирующих добавок и микроструктуры. Наилучшие свойства имеют спеченный высокоплотный табулярный гли-

нозем (корунд) и белый электрокорунд, содержащие более 99,0 %  $Al_2O_3$ , а также серия легированных корундов (титанистый, хромистый, комплексно-легированный, нормальный и др.), технический глинозем и специальные марки глинозема (диспергирующий, реактивный, связующий и др.). Существенно уступают им по качеству спеченные маложелезистые бокситовые шамоты марок Rota HD и особенно MiD D китайского производства, содержащие не менее 88 и 86 %  $Al_2O_3$  соответственно. Менее изучены служебные свойства карбида кремния, имеющего две кристаллические модификации  $\alpha$ - и  $\beta$ -SiC. Последняя представлена семью главными структурно-кристаллохимическими разновидностями — политипами. Известно, что степень окисления  $\beta$ -SiC в атмосфере смеси кислорода и водяного пара в интервале 1000–1400 °C значительно ниже скорости окисления  $\beta$ -SiC [16]. Влияние физико-химических свойств политипов  $\alpha$ -SiC на свойства огнеупоров не исследовано.

Перечень твердых и жидких углеродистых сырьевых материалов весьма обширен. Лучшее качество среди них имеет маложелезистый чешуйчатый графит природного и искусственного происхождения. Скрытокристаллический природный графит уступает крупнокристаллическому по качеству. Наряду с графитом в ККУ-огнеупорах используют технический углерод, стеклоглерод, углеродное волокно, термоантрацит, пек, кокс и др. [9]. Всего в настоящее время кроме указанных выше главных трех компонентов для производства ККУ-огнеупоров можно применять еще дополнительно более 30 функциональных, легирующих и модифицирующих добавок (антиоксидантов, связующих, армирующих и спекающих, пластификаторов и др.) различных вещественного и гранулометрического составов.

В настоящей статье описаны главные особенности взаимодействия со шлаком ККУ-бетонов из шихты, состоящей из следующих материалов: плавленного корунда, бокситового шамота, технического глинозема, карбида кремния ( $\alpha$ -SiC), высокоглиноземистого цемента, графита, пека, порошка алюминия и кристаллического кремния. Для поиска оптимального состава варьировались соотношение компонентов и их зерновой состав. Для определения относительной шлакоустойчивости статическим методом в качестве корродиента использовали доменный шлак следующего химического состава, %: CaO 34,5,  $SiO_2$  27,8, MgO 13,0, FeO 0,56,  $TiO_2$  9,56,  $V_2O_5$  0,18, S 0,59. Основность шлака 1,21–1,24.

Тигли изготавливали из многокомпонентных бетонов с использованием высокоглиноземистого цемента, предварительно сформованных на вибростоле и высушенных при 110 °C. Тигли имели отверстия цилиндрической формы диаметром 30 и высотой 50 мм. Шлакоустойчивость

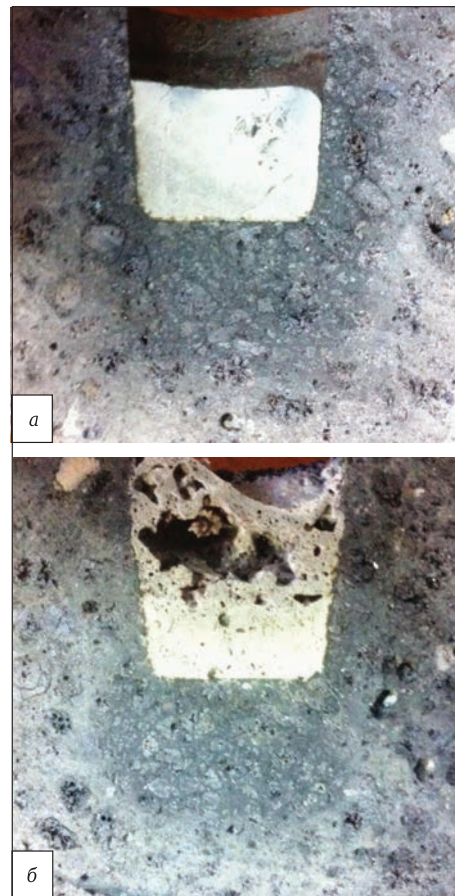
\* Здесь и далее указаны мас. % (кроме табл. 1).

определяли путем достаточно длительной термообработки при максимальной температуре 1390 °С (в течение 72 ч) и 1600 °С (в течение 10 ч) в окислительной среде.

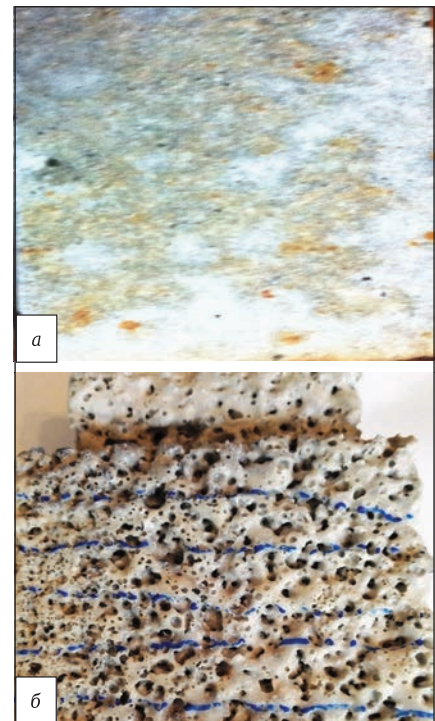
На рис. 1 показан типичный вертикальный разрез тигля после испытаний на устойчивость к доменному шлаку при 1400 °С. В плоскости разреза образцов визуально заметно отсутствие видимой пропитки и коррозии шлаком. Отличие заключается в том, что вследствие выделения летучих ( $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) в образце стандартного состава произошло вспучивание шлака с формированием пористой пемзовидной макроструктуры (рис. 1, б). Поверхность образцов покрыта тонкой (0,1–0,2 мм) остеклованной пленкой глазури белого цвета. Заметного окисления (выгорания) графита и скоксованного пека микроскопией не установлено.

После высокотемпературного испытания (1600 °С) внешний вид, макро- и микроструктура образцов существенно изменились (рис. 2). На внешней поверхности всех образцов образовалась светлоокрашенная макропористая глазурованная корочка толщиной 3–5 мм (см. рис. 2, б), что обусловлено практически полным окислением карбида кремния по реакции  $SiC + 2O_2 = SiO_2 + CO_2$ , взаимодействием  $SiO_2$  с матричным корундом и формированием высокоглиноземистой эвтектики в системе  $Al_2O_3-SiO_2$  [17]. Температура этой (низкотемпературной) эвтектики 1585 °С. В вертикальном разрезе образцов визуально (по окраске и строению) и под микроскопом в отраженном свете выделены: поверхностная белая пористая корочка, светло-серая наружная (обезуглероженная) зона, черная наименее измененная внутренняя зона, переходная зона (частичной капиллярной пропитки шлаковым расплавом), реакционная зона, контактирующая с остаточным шлаковым расплавом. Характерной особенностью всех образцов является малая толщина реакционной зоны (2–6 мм в зависимости от состава бетона).

На рис. 3 показана идеализированная схема разреза зонального ККУ-образца после испытания на устойчивость к шлаку при 1600 °С. В тигле во всех образцах сохранился остаточный шлак, количество которого колеблется в широких пределах: от 15–18 до 60 % от первоначального объема. Для определения минерального состава, микроструктуры и фазовых превращений в огнеупорном бетоне были изготовлены аншлифы из каждой зоны тиглей. Минеральный состав зон в образцах после высокотемпературных испытаний (1600 °С) приведен в табл. 1. Минеральный состав зон, особенно внутренних (переходной и реакционной), довольно сложный, что обусловлено поликомпонентностью вещественного состава исходного бетона и корродиента в виде доменного титаносодержащего шлака, пред-

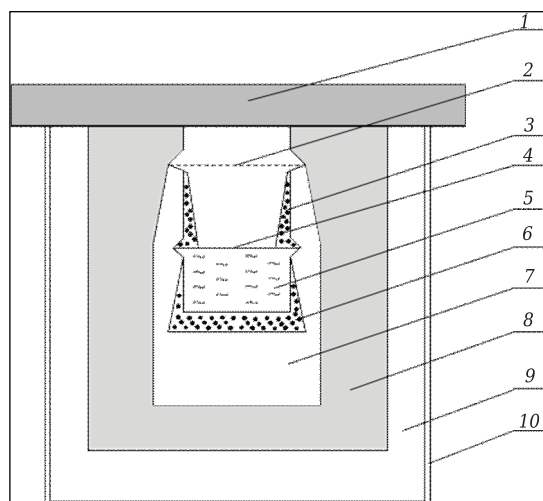


**Рис. 1.** Макростроение тиглей после испытаний на шлакоустойчивость (1390 °С, 72 ч, окислительная атмосфера, разрез по вертикали): а — опытный состав; б — стандартный состав



**Рис. 2.** Поверхность опытного образца после испытаний при 1390 (а) и 1600 °С (б)





**Рис. 3.** Идеализированная схема образца после испытания на устойчивость к доменному шлаку (вертикальный осевой разрез): 1 — огнеупорная крышка тигля; 2 — зеркало шлакового расплава после полного перехода твердого шлака в жидкую фазу (до пропитки огнеупора); 3 — реакционная зона на стенке тигля; 4 — зеркало расплава остаточного шлака после испытания на шлакоустойчивость; 5 — остаточный шлаковый расплав после испытания; 6 — реакционная зона тигля под остаточным шлаком; 7 — зона капиллярной пропитки шлаковым расплавом (переходная); 8 — темная углеродсодержащая внутренняя зона (наименее измененная); 9 — светлая безуглеродная наружная зона; 10 — поверхностная оглазуванная корочка

ставленного пятикомпонентной системой  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Минеральной основой всех зон (кроме реакционной) является корунд, а в реакционной — стеклофаза и остаточный корунд. Цвет и интенсивность темной окраски зон обусловлены наличием и количественным содержанием углеродистых составляющих (графит и кокс), элементарного кремния и карбида кремния. Оглазуванная поверхностная корочка, состоящая в основном из кремнеземистого стекла ( $\text{SiO}_2 \sim 90$  мас. %), и внешняя безуглеродная зона имеют светло-серую окраску. Внутренние зоны тиглей содержат остаточный  $\text{SiC}$  и углерод в виде графита и частично кокса. По минеральному составу и визуальным признакам установлен преимущественно окислительно-восстановительный генезис зональности тиглей в сочетании с инфильтрационным вследствие ограниченной капиллярной пропитки шлаковым расплавом в переходной зоне [18–20].

Минералообразование в различных зонах тиглей условно можно подразделить на две группы: внутреннее (наименее измененная и безуглеродная зоны) и массообменное, обусловленное химическим взаимодействием бетона со шлаковым расплавом в реакционной и переходной зонах.

При  $1600^\circ\text{C}$  в наименее измененной зоне происходили следующие физико-химические

**Таблица 1. Минеральный состав зон образцов бетона после испытаний при  $1600^\circ\text{C}$**

Минерал (соединение)	Содержание минерала (соединения), об. %, в зоне			
	безуглеродной	наименее измененной	переходной	реакционной
Корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	65–70	60–65	50–55	20–25
$\beta$ -глинозем $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	0,5–1,5	0,3–0,5	–	–
Карбид кремния:				
$\alpha$ -, $\beta$ - $\text{SiC}$	2–3	10–12	8–10	3–4
$\alpha$ -, $\beta$ - $\text{SiC}$	–	1,0–1,5	2–3	3–4
Графит + кокс* <sup>1</sup>	–	3–4	2–3	2–3
Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	10–12	2–3	3–4	–
Кремний* <sup>2</sup> :				
П	–	$\leq 0,5$	$\leq 0,5$	–
В	–	$\leq 0,3$	$\leq 0,3$	3–5
Алюминий	–	$\leq 0,1$	–	–
Карбид алюминия $\text{Al}_4\text{C}_3$	–	–	–	–
Оксикарбид алюминия:		$\Sigma = 1,5\text{--}2,0$	$\Sigma = 1,5\text{--}2,0$	–
$\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	–	–	–	–
$\text{Al}_2\text{OC}$	–	–	–	–
Соединения титана:				
$\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , $\text{TiO}$ , $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , $\text{Ti}_3\text{O}_5$	$\Sigma (\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO})$	$2\text{--}3$	$\Sigma (\text{TiO} + \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{Ti}_3\text{O}_5)$	$1\text{--}2$
		$2\text{--}3$		–
Стеклофаза:				
1 $\text{SiO}_2$	2–3	–	2–3	2–3
2 $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot n\text{SiO}_2$	10–13	8–10	15–20	25–30
Анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1–2	1–2	–	–
Геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	–	–	3–4	4–6
Бонит $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	–	–	3–4	6–8
Шпинель $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	–	–	1–2	5–7
Перовскит $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_3$	–	–	$\leq 0,2$	1,5–2,0
Углерод* <sup>3</sup>	–	–	$\leq 0,3$	2–3
Ферросплав [Fe, Si, Ti]	–	1,0–1,5	1,5–2,5	5–7

\*<sup>1</sup> Первичный (графит) + вторичный (кокс).

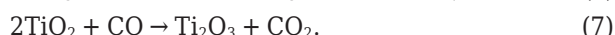
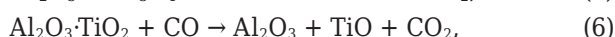
\*<sup>2</sup> П — первичный; В — вторичный.

\*<sup>3</sup> Углеродный продукт разложения  $\text{SiC}$  в шлаке.

процессы внутреннего минералообразования: синтез вторичных фаз в результате взаимодействия антиоксидантов с пековым коксом и частично с графитом по реакциям:



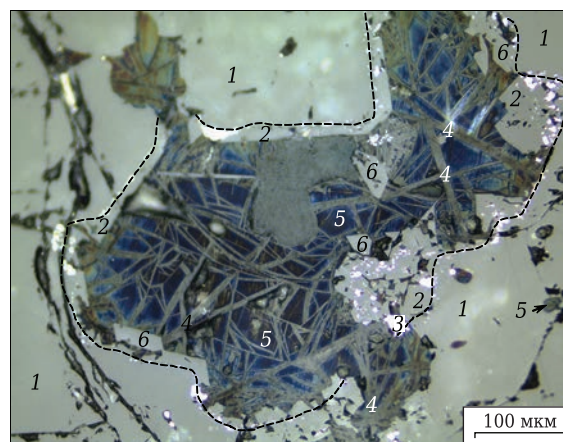
Примесные оксиды железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и титана ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$ ) в бокситовом шамоте марки MiD D в условиях восстановительной газовой среды при 1600 °С подвергаются полному восстановлению до металла или только до образования низших оксидов по реакциям:



Таким образом, фазовые превращения в наименее измененной зоне по своей физико-химической природе принципиально аналогичны восстановительным процессам в пирометаллургических агрегатах. Такая аналогия установлена нами ранее [21].

В обезуглероженной зоне происходит интенсивное окисление дисперсных частиц карбида кремния, карбида и оксикарбидов алюминия и низших оксидов титана. В этой зоне углеродистые компоненты выгорают почти полностью. Переходная зона находится между наименее измененной и реакционной зонами и отличается от первой тем, что она подвергается частичной капиллярной пропитке шлаковым расплавом. Инфильтрация шлака происходит только в наиболее крупные открытые поры диаметром более 50 мкм. Установлено, что в устьях более мелких пор наблюдается активное взаимодействие шлакового расплава с минералами огнеупора с образованием тугоплавких соединений: шпинели ( $T_{\text{пл}} = 2135$  °С) и бонита ( $T_{\text{пл}} = 1850$  °С), а также анортита ( $T_{\text{пл}} = 1553$  °С) в виде кристаллов игольчатой и пластинчатой форм (рис. 4).

Для углубленной информации о механизме фазово-структурных превращений минерального вещества при испытании на расправоустойчивость нами разработан метод структурно-генетического анализа. Структурно-генетический анализ (СГА) — это новое комплексное направление минералого-петрографического исследования большинства разновидностей технического камня с использованием оптической и электронной микроскопии. Цель СГА огнеупоров — получение наиболее полной информации о генезисе и эволюции каждого минерала в отдельности и в полиминеральных композициях на всех стадиях производства, применения или различных ла-



**Рис. 4.** Микроструктура переходной зоны. Видно растворение мелких фракций корунда в шлаковом расплаве: 1 — корунд; 2 — первичная (твердофазная) шпинель; 3 — карбид кремния ( $\alpha\text{-SiC}$ ); 4 — геленит; 5 — стекло; 6 — вторичная (жидкофазная) шпинель. Свет отраженный

бораторных испытаний, в частности на расправоустойчивость, термостойкость, крип и другие свойства. СГА осуществляется на основании детального макро- и микроисследования огнеупорных материалов и изделий путем выявления характерных, так называемых типоморфных критериев или признаков. В число типоморфных критериев при СГА входят: точная диагностика минерала (соединения) и его состава, абсолютные и относительные размеры его кристаллов (или индивидов), форма кристаллов (или их агрегатных зерен), характер их границ, взаимодействие с контактирующими фазами и порами, степень идиоморфизма, исходные (первичные) минералы и продукты их фазово-структурных превращений, внутреннее строение кристаллов и стеклофазы, а также многие другие специфические индикаторы процессов кристаллогенезиса. СГА чаще всего выполняется с использованием оптического микроскопа с увеличением до 1000 крат. При этом существенную помощь оказывает химическое травление аншлифов.

Методология СГА требует четыре обязательных условия для ее успешной практической реализации:

- высокой квалификации исследователя-материаловеда в области смежных геологических, химических, физических наук и технологических дисциплин (производства огнеупоров, керамики, цемента, абразивов, стекла и других разновидностей технического камня, черная и цветная металлургия);

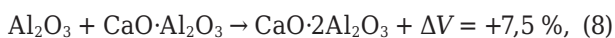
- высокого качества микропрепарата (аншлифа);

- достаточной разрешающей способности оптического оборудования;

- контрастности («петрогенности») диагностических свойств минералов (соединений) в отраженном свете.

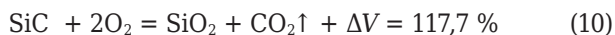
Ниже изложены результаты применения СГА для определения механизма и причин фазовых превращений бетона в зонах тиглей после испытания.

**КОРУНД.** Наиболее дисперсные фракции корунда в тонкомолотой составляющей (матрице) прореагировали с высокоглиноземистым цементом, представленным продуктами дегидратации гидроалюминатов кальция и гидроксида  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , с формированием керамической структуры в обезуглероженной и переходной зонах. В этих зонах происходили главные внутренние реакции с участием корунда:

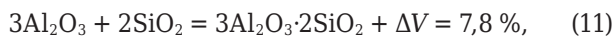


Реакции (8) и (9) сопровождалась незначительным суммарным приростом объема ( $+\Delta V = +0,8 \%$ ), что не способствовало уплотнению керамической структуры матрицы.

Частичное окисление крупных и полное окисление мелких частиц первичного (из шихты) карбида кремния  $\alpha\text{-SiC}$  по реакции



обуславливает образование кремнеземистого стекла, которое расходуется на синтез двух соединений в системе  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ : муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и анортита  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ :

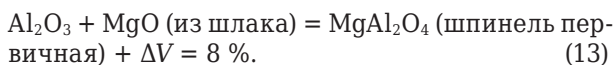


В результате даже частичного развития реакций (10) и (12) происходит существенное уплотнение и упрочнение бетона, особенно во внешней обезуглероженной зоне.

Однако наиболее значительные фазово-структурные превращения спеченного и плав-

ленного корунда всех фракций происходили в переходной и особенно в реакционной зонах тиглей. Методом СГА установлены две последовательные стадии взаимодействия шлакового расплава с корундом. На первой стадии наблюдается явно селективная диффузия из расплавленного шлака в корунд катиона  $\text{Mg}^{2+}$  (ионный радиус 0,078 нм [22]) с образованием во внешней части кристаллов типоморфной диффузионной зоны толщиной не более 30 мкм. Избирательной диффузии иона  $\text{Ca}^{2+}$  из шлака в кристаллическую решетку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не происходило, вероятно, вследствие значительно большего его ионного радиуса (0,16 нм, т. е. почти в 1,4 раза больше ионного радиуса  $\text{Mg}^{2+}$ ).

Присутствие шпинельной фазы в матрице и в краевых диффузионных зонах зерен корундового заполнителя дает основание считать данную шпинель первичным твердофазным продуктом химического взаимодействия корунда со шлаковым расплавом по реакции

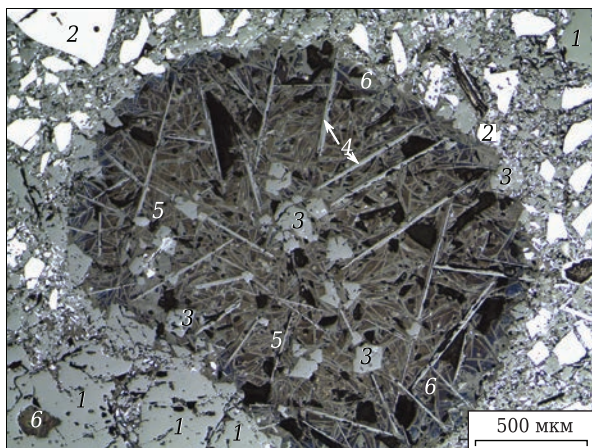


Вследствие пропитки переходной и реакционной зон шлаковым расплавом окисный фазовый состав матрицы существенно усложняется и может быть описан системой  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  с температурой наиболее легкоплавкой эвтектики 1160 °C [17]. На рис. 4 показаны первичная и вторичная шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Последняя кристаллизуется из реакционного расплава — продукта растворения матрицы в шлаковом расплаве при охлаждении по схеме:  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{шлак} \rightarrow \text{реакционный расплав} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$  (вторичная шпинель) +  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (геленит) + стекло.

В реакционной зоне растворение всех фракций корунда значительно интенсивней (рис. 5). Продуктами взаимодействия корунда со шлаковым расплавом являются вторичная (жидкофазная) шпинель, бонит  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ , анортит  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и стеклофаза (алюмосиликатное стекло сложного состава). В матрице реакционной зоны все перечисленные минералы образуются из расплава — продукта взаимодействия матрицы со шлаковым расплавом по схеме:  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{шлак} \rightarrow \text{реакционный расплав} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$  (вторичная шпинель) +  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  (бонит) +  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (анортит) и стекло.

Последовательность кристаллизации минералов при охлаждении реакционного расплава определяется температурой их плавления, снижающейся в ряду (в скобках указана температура плавления, °C):  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (2135),  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  (1850),  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (1553).

**КАРБИД КРЕМНИЯ.** В отличие от всех оксидных и силикатных тугоплавких минералов все модификации и политипы SiC традиционными металлургическими шлаками не смачивают-



**Рис. 5.** Микроструктура реакционной зоны: 1 — корунд; 2 — карбид кремния ( $\alpha\text{-SiC}$ ); 3 — вторичная шпинель; 4 — бонит; 5 — анортит; 6 — стекло; темное — поры. Свет отраженный



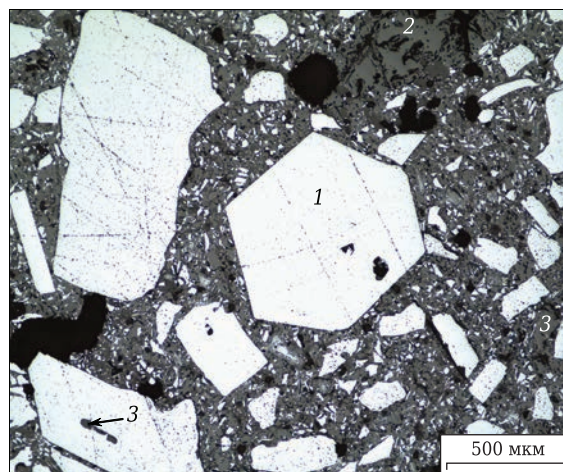
ся, а следовательно, не реагируют с ними [23]. Однако SiC хорошо смачивается и реагирует с рядом расплавленных металлов, в том числе с железом, хромом, кобальтом и никелем [16].

В наименее измененной зоне весь первичный карбид кремния представлен высокотемпературной модификацией  $\alpha$ -SiC с характерной гексагональной формой кристаллов (рис. 6). Заметных изменений минерала не наблюдается. Начальная стадия окисления  $\alpha$ -SiC с образованием стекла  $\text{SiO}_2$  установлена в безуглероженной зоне, а в переходной и реакционной зонах крупные зерна карбида кремния окисляются частично, а мелкие полностью по реакции (10). На рис. 7 отчетливо видно, что процесс окисления первичного (гексагонального) карбида кремния начинается с поверхности кристаллов, затем фронт реакции перемещается к центру зерен по наиболее ослабленным направлениям в решетке кристаллов  $\alpha$ -SiC. Ослабленные направления совпадают с направлением следов совершенной спайности по {1010}.

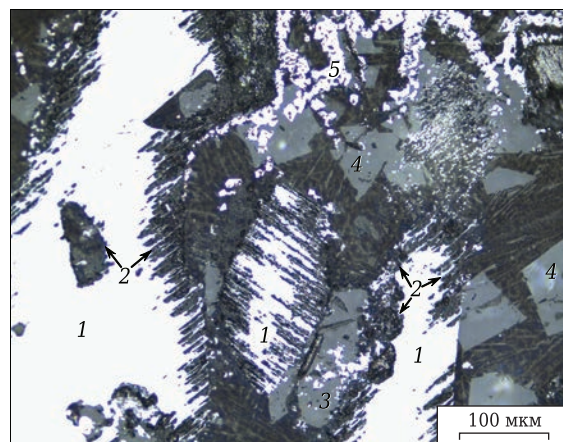
Различные стадии окисления  $\alpha$ -SiC наблюдаются на границе переходной зоны с реакционной (рис. 8). Образующийся при этом аморфный и частично кристаллизированный  $\text{SiO}_2$  растворяется в шлаковом расплаве, что резко повышает его вязкость. На границе со шлаком происходят сложные фазово-структурные превращения  $\alpha$ -SiC с образованием нескольких вторичных соединений:  $\beta$ -SiC, стекла  $\text{SiO}_2$ , вторичного кремния и рыхлого рентгеноаморфного углерода типа сажи. Методом СГА по типоморфным признакам в микроструктуре (см. рис. 8) установлены стадии главных химических превращений первичного карбида кремния.

В отличие от всех других компонентов шихты, кроме графита, более крупные зерна  $\alpha$ -SiC не растворились в шлаке, а приобрели микроразнональное строение, представленное тремя зонами: наружной корочкой, промежуточным слоем и внутренним ядром. Наружная корочка, покрывающая поверхность кристаллов  $\alpha$ -SiC, состоит из поликристаллического вторичного кремния, четко диагностируемого по высокой отражательной способности ( $R = 45\%$ ) по сравнению с  $\alpha$ -SiC ( $R = 23\%$ ). Второй (промежуточный) слой представлен стеклообразным  $\text{SiO}_2$ , аналогичным по своей микроструктуре частично окисленному  $\alpha$ -SiC (рис. 9). Внутреннее ядро является практически неизмененным первичным карбидом кремния  $\alpha$ -SiC. Мелкие зерна ( $<0,3$  мм) первичного  $\alpha$ -SiC представляют собой псевдоморфозы сажистого углерода и вторичного кремния  $\beta$ -SiC по бывшим обломкам кристаллов  $\alpha$ -SiC.

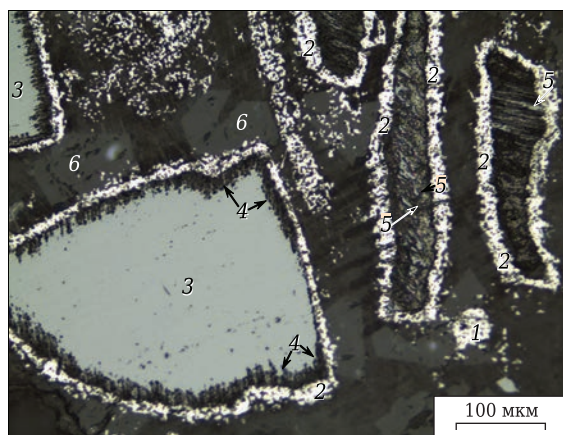
Для раскрытия природы фазовых превращений, включающих серию окислительно-восстановительных реакций в условиях переменного парциального давления кислорода в



**Рис. 6.** Наименее измененная зона: 1 — гексагональный кристалл  $\alpha$ -SiC — первичный (шихтовый) карбид кремния; 2 — корунд + муллит + стекло; 3 — стекло  $\text{SiO}_2$  в  $\alpha$ -SiC; темное — поры. Свет отраженный



**Рис. 7.** Различные стадии окисления  $\alpha$ -SiC в переходной зоне: 1 — остаточный  $\alpha$ -SiC; 2 — стекло  $\text{SiO}_2$  + кристобалит; 3 — корунд; 4 — шпинель; 5 — вторичный кремний. Свет отраженный



**Рис. 8.** Зональное строение зерен  $\alpha$ -SiC в реакционной зоне: 1 — первичный кремний; 2 — вторичный кремний; 3 — остаточный  $\alpha$ -SiC; 4 — стекло  $\text{SiO}_2$ ; 5 — аморфный (вторичный) углерод; 6 — шпинель; темное — шлаковое стекло сложного состава. Свет отраженный

Таблица 2. Изменение свободной энергии окисления карбида кремния [16]

Реакция	Изменение свободной энергии, Дж/моль, при температуре, К			
	298	1000	1500	2000
$\text{SiC} + 2\text{O}_2 = \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$ (1)	-1169,6	-1047,1	-969,8	-889,9
$\text{SiC} + 1,5\text{O}_2 = \text{SiO}_2 + \text{CO}$ (2)	-910,0		He опр.	
$\text{SiC} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + \text{C}$ (3)	-777,9	-655,4	-575,2	-487,0
$\text{SiC} + 1,5\text{O}_2 = \text{SiO} + \text{CO}_2$ (4)	-460,2		He опр.	
$\text{SiC} + \text{O}_2 = \text{SiO} + \text{CO}$ (5)	-204,8	-333,1	-420,9	-504,1
$\text{SiC} + 0,5\text{O}_2 = \text{SiO} + \text{C}$ (6)	-69,8	-134,6	-178,9	-212,3
$\text{SiC} + \text{O}_2 = \text{Si} + \text{CO}_2$ (7)	-344,8	-350,3	-357,0	-367,0
$\text{SiC} + 0,5\text{O}_2 = \text{Si} + \text{CO}$ (8)	-88,2	-157,2	-204,4	-256,6
$\text{SiC} + 2\text{CO} = \text{SiO}_2 + 3\text{C}$ (9)	-507,9	-258,3	-91,1	+95,7
$\text{SiO} + \text{C} = \text{CO} + \text{Si}$ (10)	-18,3	-22,6	-25,5	-44,3

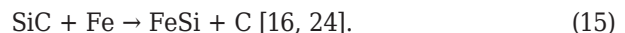
тигле, негерметично закрытого керамической крышкой, привлечены термодинамические данные реакций окисления SiC кислородом и оксидом углерода CO (табл. 2). Все 10 реакций, кро-

ме реакции (9), имеют отрицательное значение термодинамического потенциала до температуры 2000 К и выше. В условиях низкого парциального давления кислорода уже при температуре 1500 К может происходить полное разложение SiC с образованием SiO<sub>2</sub> и углерода (см. табл. 2, реакция (3)), а также превращение в газообразные продукты: SiO, CO, CO<sub>2</sub> (реакции (4), (5)); твердым продуктом реакций (7), (8) и (10) является элементарный кремний.

Помимо разложения α-SiC в шлаковом расплаве происходит синтез вторичного карбида кремния β-SiC путем газотранспортной реакции



протекающей при производстве кремния и кремнистых ферросплавов [24]; вторичный β-SiC показан на рис. 10. Кроме описанных превращений небольшая часть первичного и вторичного SiC реагирует с металлическим железом (примесь в шлаке и продукт восстановления Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в бокситовом шамоте) с образованием ферросилиция по реакции



**ГРАФИТ.** В отличие от карбида кремния графит более чувствителен к парциальному давлению кислорода при высоких температурах. Окисление графита начинается при температуре на 500–600 °С ниже, чем у SiC. В связи с присутствием графита в шихте огнеупорного бетона необходимо рассмотреть его поведение в различных зонах тигля при испытании на шлакоустойчивость.

В обезуглероженной зоне при 1600 °С графит и пек выгорают полностью. В наименее измененной зоне происходит псевдоморфное реакционное замещение графита вторичным карбидом кремния β-SiC (рис. 11, 12). Методом СГА установлено, что единственным способом доставки Si к графиту является газотранспортная реакция (14). Эта реакция всегда происходит в пирометаллургии кремнистых ферросплавов, а также при карботермическом восстановлении алюмосиликатов [25–27]. На рис. 11 показано чешуйчатое строение β-SiC, образовавшегося

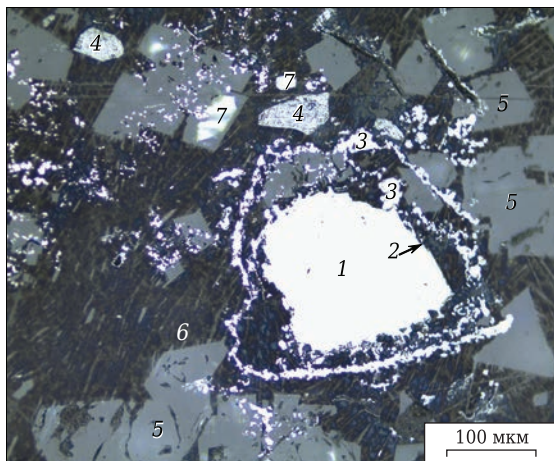


Рис. 9. Карбид кремния с зонами окисления. Стадии окисления SiC: 1 — остаточный α-SiC; 2 — стеклофаза SiO<sub>2</sub>; 3 — вторичный кремний; 4 — псевдоморфоза β-SiC по пековому коксу; 5 — шпинель; 6 — шлаковое стекло сложного состава; 7 — ферросплав [Fe, Si, Ti]. Свет отраженный

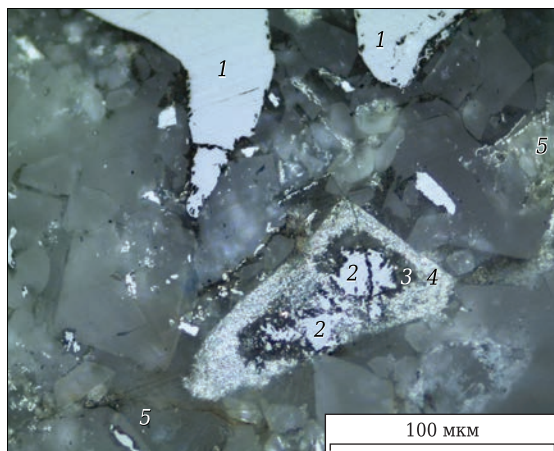
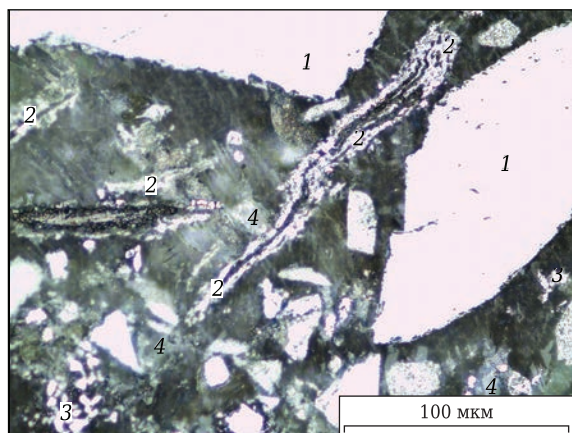
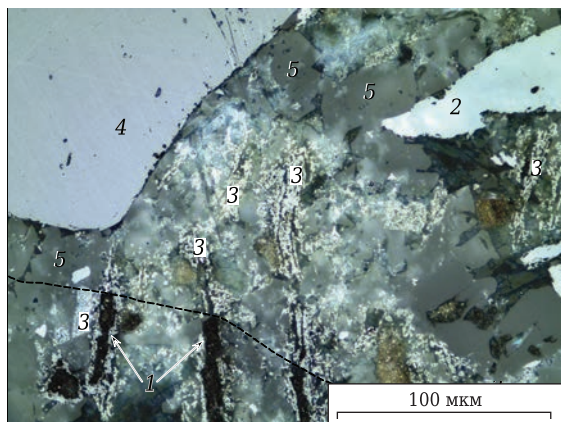


Рис. 10. Окисление разновидностей SiC: 1 — первичный α-SiC в неокисленном полилите; 2 — реликты α-SiC в окисленном полилите; 3 — стекло SiC; 4 — вторичный карбид кремния β-SiC; 5 — шлаковое стекло с включениями вторичного кремния. Свет отраженный





**Рис. 11.** Псевдоморфозы SiC по графиту в наименее измененной зоне: 1 — первичный (шихтовый) α-SiC; 2 — вторичный β-SiC; 3 — вторичный кремний; 4 — корунд и стекло. Свет отраженный



**Рис. 12.** Полное замещение графита вторичным SiC. Микроструктура границы обезуглероженной зоны (низ снимка) с наименее измененной (верх снимка): 1 — пустоты на месте выгоревших чешуек графита; 2 — первичный α-SiC; 3 — вторичный β-SiC на месте чешуек графита; 4 — корунд; 5 — шпинель. Свет отраженный

на месте бывшего графита в наименее измененной зоне. На рис. 12 видна граница обезугле-

роженной (наружной) и наименее измененной (внутренней) зоны. В нижней части снимка четко диагностируется выгорание остаточного графита в наименее измененной зоне. При этом новообразованный β-SiC сохраняется на поверхности бывших чешуек графита.

Со шлаковым расплавом в переходной и реакционной зонах графит не реагирует. В то же время графит и кокс взаимодействуют с рядом расположенными частицами первичного кремния с образованием вторичного β-SiC по твердофазной или жидкофазной реакции (температура плавления кремния 1415 °C):



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При 1390 °C огнеупорный бетон системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$  не пропитывается расплавленным доменным шлаком и не реагирует с ним.

2. Методологией СГА впервые изучены главные фазово-структурные превращения поликомпонентных огнеупорных бетонов системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$  при испытании на устойчивость к доменному шлаку при температуре 1600 °C в течение 10 ч.

3. Относительная шлакоустойчивость минералов бетона снижается в ряду: графит, карбид кремния, корунд, муллит, стеклофаза сложного состава  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot n\text{SiO}_2$ .

4. Все минералы (кроме графита) в высокотемпературной восстановительной среде при воздействии перегретого (до 1600 °C) доменного шлака разлагаются с образованием более легкоплавких и менее шлакоустойчивых соединений.

5. Присутствие чешуйчатого графита и пека в бетоне вызывает образование вторичного высокопрочного карбида кремния с сохранением исходной чешуйчатой морфологии углеродистых компонентов, армирующих структуру матрицы бетона.

## Библиографический список

1. **Хорошавин, Л. Б.** Магнезиальные огнеупоры : справочник / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов. — М. : Интернет Инжиниринг, 2001. — 576 с.
2. **Очагова, И. Г.** Огнеупоры для чугуновозных ковшей миксерного типа / И. Г. Очагова // Огнеупоры. — 1988. — № 2. — С. 59–62.
3. **Питак, Н. В.** Муллитокорундовые карбидкремнийсодержащие огнеупоры для футеровки передвижных миксеров / Н. В. Питак, Р. М. Федорук, Ю. В. Вязовский // Огнеупоры. — 1995. — № 3. — С. 26–29.
4. **Pitak, N. V.** Mullite-corundum refractories with silicon carbide for linings of transportable mixers / N. V. Pitak, R. M. Fedoruk, Yu. V. Vyazovskii // Refractories. — 1995. — Vol. 36, № 3. — P. 97–100.
5. **Овсянников, В. Г.** Опыт использования алюмокарбидкремнеуглеродистых огнеупоров в футеровке

передвижных миксеров ОАО ММК / В. Г. Овсянников, В. Ф. Маркин, А. Н. Никифоров [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 2. — С. 4–7.

5. **Ряплова, А. А.** Оптимизация состава бетона системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$  : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва) / А. А. Ряплова, И. Д. Кащеев, С. А. Поморцев // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 29, 30.

6. **Белогурова, О. А.** Фазообразование в муллитографитовых огнеупорах / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 7/8. — С. 48–55.

7. **Анголенко, Л. А.** Изучение физико-механических свойств леточных масс композиции  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$  на алюмохромфосфатной связке / Л. А. Анголенко, Г. Д. Семченко, С. В. Тищенко [и др.] // Вісник Національного

технічного університету «Харківський політехнічний інститут». — 2008. — № 33. — С. 103–107.

8. **Анголенко, Л. А.** Изучение физико-механических свойств модифицированных материалов композиции  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$  на АХФС после восстановительного обжига / Л. А. Анголенко, Г. Д. Семченко, С. В. Тищенко [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 8. — С. 53–58.

**Angolenko, L. A.** Study of the physicomachanical properties of modified material of the composition  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$  based on ACPB after reduction annealing / L. A. Angolenko, G. D. Semchenko, S. V. Tishchenko [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 4. — P. 305–309.

9. **Анголенко, Л. А.** Структура, окисляемость и термомеханические свойства  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$ -материалов на этилсиликатной связке / Л. А. Анголенко, Г. Д. Семченко, С. В. Тищенко [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2007. — № 11. — С. 3–10.

10. **Вдовин, К. Н.** Бетоны состава  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$  из вторичного сырья для перегородок промежуточного ковша МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, К. Г. Пивоварова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 4. — С. 8–11.

**Vdovin, K. N.**  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$  concretes produced from recycled materials to make baffles for continuous-caster tundishes / K. N. Vdovin, V. V. Tochilkin, K. G. Pivovarova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 122–125.

11. **Никках, А. Дж.** Применение методики D-optimal для разработки новой набивной смеси системы  $\text{MgO--SiO}_2\text{--SiC--C}$  для желобов доменных печей / А. Дж. Никках, Э. Салахи, М. Разави // Новые огнеупоры. — 2017. — № 7. — С. 34–38.

**Nikkah, A. J.** The use of the D-optimal mixture design to develop a novel refractory ramming mix of the  $\text{MgO--SiO}_2\text{--SiC--C}$  system for blast furnace pig iron runners / A. J. Nikkah, E. Salahi, M. Razavi // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 4. — P. 385–389.

12. **Суворов, С. А.** Огнеупорный бетон в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$  : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (6–7 апреля 2017 г., Москва) / С. А. Суворов, В. В. Козлов, С. В. Михайлов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 60.

13. **Kanatani, S.** Improvement of blast furnace main trough metal line castables / S. Kanatani, L. Masakazu, E. Maeda, T. Okamoto // Taikabutsu-Refractories. — 2006. — Vol. 58, № 2. — P. 92, 93.

14. **Бардин, В.** Безопасные огнеупорные материалы системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$  для ремонта печей литейного производства / В. Бардин, А. Фоулер, Ж. Содье // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 3. — С. 40–44.

15. **Гуотао, К.** Применение бетона системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$  на зольной связке в желобах для выпуска чугуна / К. Гуотао, Ч. Хонглей, В. Юэ [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 6. — С. 39–41.

16. **Кайнарский, И. С.** Карборундовые огнеупоры / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева. — Харьков : Металлургиздат, 1963. — 252 с.

17. **Бережной, А. С.** Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. — Киев : Наукова думка, 1970. — 456 с.

18. **Перепелицын, В. А.** Генетические типы зональности в огнеупорах / В. А. Перепелицын. — Взаимодействие огнеупоров с металлами и шлаками : сб. науч. трудов Восточного института огнеупоров. — Л. : Металлургиздат, 1981. — С. 17–21.

19. **Перепелицын, В. А.** Генетические типы зональности в техническом камне : тез. докл. 4-й Уральской петрографической конференции. Вопросы петрологии и металлогении Урала. Вып. 4 / В. А. Перепелицын. — Свердловск : УНЦ АН СССР, 1981. — С. 49–51.

20. **Перепелицын, В. А.** Основы технической минералогии и петрографии / В. А. Перепелицын. — М. : Недра, 1987. — 255 с.

21. **Перепелицын, В. А.** Оксидно-углеродистые огнеупоры — физико-химическая модель пирометаллургических агрегатов / В. А. Перепелицын, О. Ю. Шешуков, Ф. Л. Капустин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 17, 18.

22. **Войткевич, Г. В.** Краткий справочник по геохимии / Г. В. Войткевич, А. Е. Мирошников, А. С. Поваренных [и др.]. — М. : Недра, 1970. — 280 с.

23. **Путак, Н. В.** Смачивание огнеупоров расплавленной сталью и шлаком / Н. В. Путак, Н. Л. Пьяных // Огнеупоры. — 1965. — № 5. — С. 31–37.

24. **Щедровицкий, Я. С.** Производство ферросплавов в закрытых печах / Я. С. Щедровицкий. — М. : Металлургия, 1975. — 312 с.

25. **Гасик, М. И.** Электроплавка алюмосиликатов / М. И. Гасик, Б. И. Емлин, Н. С. Климкович, С. И. Хитрик. — М. : Металлургия, 1971. — 304 с.

26. **Емлин, Б. И.** Справочник по электротермическим процессам / Б. И. Емлин, М. И. Гасик. — М. : Металлургия, 1978. — 288 с.

27. **Ключаров, Я. В.** О взаимодействии карбида кремния с некоторыми металлами в восстановительной среде / Я. В. Ключаров, А. А. Кортель // Труды ВАО. — 1968. — Вып. 40. — С. 261–280. ■

Получено 30.03.18  
© В. А. Перепелицын, Л. В. Остряков,  
М. Н. Дунаева, А. Ю. Колобов, 2018 г.

#### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**EAMC — European Advanced Materials Congress**  
**Европейский конгресс**  
**по высокотехнологичным материалам**

**20–23 августа 2018 г.**  
**г. Стокгольм, Швеция**

[www.iaamonline.org](http://www.iaamonline.org)