

К. т. н. К. Г. Земляной (✉), д. т. н. И. Д. Кашеев, к. ф.-м. н. В. М. Устьянцев

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.762.81.001.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОЦЕНКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАФИТА

Представлены результаты исследований скорости окисления различных углеродистых материалов. Показана возможность использования современных приборов и методов исследования для технологической оценки качества углеродных материалов.

Ключевые слова: графит, степень окисления, дифференциальный термический анализ, кинетика, структура.

Одним из основных трендов современного рынка огнеупоров, как формованных, так и неформованных, является увеличение роли углеродсодержащих огнеупоров (с 3–5 до 95–98 мас. %) [1–5]. Это обуславливается комплексом уникальных свойств углерода — высокими огнеупорностью, теплопроводностью, электропроводностью, химической стойкостью по отношению к расплавам на основе большинства металлов как в окисленной, так и в восстановленной форме, низким ТКЛР и др. При этом углерод в форме кристаллического графита, технического углерода и коксового остатка органических связующих входит в состав матрицы огнеупорного материала и выполняет функции ингибитора химического износа со стороны расплавов, термического растрескивания и связки. Таким образом, свойства углеродсодержащих огнеупоров во многом определяются свойствами используемого углерода.

Вместе с тем в настоящее время качество используемого в огнеупорной отрасли углерода в России регламентируется ГОСТ 17022–81 «Графит. Типы, марки и общие технические требования», ГОСТ 52729–2007 «Графит скрытокристаллический. Общие технические условия» и ГОСТ 7885–86 «Углерод технический для производства резины. Технические условия». Согласно этим нормативным документам в углеродных материалах определяются зольность, массовая доля примесей (влаги, серы, железа, ионов хлора), содержание летучих веществ, зерновой состав и (для некоторых марок) рН водной вытяжки. Имеются работы [6–9], в которых исследовали влияние зольности и состава золы, зернового состава графитов на

свойства углеродсодержащих огнеупоров, но эти показатели не могут в полной мере характеризовать свойства углеродистых материалов, требующиеся производителям и потребителям огнеупоров, — химическую стойкость к расплавам, стойкость к окислению. Требуется инструментальный метод определения какого-либо комплексного свойства, которое бы отражало химическую стойкость углеродистых материалов.

По нашему мнению, таким свойством может стать энергия активации процесса окисления, которая может быть определена по ASTM E 698–11 «Стандартный метод определения аррениусовых кинетических констант для термически неустойчивых материалов, с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии и метода Флинна – Уолла – Озавы» [10–12], ASTM E 1641–07 «Стандартный метод определения кинетики разложения материалов с помощью термогравиметрии», а также с помощью дифференциального метода Фридмана [13] или интегрального метода Вязовкина [14].

Все вышеуказанные методы определения кинетических параметров основаны на так называемом изоконверсионном принципе, заключающемся в том, что скорость реакции при постоянной степени превращения α является только функцией температуры. Эти методы позволяют найти энергию активации E (или зависимость E от α) без знания точной формы зависимости $f(\alpha)$. Предполагается, что кинетические параметры непостоянны в ходе реакции. Все изоконверсионные методы основаны на определении температуры, соответствующей определенному, произвольно выбранному значению степени превращения α , зарегистрированной в опытах, проводимых, например, при различных скоростях нагрева или температурах.



К. Г. Земляной

E-mail: kir77766617@yandex.ru

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ МЕТОД ФРИДМАНА

Основываясь на уравнении Аррениуса, Фридман предложил применять общеизвестное выражение, используемое в твердофазной кинетике, — логарифм скорости конверсии $d\alpha/d\tau$ как функцию соответствующей температуры при какой-либо степени превращения α :

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A_\alpha \exp\left(-\frac{E}{RT_\alpha}\right) f(\alpha), \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right) = \ln\{A_\alpha f(\alpha)\} - \frac{E_\alpha}{R} \frac{1}{T_\alpha}, \quad (2)$$

где τ — время; A_α — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; T_α — термодинамическая температура.

Так как $f(\alpha)$ является постоянной величиной в последнем члене при любом фиксированном значении α , зависимость логарифма скорости конверсии $d\alpha/d\tau$ от $1/T_\alpha$ представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой $m = E_\alpha/R$, а отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, равен $\ln\{A_\alpha f(\alpha)\}$. Таким образом, определив m и $\{A_\alpha f(\alpha)\}$, можно предсказать скорость или оценить энергию активации реакции, используя следующее выражение:

$$\frac{d\alpha}{d\tau_\alpha} = \{A_\alpha f(\alpha)\} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right). \quad (3)$$

ИНТЕГРАЛЬНЫЙ МЕТОД ФЛИННА – УОЛЛА – ОЗАВЫ

Этот метод также основан на использовании нескольких зависимостей $\alpha - T$, измеренных при различных скоростях нагрева. Начиная с общеизвестного уравнения (1) для постоянной скорости нагрева β и принимая $dT/d\tau = \beta = \text{const}$ и $T_\alpha = T_0 + b\tau$, после интегрирования получим:

$$g(\alpha) = \int_{\alpha=0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T(\alpha)} \exp\left(-\frac{E}{RT_\alpha}\right) d\tau. \quad (4)$$

Если T_0 находится ниже температуры, при которой заметна скорость реакции, то можно установить нижний предел интегрирования $T_0 = 0$, и после интегрирования получится следующее уравнение в логарифмической форме:

$$\ln(g(\alpha)) = \ln\left(\frac{AE}{R}\right) - \ln(\beta) + \ln(p(z)), \quad (5)$$

учитывая

$$p(z) = \frac{\exp(-z)}{z} - \int_{-\infty}^z \frac{\exp(-z)}{z} dz \text{ и } Z = \frac{E}{R \cdot T} \quad (6)$$

и используя приближение Дойля [15]:

$$\ln p(z) = -5,3305 - 1,052z,$$

получаем

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE}{R}\right) - \ln(g(\alpha)) - 5,3305 - 1,052. \quad (7)$$

Для данных, полученных в серии измерений, проведенных с различными скоростями нагрева β при фиксированной степени превращения α , в соответствии с уравнением (7) зависимость $\ln(\beta)$ от $1/T$ будет представлять прямую с тангенсом угла наклона $m = -1,052 E/R$, из которой можно оценить энергию активации процесса.

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ МЕТОД ВЯЗОВКИНА

Согласно данному методу для серии n экспериментов, проведенных при произвольном программировании подъема температуры $T_{i\alpha}$, энергия активации E_α определяется как величина, минимизирующая функцию

$$\Phi(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{J[E_\alpha, T_{i\alpha}]}{J[E_\alpha, T_{j\alpha}]}, \quad (8)$$

где J представляет собой следующий интеграл:

$$J[E_\alpha, T_i(\tau_\alpha)] = \int_{\tau_{\alpha-\Delta\alpha}}^{\tau_\alpha} \exp\left[\frac{-E_\alpha}{RT_{i\alpha}}\right] d\tau. \quad (9)$$

Систематическая ошибка устраняется путем интегрирования уравнения (9) в очень малом временном интервале. В общем виде α изменятся от $\Delta\alpha$ до $1 - \Delta\alpha$ с шагом α , который обычно применяется равным 0,02.

МЕТОД ASTM E 698

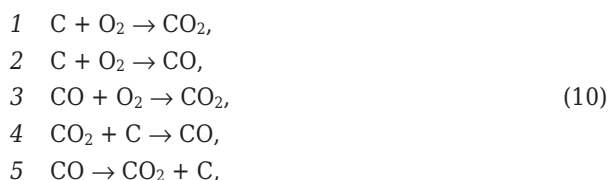
В соответствии с данным методом анализ основан на предположении, что максимум (например, на кривых ДСК или ДТГ) одностадийной реакции достигается при одной и той же степени превращения независимо от скорости нагрева. Хотя это предположение справедливо только частично, получающиеся в результате ошибки иногда низки [12]. В данном методе строят зависимость логарифма скорости нагрева от температуры, соответствующей максимумам на кривых ДСК или ДТГ. Тангенс угла наклона прямых в этих координатах пропорци-

онален величинам энергии активации, как и в методе Флинна – Уолла – Озавы.

СРАВНЕНИЕ ИЗОКОНВЕРСИОННЫХ МЕТОДОВ

Детальный анализ дифференциального и интегрального изоконверсионных методов для определения энергии активации приведен в статье [15]. Совпадение значений энергии активации, полученных дифференциальным методом, таким как метод Фридмана [5], с величинами, полученными интегральными методами при интегрировании в небольшой области степени превращения α , вытекает из принципа интегрального и дифференциального вычислений. Другими словами, математически можно показать, что использование изоконверсионных интегральных методов может привести к систематическим ошибкам при определении энергий активации. Упомянутые ошибки зависят непосредственно от размера небольших диапазонов степени превращения $\Delta\alpha$, по которым проводится интегрирование. Этих ошибок можно избежать, используя бесконечно малый диапазон степени превращения $\Delta\alpha$. В результате изоконверсионные интегральные методы снова превращаются в дифференциальный метод, ранее предложенный Фридманом.

Окисление углеродистых материалов воздухом может описываться несколькими параллельными реакциями [16]:



что может осложнить модель и приводить к значительным погрешностям оценки энергии активации. Но в лабораторных опытах можно создать условия, при которых с большой степенью вероятности будет протекать только одна реакция 1: это большой избыток воздуха (кислорода) и большая скорость удаления продуктов реакции из реакционной зоны. В реальной ситуации эксплуатации углеродсодержащих огнеупоров такие условия мало вероятны, но для задачи сравнения углеродсодержащих материалов между собой они вполне допустимы.

При таких условиях испытаний и принятой модели окисления углерода химическая реакция окисления может описываться простой парой параметров уравнения Аррениуса — предэкспоненциальным множителем и энерги-

ей активации. Хотя и возможно, что скорость реакции окисления углерода не будет являться постоянной величиной в каждом конкретном случае, а будет зависеть от величины степени превращения α , характеризующей ход реакции.

Вязовкин и Лесникович [17] обращают внимание на то, что кинетические параметры, рассчитанные по изотермическим данным, не очень зависят от выбранной кинетической модели, тогда как для неизотермических методов справедливо обратное. Они предполагают, что это является причиной для определения кинетических параметров из изотермических измерений, а кинетической модели — из неизотермических.

Данные для кинетического анализа должны быть представлены либо как набор динамических измерений с различными скоростями нагрева, либо как набор изотермических измерений, проведенных при различных температурах. Разумеется, программы способны выполнить анализ для набора данных, состоящего одновременно из изотермических и динамических измерений, что позволяет получить более полную информацию о кинетической системе. Существуют два различных подхода к кинетическому анализу термоаналитических измерений химических процессов:

- модель-независимый (безаприорный),
- модельный (основанный на кинетической модели).

Модель-независимый анализ позволяет найти энергию активации только для процессов, не содержащих параллельных или конкурирующих стадий, но он не может ответить на вопросы о количестве стадий, их вкладе в полный эффект процесса или о порядке реакции для каждой стадии. Модельный анализ основывается на предположении о кинетической модели процесса, использует мощный математический аппарат для решения соответствующей системы дифференциальных уравнений, выполняет статистическое сравнение протестированных моделей и потому может ответить на все перечисленные вопросы. Модель-независимый анализ включает методы, проводящие вычисления по стандарту ASTM E 698, анализы согласно Фридману и Озаве.

Экспериментальную проверку производили с применением термогравиметрического анализа на дифференциальном сканирующем дериватографе «STA 449 F3 Jupiter» (фирмы «Netzsch-Gerätebau GmbH», Германия) с программными пакетами Proteus Analysis 5.2 и Thermokinetics 3.1 Netzsch®. С исследуемых образцов углеродистых материалов были сня-

Таблица 1. Физико-химические свойства исследуемых углеродистых материалов

Материал	Зольность, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Удельная поверхность, см ² /г	Размер частиц, мкм
Кокс	11,7	0,68	520	–
ГЛ-1	11,7	0,67	450	250–500
ГТ-1	6,1	0,61	460	250–500
Г-95	4,5	0,56	400	500–750
Г-98	2,0	0,48	500	500–750
СУ-2000	0,0	0,65	500	–
ВМН-4	0,0	0,06	750	50–150

Таблица 2. Химический состав золы исследуемых углеродистых материалов

Материал	Содержание, мас. %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂
Кокс	57,6	22,4	11,1	5,5	1,8	1,1
ГЛ-1	46,5	10,5	23,7	13,8	3,8	1,7
ГТ-1	48,5	17,1	26,3	1,6	4,5	0,25
Г-95	52,1	22,8	15,1	2,24	4,98	0,61
Г-98	49,2	13,2	19,0	3,93	11,5	2,15

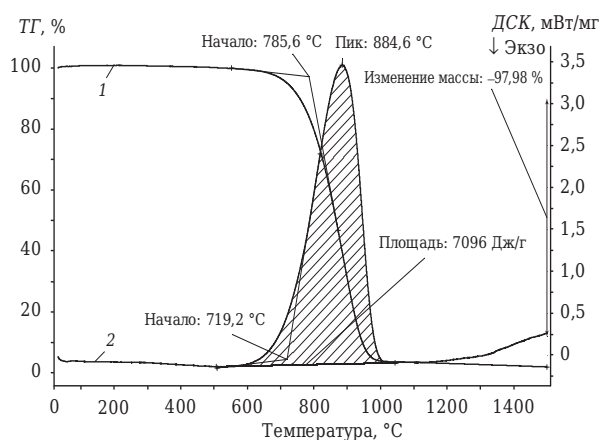


Рис. 1. Полный вид кривых дериватографического анализа исследуемых образцов (графит ГЛ-1, скорость нагрева 5 °С/мин): 1 — кривая потери массы (ТГ), 2 — кривая тепловых эффектов (ДСК)

ты кривые дифференциальной сканирующей калориметрии при скорости нагрева 1,25, 2,5, 5,0, 10,0 и 20,0 °С/мин и расходе воздуха через рабочее пространство печи 50 мл/мин.

Исследовали 4 вида графита: графит тигельный ГТ-1, ГОСТ 4596–75 «Графит тигельный. Технические условия»; графит литейный ГЛ-1, ГОСТ 5279–74 «Графит кристаллический литейный. Технические условия»; графит 95 (Г-95) и графит 98 (Г-98) производства КНР; стеклоглерод СУ-2000, ТУ 48-20-117–92; волокно углеродное ВМН-4, ТУ 48-20-155–90; коксовая мелочь, ГОСТ 3340–88 «Кокс литейный каменноугольный молотый. Технические условия».

Поскольку имеются данные о чувствительности термогравиметрического метода к зерновому составу углеродистого материала [18, 19], то перед исследованиями все материалы были измельчены до полного прохода через сито с размером ячейки 0,063 мм для получения одинаковых условий испытаний. Свойства исследуемых углеродистых материалов представлены в табл. 1 и 2.

Полный вид кривых дериватографического анализа исследуемых материалов при скорости нагрева 5 °С/мин показан на рис. 1, результаты определений приведены в табл. 3. Из рис. 1 и табл. 3 видно, что исследуемые углеродные материалы обладают разными свойствами — температура начала окисления находится в интервале 568–830 °С (для графитов 762,2–830,0 °С), температура начала выделения тепла — в интервале 531,5–750,8 °С, скорость потери массы образцов — в интервале 0,57–1,56 %/мин. Обработку кинетических параметров процесса окисления углеродистых материалов проводили методами безмодельного анализа (по ASTM E 698 и по Фридману) и модельного анализа по выбранной модели окисления углеродистых материалов — по реакции 1 в уравнениях (10).

Безмодельный анализ по ASTM E 698 позволяет оценить энергию активации процесса. Из рис. 2 видно, что реакция окисления графита — одностадийный процесс, и он идет с замедлением — угол наклона кривых скорости окисления при разных скоростях нагрева в начале реакции меньше, чем наклон линий

Таблица 3. Результаты дериватографического анализа исследуемых образцов

Материал	Потеря массы, %	Температура, °C			Суммарный тепловой эффект, Дж/г	Скорость потери массы*, %/мин
		начала потери массы	начала теплового эффекта	максимума теплового эффекта		
Кокс	87,93	568,3	531,5	662,8	5567	0,73
ГЛ-1	92,55	762,2	640,5	868,2	6331	0,79
ГТ-1	92,18	811,5	736,9	908,7	6463	0,72
Г-95	94,03	830,0	750,8	935,5	7935	0,57
Г-98	98,46	817,0	742,9	931,1	9316	0,59
СУ-2000	98,73	784,3	727,1	867,6	6800	1,23
ВМН-4	94,40	725,3	706,8	798,9	3653	1,72

* В установившемся режиме.

Таблица 4. Результаты модельного анализа реакции 1 окисления графита ГЛ-1

Параметр	Начальное значение	Оптимальное значение	Погрешность
$\lg A$ (с ⁻¹)*	3,27	5,8633	$3,94 \cdot 10^{-2}$
E , кДж/моль	141,8567	195,9172	0,82
Коэффициент корреляции		0,998	

* Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

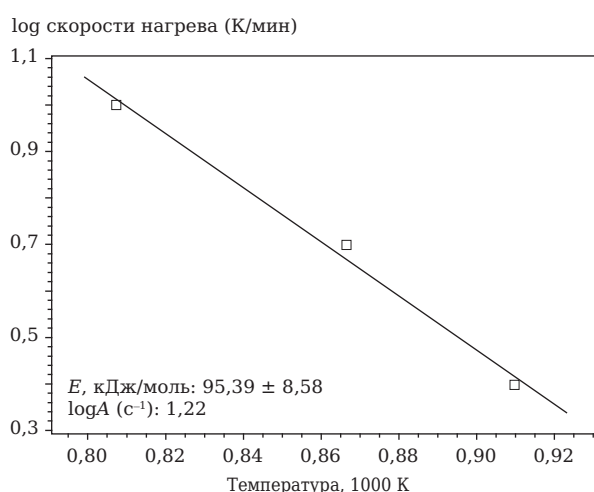


Рис. 2. Результаты анализа энергии активации процесса окисления графита ГЛ-1 по ASTM E 698

равной степени окисления. Но безмодельный анализ дает возможность оценивать с достаточной точностью только энергию активации и количество стадий процесса, в то время как модельный анализ позволяет кроме энергии активации определять предэкспоненциальный множитель и порядок реакции для каждой ее стадии (рис. 3). Вид анализа для выбранной реакции окисления углеродистых материалов — реакции 1 в уравнениях (10) показан на рис. 4 и приведен в табл. 4. Результаты определения энергии активации исследуемых углеродсодержащих материалов представлены в табл. 5.

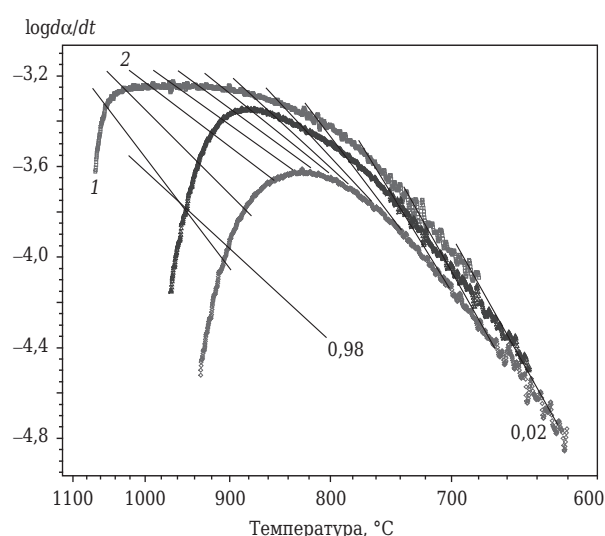


Рис. 3. Зависимость скорости окисления (по Фридману) графита ГЛ-1 от температуры: 1 — экспериментальные кривые скорости реакции окисления; 2 — линии равной степени окисления (0,1–0,9 с шагом 0,1)

Для определения влияния степени кристалличности на процесс окисления определяли параметры кристаллической решетки исследованных углеродистых материалов. Съемку рентгенограмм порошкообразных образцов проводили на дифрактометре с вращающимся анодом «MiniFlex 600» (Cu K α -излучение, $\lambda = 1,541862$ Å, интервал съемки 3,00–90,00 град, шаг сканирования 0,02 град) фирмы «Rigaku – Carl Zeiss», Япония, с программами управления и сбора данных MiniFlex guidance

Таблица 5. Результаты кинетического анализа исследуемых материалов

Материал	lgA (с ⁻¹)	Энергия активации, кДж/моль			Коэффициент корреляции	Порядок реакции
		начальная	оптимальная	стандартное отклонение		
Кокс	0,8621 ± 2,12 · 10 ⁻²	34,63	73,91	0,34	0,996	1
ГЛ-1	5,8633 ± 3,94 · 10 ⁻²	141,86	195,92	0,82	0,998	1
ГТ-1	4,8454 ± 7,69 · 10 ⁻²	55,08	169,93	0,55	0,992	1
Г-95	3,8412 ± 3,23 · 10 ⁻²	100,03	156,73	0,67	0,998	1
Г-98	1,6116 ± 2,11 · 10 ⁻²	93,24	107,36	0,42	0,997	1
СУ-2000	2,3281 ± 2,39 · 10 ⁻²	66,65	121,27	0,48	0,997	1
ВМН-4	3,0245 ± 3,58 · 10 ⁻²	116,68	119,52	0,65	0,996	1

Таблица 6. Результаты определения параметров кристаллической решетки исследуемых углеродистых материалов

Материал	2θ, град	d, Å	FWHM* ¹ , град	hkl	L _c , Å* ²	L _a , Å* ²
Кокс	26,430	3,3695	0,517	002	190,833	–
	–	–	–	110	–	–
ГЛ-1	26,676	3,3390	0,219	002	500,873	1038,881
	76,927	1,2384	0,170	110	–	–
ГТ-1	26,664	3,3405	0,229	002	471,945	938,763
	77,566	1,2298	0,179	110	–	–
Г-95	26,645	3,3429	0,203	002	532,394	929,408
	77,537	1,2302	0,176	110	–	–
Г-98	26,711	3,3347	0,227	002	491,670	938,150
	77,577	1,2296	0,181	110	–	–
СУ-2000	26,500	3,3610	0,620	002	154,570	1669,025
	76,850	1,2394	0,490	110	–	–

*1 Стандартная полная ширина на половине высоты.

*2 Размер кристаллитов по оси c или a.

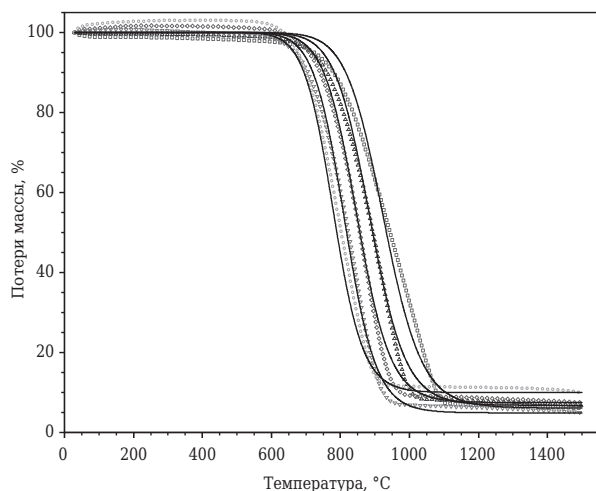


Рис. 4. Зависимость потери массы углерода от температуры по функциям аппроксимации на примере графита ГЛ-1

и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JSPDS. Средний размер областей когерентного рассе-

яния (ОКР) *L* оценивали рентгенографическим методом, основанным на гармоническом анализе профиля дифракционных максимумов, по формуле Селякова – Шерера [20]:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (11)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, нм; β — физическое уширение, рад.

Результаты представлены в табл. 6. Из табл. 6 видно, что графит Г-98 имеет наиболее плотную упаковку углеродных слоев в пакетах (самое малое *d*), но одновременно и низкую степень совершенства кристаллической решетки (высокую FWHM), что приводит к повышенной скорости окисления этого графита. Результаты изучения влияния скорости подъема температуры на скорость окисления различных углеродсодержащих материалов выражаются кривыми (см. рис. 4), составляющими одно семейство. Скорость окисления достигает максимального значения (см. рис. 1), а затем уменьшается. Так, максимальную температуру

начала окисления, равную 830 °С, имеет графит Г-95, а минимальную — 583 °С — кокс.

Следует отметить зависимость влияния чистоты технического углеродистого материала на свойства: чем выше чистота (меньше зольность) — тем выше температуры начала потерь массы и окисления и тем выше тепловой эффект реакции окисления углерода. Из этой закономерности выпадают значения для синтетических углеродных материалов — стеклогуглерода и углеродного волокна. Величина максимума окисления углерода зависит от эффективных соударений молекул газа с поверхностью графита; строение поверхностного слоя (шероховатость) при этом способствует увеличению числа соударений молекул газа с поверхностью.

Углеродную гексагональную сетку в графите условно можно рассмотреть как макромолекулу [21], у которой дефекты сосредоточены по краям сетки. Плотность укладки отдельных сеток определяется межплоскостным расстоянием d , величина которого равна 3,354 Å [22,

23] ($d = 3,354$ Å — графит, $d = 3,36$ Å — реакторный графит, $d = 3,45 \div 3,70$ Å — сажа). В исследованных углеродсодержащих материалах величина d колеблется от 3,3347 Å у графита Г-98 до 3,3695 Å у кокса (см. табл. 6). Чем меньше d , тем плотнее структура, тем меньше степень окисления. К краевым участкам сетки в природных графитах присоединены как газообразные атомы (O₂, H, N), так и атомы металлов (Fe, Mg, Ti, Ca и др.), содержание которых колеблется в широких пределах (см. табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена оценка скорости окисления различных углеродсодержащих материалов. Показано, что на скорость окисления влияют физико-химические свойства углеродистых материалов и их структура. Показана возможность использования современных приборов и методик проведения экспериментов для технологической оценки качества углеродистых материалов.

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Оксидноуглеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 265 с.
2. **Аксельрод, Л. М.** Развитие производства огнеупоров в мире, России, новые технологии / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 106–119.
3. **Аксельрод, Л. М.** Развитие огнеупорной отрасли — отклик на запросы потребителей / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 107–122.
4. **Смирнов, А. Н.** Основные тенденции развития рынка огнеупорных материалов. [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://steellab.com.ua/news/2014/01/01.php>. Дата доступа 26.06.2014.
5. **Baaske, A.** Refractory Raw Materials — Developments, Trends, Availability / A. Baaske, D. Dübers, R. Fandrich [et al.] // Refractories Worldforum. — 2012. — Vol. 4, № 1. — P. 27–34.
6. **Суворов, С. А.** Зола природных графитов и их влияние на свойства периклазовых карбонированных огнеупоров / С. А. Суворов, В. А. Мусевич // Новые огнеупоры. — 2007. — № 5. — С. 35–40.
7. **Suvorov, S. A.** Natural graphite ashes and their effect on the properties of carbonized periclase refractories / S. A. Suvorov, V. A. Musevich // Refractories and Industrial Ceramics. — 2007. — Vol. 48, № 2. — P. 118–122.
8. **Боровик, С. И.** Влияние свойств естественных графитов на эксплуатационные свойства углеродсодержащих огнеупоров / С. И. Боровик, Н. В. Пыхова, Г. А. Лысова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2003. — № 10. — С. 49–51.
9. **Borovik, S. I.** Natural graphites used as additions and their effect on the performance of carbon-containing refractories / S. I. Borovik, N. V. Pykhova, G. A. Lysova [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2003. — Vol. 44, № 6. — P. 383–385.
10. **Сато, Ц.** Влияние размера частиц графита на свойства периклазоуглеродистых изделий / Ц. Сато, Х. Арая, Т. Каваками // Дзайрё то пурсёсу. — 1991. — Т. 3, № 1. — С. 227.
11. **Сакагуми, М.** Влияние крупности графита на характеристики периклазовых огнеупоров / М. Сакагуми, Х. Исии, Х. Аратани // Тайкабуцу. — 1991. — Т. 43, № 8. — С. 411, 412.
12. **Roduit, B.** Computational aspects of kinetic analysis. The ICTAC Kinetics Project — numerical techniques and kinetics of solid state processes / B. Roduit // Thermochim. Acta. — 2000. — Vol. 355. — P. 171–177.
13. **Liu, C.** Thermal degradation studies of cyclic olefin copolymers / C. Liu [et al.] // Polymer Degradation and Stability. — 2003. — Vol. 81. — P. 197–205.
14. **Budrugaec, P.** Application of isoconversional and multivariate non-linear regression methods for evaluation of the degradation mechanism and kinetic parameters of an epoxy resin / P. Budrugaec, E. Segal // Polymer Degradation and Stability. [Электронный ресурс]. — 2008. — Vol. 93, № 6. — P. 1073–1080. Режим доступа : <http://www.sciencedirect.com/science/journal/0413910>. — Дата доступа : 09.10.2008.
15. **Burnham, A.** Computational aspects of kinetic analysis. The ICTAC Kinetics Project — multi-thermal-history model-fitting methods and their relation to isoconversional methods / A. Burnham // Thermochim. Acta. — 2000. — Vol. 355. — P. 165–170.
16. **Kang, Y.** Characteristics of catalytic pyrolysis of polystyrene / Y. Kang [et al.] // Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry. — 2004. — Vol. 15, № 2. — P. 188–198.

15. **Bolbukh, Y. N.** TG and DSC studies of filled porous copolymers / Y. N. Bolbukh, V. A. Tertykh, B. Gawdzik // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2006. — Vol. 86, № 1. — P. 125–132.
16. **Sadrnezhaad, S. K.** Oxidation mechanism of C in MgO–C refractory bricks / S. K. Sadrnezhaad, S. Mahshid, D. Yagsemi, Z. A. Nemati // J. Amer. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 4. — P. 1308–1316.
17. **Dien, J. M.** The thermal risk of autocatalytic decompositions: a kinetic study / J. M. Dien [et al.] // Chimia. — 1994. — Vol. 48, № 12. — P. 542–550.
18. **Балыкин, В. П.** Метод количественной оценки структурной неоднородности гетерогенных углеродных материалов посредством кинетического анализа процессов их газофазного окисления / В. П. Балыкин, О. А. Ефремова // V Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы». — Сыктывкар, 2004. — С. 154.

19. **Бойко, Е. А.** Комплексный анализ твердых органических топлив / Е. А. Бойко. — Красноярск, 2006. — 407 с.
20. Рентгенография в физическом металловедении ; под ред. Ю. А. Багаряцкого. — М. : Науч.-техн. изд-во лит-ры по черн. и цв. металлургии, 1961. — 368 с.
21. **Уббеллоде, А. Р.** Графит и его кристаллические соединения / А. Р. Уббеллоде, О. А. Льюис. — М. : Мир, 1965. — 256 с.
22. **Мармер, Э. Н.** Углеродные материалы: справочник / Э. Н. Мармер. — М. : Металлургия, 1973. — 136 с.
23. **Федоров, В. Б.** Углерод и его взаимодействие с металлами / В. Б. Федоров, М. Х. Шоршоров, Д. Н. Ханимова. — М. : Металлургия, 1978. — 288 с. ■

Получено 27.01.15
© К. Г. Земляной, И. Д. Кащеев,
В. М. Устьянцев, 2015 г.

В. А. Кукарцев¹ (✉), д. г.-м. н. **А. М. Сазонов¹**,
д. т. н. **В. Г. Бабкин¹**, к. г.-м. н. **П. А. Тишин²**

¹ ФГБОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

² ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск, Россия

УДК 666.762.2:669.186.3.043.1

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ЭЛЕКТРОКОРУНДА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КВАРЦИТОВОЙ ФУТЕРОВКЕ ИНДУКЦИОННОЙ ТИГЕЛЬНОЙ ПЕЧИ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЧАСТОТЫ

Приведены результаты исследований фазовых взаимодействий, протекающих между металлом, футеровкой, шлаком и газом в футеровке индукционной тигельной печи промышленной частоты (ИЧТ), состоящей из кварцита, борной кислоты и электрокорунда. Выявлен фазовый состав футеровки, выдержавшей 295 плавов при выплавке черных сплавов с рабочим температурным режимом до 1570 °С. Установлены фазовый и химический составы ошлакованного и спеченного слоев футеровки.

Ключевые слова: индукционная тигельная печь промышленной частоты (ИЧТ), кварцит, зона футеровки, растровая электронная микроскопия (РЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА).

Активное использование индукционной тигельной печи промышленной частоты (ИЧТ) с кислой футеровкой для выплавки чугуна в бывшем СССР началось в 70-е годы прошлого столетия. В то время чугун в соответствии с требованиями разработчиков этих печей получали из металлозавалки, состоящей из литейных, перепельных чугунов, возврата

собственного производства, жидкого остатка в печи (1/3 от ее вместимости), чугуна лома и стального лома, доля которого составляла 10–15 %. Температура получения расплава в печи ограничивалась 1450 °С. При таком составе металлозавалки более высокая температура не требовалась, и стойкость футеровки составляла 250–350 плавов. Кроме того, это соответствовало рекомендациям изготовителя печи. На сегодняшний день на многих литейных производствах доля стального лома в металлозавалке составляет 70–80 %, соответственно, повысился температурный режим плавки, а стойкость футеровки значительно понизилась.

✉
В. А. Кукарцев
E-mail: sarabernar777@mail.ru