Д. т. н. И. Д. Кащеев (🖂), К. Г. Земляной

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

УДК 666.762.64.046.5:546.26

ДИФФУЗИЯ УГЛЕРОДА В ПЕРИКЛАЗ ПРИ ПЛАВКЕ

Рассмотрены физико-химические возможности вхождения углерода в структуру плавленого MgO при его кристаллизации из расплава. Установлено, что плавленый периклаз содержит углерод, который при измельчении периклаза концентрируется на поверхности кристаллов MgO. При тонком помоле в вибрационной мельнице концентрация углерода на поверхности частиц MgO выше, чем при помоле в струйной мельнице, и составляет 41,40 и 35,42 мас. % соответственно. Плавка MgO в экспериментальной дуговой электропечи подтвердила возможность получения периклаза, насыщенного углеродом.

Ключевые слова: плавленый периклаз, углерод, упругость пара, энергонапряженность, состав поверхности частиц.

Материалы системы MgO-C являются основой большого класса огнеупоров безобжигового типа, изготовляемых по технологии прессования из порошков оксида магния, графита, функциональных добавок и связок [1]. Для производства периклазоуглеродистых изделий применяют две разновидности оксида магния: плавленый MgO и спеченный периклазовый порошок. Плавленый MgO является наиболее предпочтительным, если необходима максимальная стойкость футеровки. Однако по экономическим соображениям и с учетом балансирования износа футеровки применяют также спеченный MgO или смеси плавленого и спеченного порошка MgO.

Плавленый MgO получают путем плавления на блок в электродуговых печах природных и синтетических материалов, содержащих максимальное количество оксида магния [2]. Необходимость повышения степени чистоты периклазового сырья для плавки объясняется желанием уменьшить содержание примесной легкоплавкой фазы и получить прямую связь между кристаллами периклаза. Как правило, высококачественные порошки содержат не менее 96 % MgO, соотношение CaO/SiO₂ должно быть более 2, размер кристаллов периклаза должен составлять не менее 140 мкм. Сочетание высококачественного периклаза и графита, содержащего более 98% С, обеспечивает периклазоуглеродистым огнеупорам высокую стойкость в агрегатах для выплавки металла. Плавка периклаза на блок осуществляется в электродуговых печах с применением графито-



вых электродов. На границе MgO и графитового электрода протекает реакция

$$MgO TB + C TB \rightleftharpoons Mg ra3 + CO ra3,$$
(1)

которая является суммой двух частных реакций:

 $MgO TB + CO ras \rightleftharpoons Mg ras + CO_2 ras,$ (2)

$$CO_2$$
 газ + C тв \rightleftharpoons CO газ. (3)

Отмечается [3], что испарение MgO в окислительных условиях происходит преимущественно в виде MgO без диссоциации, а в восстановительных условиях процесс идет с частичным восстановлением и диссоциацией по уравнению

$$MgO TB \rightleftharpoons Mg ra3 + 1/2 O_2 ra3.$$
(4)

Поскольку пары MgO обладают высокой упругостью, они быстро удаляются из зоны реакции и оседают в более холодных участках, кристаллизуясь совместно с MgO. Это вызывает рост монокристаллов периклаза из газовой фазы, что сопровождается захватом углерода. Равновесное давление пара MgO достигает атмосферного при температуре (3040 ± 60) K, поэтому можно считать, что температура плавления ($T_{пл} = (3075 \pm 30)$ K [4] и $T_{пл} = 3095$ K [5]) близка к температуре испарения.

Периклаз с углеродистыми включениями обладает рядом специфических свойств: повышенной хрупкостью, аномальной поляризацией в скрещенных николях, вызванной значительным искажением кристаллической решетки, окраской от бесцветной до темно-серой. Давление примесных паров SiO является относительно небольшим и при 2173 К давление паров магния в 16 раз выше давления SiO [5].

Насыщение оксида магния углеродом через газовую фазу часто наблюдается при плав-

таолица 1. химический состав периклазовых порошков								
Помол	Содержание, мас. %							
	Al_2O_3	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	R_2O	С	магнитный материал
Исходный материал	0,74	96,46	0,74	2,12	0,15	0,06	0,40	0,006
Вибрационный	0,75	96,49	0,68	1,98	0,19	0,04	0,60	0,010
Струйный	0,75	96,62	0,74	2,10	0,13	0,05	0,65	0,020

Таблица 1. Химический состав периклазовых порошков

ке периклаза. Возле электродов печи образуется слой MgO (оплавленный или спеченный), содержащий углерод, концентрация которого по мере удаления от электродов печи снижается. Давление паров графита достигает 1 ат при (3640±25) К [7]. В газообразном состоянии углерод находится в виде атомов и в зависимости от температуры состав газовой фазы углерода может меняться от C₁ до C_n. При высоких температурах *п* может достигать 13 [8]. Ниже 2000 К в газовой фазе преобладает атомарный углерод. С повышением температуры содержание атомарного углерода уменьшается, и примерно при 2500 К насыщенный пар над графитом состоит преимущественно из молекул углерода, в основном трехатомных (С₃), относительное содержание которых затем увеличивается с ростом температуры [9]. Исследование плавленых материалов: корунда, шпинели и периклаза различных производителей, подвергнутых помолу в агрегатах, различающихся величиной энергонапряженности (шаровая, струйная и вибрационная мельницы), показало присутствие углерода на поверхности порошков*.

Плавленый периклаз производства Богдановичского ОАО «Огнеупоры» марки ППЭ-1М по ГОСТ 13236 после помола в вибрационной и струйной мельницах имел распределение зерен по размерам, показанное на рис. 1. Химический состав плавленого периклаза до и после тонкого помола представлен в табл. 1. Порошки струйного помола во всех случаях имеют большие размеры частиц, чем порошки вибрационного помола (см. рис. 1). Материалы, молотые в вибрационной мельнице, состоят из угловатых и полуокатанных зерен неправильной формы. Ребра и грани частиц неровные с весьма дефектной поверхностью. После струйного помола порошок представлен оскольчатыми и угловатыми зернами неправильной формы с довольно совершенной гладкой поверхностью, характеризующейся наличием ровных неповрежденных граней и ребер.



Рис. 1. Распределение зерен по размерам в порошках плавленого периклаза после помола в вибрационной (*a*) и струйной (*б*) мельнице



Рис. 2. Обзорные спектры поверхности частиц плавленого периклаза после помола в вибрационной (1) и струйной (2) мельнице

Для изучения поверхности порошков периклаза после тонкого помола использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе VG ESCALAB

^{*} **Земляной К. Г.** Влияние способов измельчения на спекание материалов в системе Al₂O₃-MgO-SiO₂-CaO-Cr₂O₃ : дис. ... канд. техн. наук / Земляной Константин Геннадьевич. — Екатеринбург, 2013. — 145 с.



Рис. 3. Атомные концентрации на поверхности частиц после помола в вибрационной (1) и струйной (2) мельницах относительно спектра (Mg2s) для порошков плавленого периклаза



Рис. 4. Спектры атомов углерода (C1s) и магния (Mg-KLL) на поверхности частиц плавленого периклаза после помола в вибрационной (1) и струйной (2) мельнице



Рис. 5. Уточненный спектр атомов Mg (Mg2*p*) в образце после помола в вибрационной мельнице: 1 — исходный экспериментальный спектр; 2 — табличный спектр MgO (Mg2*p*); 3 — табличный спектр MgCO₃ (Mg2*p*)

Таблица 2. Содержание атомов на поверхности частиц периклаза

Атомы	Содержание атомов, мас. %, после помола в мельнице					
	вибрационной	струйной				
Na	0,17	0,10				
0	39,53	40,40				
С	41,40	35,42				
Mg	18,89	24,08				

НР (фирмы «Vacuum Generators Scientific», Beликобритания) с Al $K_{\alpha 1,2}$ ($E_{h\nu}$ = 1456,6 эВ) анодом. Глубина анализа РФЭС составляет 3-5 нм поверхностного слоя. Ионное травление поверхности осуществлялось в камере анализатора спектрометра с помощью ионной пушки: энергия пучка ионов Ar⁺ составляла 5 кэВ, ток пучка 20 мкА. Оценочная толщина удаленного поверхностного слоя за 20 мин травления 100 нм. Обзорные спектры поверхности образцов плавленого периклаза после тонкого помола показаны на рис. 2, из них следует, что на поверхности частиц в слое толщиной 50-70 Å находятся атомы Mg, Na, C и O. Относительные концентрации атомов показаны на рис. З, а процентные значения их массовых концентраций приведены в табл. 2.

Из спектра C1s + Mg-KLL (рис. 4), а также по экранировкам линий Mg2p, 2s, 1s (отношения Mg2p/Mg2s и Mg1s/Mg2p) видно, что углерод находится на поверхности частиц в атомарном состоянии с *E*_{св} = 284,8 эВ. На поверхности частиц периклаза после помола в вибрационной мельнице присутствует больше карбонатов и элементарного углерода, часть которого, вероятно, располагается в приповерхностных слоях MgO. Спектр атомов магния (Mg2p) для периклаза после помола в вибрационной мельнице шире, чем положено по табличным значениям для чистого MgO. Дополнительные исследования физического состояния атомов Мд показали, что спектр периклаза после помола в струйной мельнице не разлагается на составляющие части, т. е. содержит атомы Мо только в одном структурном состоянии (рис. 5). Линия Mg-KLL (см. рис. 5) показывает, что в образце после вибрационного помола наблюдается неоднородность по состоянию Mg. Это связано с тем, что атомы магния находятся на поверхности частиц в двух состояниях — в оксидной фазе с $E_{cb}(Mg2p) = 49,2$ эВ и карбонатной с $E_{cb}(Mg2p) =$ = 49,9 эВ. Наличие карбонатной фазы в образце после вибрационного измельчения подтверждается присутствием в спектре C1s + Mg-KLL пика карбонатного углерода с $E_{\rm CB} = 289,3$ эВ.

28

Из рис. 2–5 и табл. 2 следует, что на поверхности кристаллов периклаза присутствует незначительное количество атомов натрия и углерод. Последний является основным примесным компонентом, наличие которого в структуре периклаза обусловлено способом плавления оксида магния в электродуговой печи. Повышенное содержание углерода на поверхности периклазовых порошков после помола в вибромельнице по сравнению с поверхностью частиц после струйного помола обусловлено более высокой дефектностью частиц, связанной с механизмом помола и энергонапряженностью агрегата. Наличие трещин, глубоких царапин дополнительно нарушает структуру кристалла, повышая величину удельной поверхности и, как следствие, увеличивая концентрацию углерода в поверхностном слое. Удельная поверхность порошков вибрационного помола составляла 5,3 м²/г, в то время как порошков струйного помола 2,1 м²/г.

Изучение влияния соотношения различных компонентов шихты (оксида магния и углерода) проводили на экспериментальной электропуговой печи объемом 1.5 м³. Плавку периклаза вели на блок с последующим анализом полученного материала. Исследовано влияние углеродсодержащих материалов (графит, нефтяной и металлургический кокс) и магнийсодержашего сырья (кальцинированные брусит и магнезит, обожженный периклазовый порошок) на свойства, структуру и состав блока, из которого затем получали электроплавленые порошки оксида магния и изделия на их основе [10]. Анализ параметров блоков, плавленных в экспериментальной и промышленной печах, свидетельствует об идентичности протекаюших процессов.

Влияние концентрации углеродсодержаших материалов показало, что углерод активно участвует в формировании блока плавленого MgO. Он имеет различную структуру в зависимости от вида магнезиального сырья. Высокие температуры и парциальное давление газов и паров компонентов плавки вызывают выделение углеродистого компонента в плавленом периклазе. В плавленом блоке образуются зоны, различающиеся по химическому составу и цветности. Углерод располагается по плоскостям спайности и дефектам структуры периклаза. Как правило, размеры кристаллов, содержащих углерод, почти в 2 раза меньше, что свидетельствует о влиянии резко восстановительной среды на рост кристаллов периклаза. В плотной «черной» зоне блока содержание MgO составляет около 98% при практически полном отсутствии силикатных фаз. Микро-



Рис. 6. Микроструктура плавленого периклаза: 1 — периклаз; 2 — силикаты. × 50



Рис. 7. Дериватограмма черного периклаза фракции мельче 60 мкм: 1 — кривая потерь массы (*TG*); 2 — дифференциальная кривая потерь массы (*DTG*); 3 — кривая тепловых эффектов (*DTA*); 4 — температурная кривая

зондовый анализ (микроанализатор РЭМ XL фирмы «Филипс») порошков черного периклаза показывает содержание свободного углерода, концентрация которого в зависимости от зоны находится в пределах от 2,48 до 7,48 мас. %. Концентрация углерода в центре меньше, чем в периферийных участках кристаллов, а также зависит от места расположения кристалла в зерне и его размеров. В отличие от обычной плавки (без введения углерода), в процессе которой наблюдается насыщение кристаллов MgO ионами железа, в данном случае содержание железа в пересчете на Fe₂O₃ невелико и составляет от 0,08 до 0,15 мас. %. Кристаллы периклаза сильно корродированы и имеют мелкопористую структуру, которая способствует отложению дисперсного углерода в порах (рис. 6).

При нагревании тонкомолотого (< 60 мкм) черного периклаза начиная с температуры около 150 °С наблюдается постепенное увеличение теплового эффекта, и особенно при 340 °С; при этой же температуре происходит максимальное изменение массы образца примерно на 0,6 % (рис. 7). Экзотермический эффект связан с окислением углерода, находящегося на поверхности кристаллов периклаза, и возможным окислением примесей Mg и Fe. Последние частично компенсируют потери массы.

Таким образом, при формировании блока плавленого MgO возможна миграция углерода в структуру кристалла MgO. В кубической структуре катионы магния располагаются в пустотах октаэдрической упаковки атомов кислорода. Атомный радиус углерода ($r_{\rm C} = 0,71$ Å) позволяет заместить катион Mg²⁺ ($r_{\rm Mg^{2+}} = 0,78$ Å) в решетке периклаза, но интенсивного замещения при кристаллизации не происходит. При температуре кристаллизации расплава MgO,

Библиографический список

1. *Кащеев, И. Д.* Оксидноуглеродистые огнеупоры / *И. Д. Кащеев.* — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 265 с.

2. *Сиваш, В. Г.* Плавленый периклаз / *В. Г. Сиваш, В. А. Перепелицын, Н. А. Митюшов.* — Екатеринбург : Уральский рабочий, 2001. — 584 с.

3. **Черепанов, А. М.** Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов / А. М. Черепанов, С. Г. *Тресвятский.* — М.: Металлургия, 1964. — 400 с.

4. **Routschka G.** Refractory Vaterials : Design-Properties-Testing / *G. Routschka, H. Wutnow.* — Essen : Vulkan-Verlab GmbH, 2012. — 320 p.

5. **Куликов, И. С.** Термодинамика оксидов : справочное издание / И. С. Куликов. — М. : Металлургия, 1986. — 344 с.

6. **Мамыкин, П. С.** Влияние углерода на рост кристаллов оксида магния из газовой фазы / П. С. Мамыкин, И. Д. Кащеев, В. А. Перепелицын // Изв. АН близкой к температуре его плавления, углерод находится не в одноатомном состоянии, а в виде группировок, состоящих из нескольких атомов, вхождения которых в решетку периклаза не происходит. Поэтому миграция углерода происходит в твердой фазе и протекает в диффузионном режиме; об этом свидетельствует также распределение углерода в кристаллах периклаза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены физико-химические возможности вхождения углерода в структуру плавленого оксида магния при его кристаллизации из расплава. Установлено, что плавленый периклаз содержит углерод, который при помоле периклаза концентрируется на поверхности кристаллов измельченного MgO. При тонком помоле в вибрационной мельнице концентрация углерода на поверхности частиц MgO выше, чем при помоле в струйной мельнице, и составляет 41,40 и 35,42 мас.% соответственно. Плавка оксида магния в экспериментальной дуговой электропечи подтвердила возможность получения черного периклаза.

СССР. Неорганические материалы. — 1969. — Т. V, № 7. — С. 1218–1223.

7. **Рогалин, М. И.** Справочник по углеграфитовым материалам / *М. И. Рогалин, Е. Ф. Чалых.* — Л. : Химия, 1974. — 208 с.

8. *Елютин, В. П.* Взаимодействие окислов металлов с углеродом / *В. П. Елютин, Ю. А. Павлов, В. П. Поляков* [и др.]. — М. : Металлургия, 1976. — 360 с.

9. *Курдюмов, А. В.* Полиморфные модификации углерода и нитрида бора : справочное издание / *А. В. Курдюмов, В. Г. Малоголовец, Н. В. Новиков* [и др.]. — М. : Металлургия, 1994. — 318 с.

10. Пат. 2188807 РФ, МПК С 04 В 35/04, 35/657. Способ получения черного периклаза / Абрамов Е. П., Вяткин А. А., Кащеев И. Д., Александров Б. П.; опубл. 2003, Бюл. № 12. ■

> Получено 04.08.14 © И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ICACC 15— 39-я конференция и выставка высокотехнологичной керамики и композитов 25– 30 января 2015 г. г. Сейтона-Бич, США www.ceramics.org

№ 11 2014