

Д. т. н. **К. Н. Вдовин** (✉), д. т. н. **В. В. Точилкин**, к. т. н. **К. Г. Пивоварова**

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет
им. Г. И. Носова», г. Магнитогорск, Россия

УДК 621.746.047:669.054.2

БЕТОНЫ СОСТАВА $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПЕРЕГОРОДОК ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША МНЛЗ

Рассмотрена возможность применения вторичного сырья при изготовлении перегородок промежуточного ковша МНЛЗ. Установлено, что при использовании муллитокремнеземистого утилизированного заполнителя в бетоне для изготовления перегородок необходимо проводить их разогрев в три этапа. Разогрев перегородок в цехе проводится в окислительной атмосфере, поэтому возможно выгорание из них графита. Это может привести к снижению шлакоустойчивости перегородок в процессе службы в промежуточном ковше МНЛЗ.

Ключевые слова: перегородка, промежуточный ковш, бетонная смесь, дифференциально-сканирующая калориметрия.

Характер потока жидкого металла в промежуточном ковше при непрерывной разливке является определяющим фактором, влияющим на распределение неметаллических включений в заготовке. Один из способов уменьшения содержания их в непрерывнолитой заготовке — асимимляция покровным шлаком промежуточного ковша [1].

Для ограничения прямого потока металла в сталеразливочное отверстие в промежуточном ковше устанавливаются специальные устройства, например перегородки, обеспечивающие отделение неметаллических включений за счет организации потоков металла в нужном направлении [2].

Огнеупорные перегородки работают в тяжелых условиях контакта с жидкими шлаком и металлом, термических ударов. Учитывая это, для изготовления перегородок применяют высококачественные низкоцементные и ультранизкоцементные бетонные смеси на основе корунда, обеспечивающие высокую конструкционную прочность, химическую и деформационную устойчивость изделий при высоких температурах [3].

В настоящее время усиливающиеся требования к охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов, а также стремление снизить себестоимость производства и количество промышленных отходов, заставляют искать пути применения отходов производства в технологии получения огнеупорных материалов [4].

Наиболее перспективны в качестве заполнителей для огнеупорных бетонов промышленные отходы, содержащие закристаллизованные стабильные соединения — хромглиноземистые [5] и карбидкремниевые [6].

На Магнитогорском металлургическом комбинате (ММК) проведена работа по замене заполнителя из дорогостоящего корунда в составе сухой бетонной смеси СВН-80 для изготовления перегородок промежуточного ковша на более дешевый заполнитель муллитокремнеземистый утилизированный (ЗМКУ), получаемый при замене футеровки чугуновозных ковшей (табл. 1) и представляющий собой материал муллитокорундового состава с добавками графита и карбида кремния ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$).

В табл. 1 сопоставлены химические составы огнеупоров системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$, используемых обычно для футеровки ванны металла в чугуновозном ковше типа торпедо и шлакового пояса, а также ЗМКУ, применяемого в качестве заполнителя в бетонной смеси для изготовления перегородок промежуточного ковша МНЛЗ на ММК. Видно, что содержание графита в ЗМКУ намного меньше, чем в исходной футеровке. Это подтверждают авторы работы [7], считающие, что основная причина из-

Таблица 1. Химический состав $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$ -композиций

Массовая доля компонента, %	Исходная футеровка [7]		Футеровочный бой чугуновозных ковшей (ЗМКУ)
	ванны металла	шлакового пояса	
Al_2O_3	56,0	64,2	73,1
SiO_2	21,3	8,8	21,8
SiC	8,8	8,8	5,2
MgO	—	5,8	—
Fe_2O_3	—	—	1,2
$C_{\text{своб}}$	7,3	7,2	3,1



К. Н. Вдовин
E-mail: vdovin@magtu.ru

носа футеровки заливочных и чугуновозных ковшей в процессе службы при 1370–1450 °С — окисление (выгорание) углерода, сопровождающееся последующим ухудшением показателей физико-механических свойств и интенсивным размыванием изделий чугуном и шлаком.

Интенсивность выгорания графита в разработанной бетонной смеси во время службы будет зависеть от ее зернового состава и содержания исходных компонентов, а также от формирующихся в процессе высокотемпературных разогрева и термообработки (температура службы 1400–1550 °С) фазового состава и структуры материала [8].

Разработанная на ММК бетонная смесь с заполнителем на основе ЗМКу содержит добавки высокоглиноземистого цемента (ВГЦ), реактивной глины, пластификатора и микрокремнезема и имеет физико-химические показатели, близкие к показателям бетонной смеси СВН-80 (табл. 2).

Перегородки вместе с промежуточным ковшом перед службой подвергаются высокотемпературному разогреву в цеховых условиях до 1100–1200 °С по режиму, разработанному изготовителем бетона. При разогреве учитываются фазовый состав ВГЦ, степень упаковки частиц бетона, физико-химические процессы, происходящие при дегидратации минералов цемента при твердении.

Исследование физико-химических процессов (дегидратации и окисления), протекающих при высокотемпературном разогреве перегородок из бетонной смеси состава Al_2O_3 –SiC–C, изготовленной на основе ЗМКу, является целью проведенной работы. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на термоанализаторе STA 449F3 были исследованы физико-химические процессы, происходящие при нагревании изготовленной в ЗАО «Огнеупор» ММК бетонной смеси состава Al_2O_3 –SiC–C во время сушки при 400 °С. Результаты исследования представлены на рис. 1.

Эндотермический эффект, наблюдаемый при 126,8 °С, обусловлен удалением физической воды. Эндотермические эффекты при 249,5 и

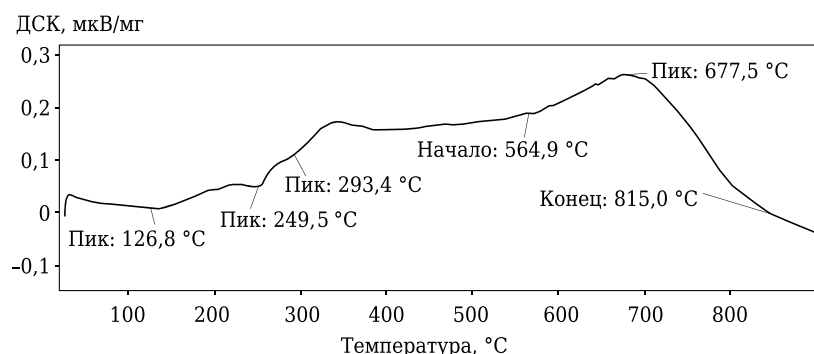


Рис. 1. ДСК-кривая бетонной смеси состава Al_2O_3 –SiC–C на основе заполнителя муллитокремнеземистого утилизированного для изготовления перегородки промежуточного ковша МНЛЗ

Таблица 2. Показатели перегородок промежуточного ковша

Показатели	Перегородка из бетонной смеси	
	СВН-80 [3]	исследуемой
Массовая доля, %:		
Al_2O_3	81,4–86,7	81,4
SiO_2	1,40–1,73	9,20
Fe_2O_3	2,00–2,97	1,16
CaO	3,03–7,20	3,50
SiC	–	3,50
C	–	1,80
Открытая пористость, %, после термообработки при 400 °С	18,4–20,2	16,2–18,2
Предел прочности при сжатии, МПа, после термообработки при 400 °С	36,6–92,4	36,1–91,8
Термостойкость (1300 °С – вода), теплосмены	8–9	9–10

Таблица 3. Составы Al_2O_3 –SiC–C-композиций, мас. %

Материал	Al_2O_3	SiC	C
Бетонная смесь	81,4	3,5	1,6
Набивная масса [8]	90,0	5	5
	75	20	5

293,4 °С связаны с выделением основной гидратной воды, образующейся при твердении ВГЦ. Выделение остаточной химически связанной воды наблюдается в интервале 350–600 °С. Экзотермический эффект с максимумом при 677,5 °С соответствует реакции окисления (выгорания) графита, интенсивно протекающей при 565–815 °С, что несколько ниже, например, температурного интервала выгорания графита (800–1000 °С) в корундографитовых набивных массах [8]. Это различие объясняется разными химическими составами представленных материалов (табл. 3).

Исследования, проведенные методом ДСК, характеризуют физико-химические процессы, происходящие при нагреве бетонной смеси до 1000 °С и связанные с выделением воды (физической и химически связанной гидратной) и окислением графита.

Видно (см. рис. 1), что выделение воды из бетонной смеси происходит в трех температурных интервалах: 20–160, 160–350 и 350–500 °С. Интервалы сопоставимы с температурными кривыми сушки-разогрева некоторых низкоцементных бетонов [9], для которых производители бетонов обычно предусматривают три выдержки при постоянной температуре: первую при 125–150 °С — это температура удаления из бетонного слоя физической свободной воды; вторую, самую важную, при 350 °С, при которой происходит удаление основной гидратной воды;

третью при 500–650 °С, связанную с удалением (испарением) остаточной воды. Третья выдержка предусматривается не всегда.

Выделение воды из бетонной смеси в зависимости от температуры изучали с помощью анализатора углерода и воды CW MULTISHASE фирмы ELTRA (рис. 2).

При разогреве бетонной перегородки вода почти полностью удаляется до 600 °С, ее количество в бетонной смеси составляет около 2,6 %. Наибольшее количество воды (1,4 %) удаляется во втором температурном интервале (160–350 °С). Количество воды, удаляемой в первом и третьем температурных интервалах, примерно одинаково (0,6 %), что указывает на необходимость третьей выдержки при постоянной температуре в реальных условиях разогрева перегородки.

По результатам проведенных исследований при высокотемпературном разогреве перегородок до 1200 °С рекомендуется проводить три выдержки при постоянной температуре, что подтверждает правильность разработанных производителями бетона технологических инструкций разогрева бетонных перегородок в условиях электросталеплавильного и кислородно-конвертерного цехов ММК, т. е. с тремя выдержками при постоянной температуре.

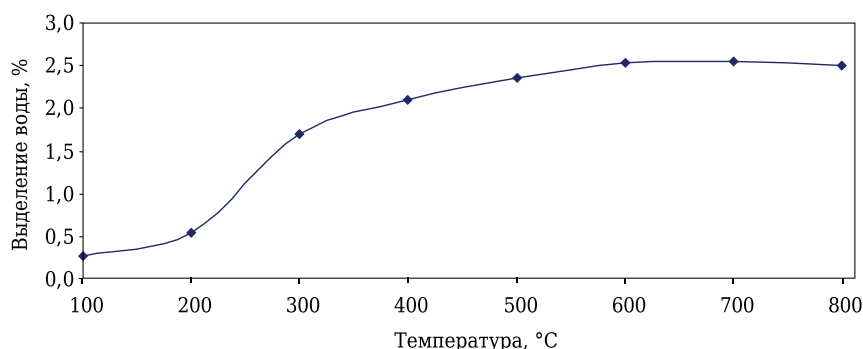


Рис. 2. Зависимость выделения воды от температуры из бетонной смеси состава $Al_2O_3-SiC-C$ на основе заполнителя ЗМКу для перегородки промежуточного ковша МНЛЗ

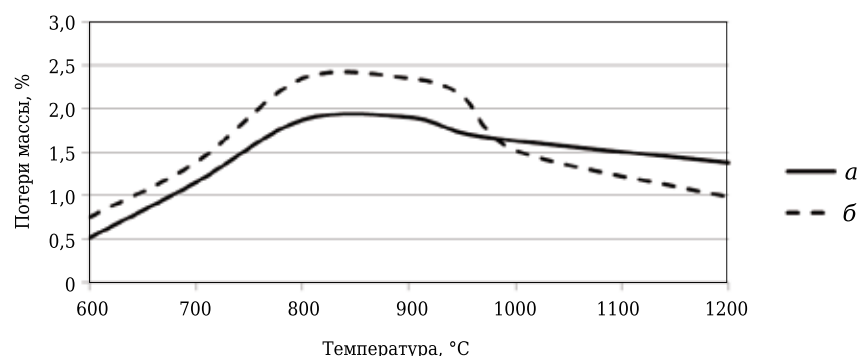


Рис. 3. Потери массы образцами бетонной смеси состава $Al_2O_3-SiC-C$ на основе заполнителя ЗМКу (а) и карбида кремния (б) для изготовления перегородки промежуточного ковша МНЛЗ в зависимости от температуры

С целью определения стойкости к окислению бетонной смеси на основе композиции $Al_2O_3-SiC-C$ с добавкой ВГЦ исследованы образцы после полного удаления воды при 550 °С. Были определены потери массы образцов при нагреве их в камерной высокотемпературной лабораторной электропечи печи ПЛ 5/12,5 до 1200 °С. По полученным данным был построен график зависимости потери массы от температуры (рис. 3).

Потери массы в интервале 600–800 °С связаны с выгоранием графита, что совпадает с результатами исследования, полученными с помощью ДСК-анализа. Потери массы в интервале 950–1200 °С соответствуют окислению карбида кремния.

Следует отметить, что характер взаимодействия порошковых материалов с газами, в том числе с кислородом воздуха, значительно отличается от такого же взаимодействия материалов в компактном виде, что обусловлено большой величиной удельной поверхности первых и, как следствие, повышенной поверхностной энергией частиц. Вследствие этого температуры начала окисления компонентов сухой бетонной смеси сдвинуты в область более низких величин, чем это указано в литературных данных [6], и может иметь место при разогреве перегородок в условиях цеха.

Проведенные исследования показали:

- производство бетонных перегородок из бетонных смесей с использованием в качестве заполнителя промышленных отходов в виде муллитокремнеземистого утилизированного заполнителя, получаемого при замене футеровки чугуновозных ковшей, возможно;
- количество воды, оставшейся в перегородках после изготовления и сушки при 400 °С у изготовителя, 2,6 %;
- разогрев перегородок в цехе проводится в окислительной атмосфере, поэтому возможно выгорание графита в перегородках, изготовленных с применением промышленных отходов, содержащих в своем составе графит и карбид кремния; это может привести к снижению шлакоустойчивости перегородок в процессе службы в промежуточном ковше МНЛЗ;
- разогрев перегородок необходимо проводить в три этапа с тремя выдержками при постоянной температуре.

Библиографический список

1. **Вдовин, К. Н.** Рафинирование стали в промежуточном ковше МНЛЗ : монография / К. Н. Вдовин, М. В. Семенов, В. В. Точилкин. — Магнитогорск : ГОУ ВПО МГТУ, 2006. — 118 с.
2. **Вдовин, К. Н.** Непрерывная разливка стали / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, И. М. Ячиков. — Магнитогорск : Изд-во Магнитогорского техн. ун-та, 2012. — 540 с.
3. **Кащеев, И. Д.** Разработка технологии изготовления продувочных перегородок для промежуточных ковшей / И. Д. Кащеев, А. Г. Валуев, И. С. Чеусов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2008. — № 7. — С. 24–27.
4. **Пыриков, А. Н.** Экология, состояние и перспективы применения огнеупорных материалов и их отходов / А. Н. Пыриков, С. К. Вильданов, А. В. Лиходиевский, П. И. Черноусов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 165–168.
5. **Абызов В. А.** Выбор рациональных областей применения промышленных отходов в технологиях жаростойкого бетона / В. А. Абызов // Вестник ЮУрГУ. — 2008. — № 25. — С. 37–39.
6. **Теуда, Х.** Коррозионные свойства SiC-огнеупоров при высокой температуре / Х. Теуда, Ю. Хойс, Н. Биомато // Огнеупоры и техническая керамика. — 2011. — № 11/12. — С. 49–54.
7. **Анголенко, Л. А.** Сравнительная характеристика стойкости к окислению набивных масс композиции

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$ на АФС до термообработки и после термообработки / Л. А. Анголенко, Г. Д. Семченко, С. В. Тищенко [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 2. — С. 38–43.

Angolenko, L. A. Oxidation resistance before and after heat treatment for compacted $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$ mixtures with aluminum-chromium-phosphate binder / L. A. Angolenko, G. D. Semchenko, S. V. Tishchenko [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 1. — P. 52–56.

8. **Белоусова, В. Ю.** Разогрев бетонной футеровки дна сталеразливочного ковша в условиях цеха / В. Ю. Белоусова, А. В. Черняков // Новые огнеупоры. — 2011. — № 1. — С. 27–32.

Belousova, V. Yu. Heating of a steel-pouring ladle bottom concrete lining under workshop conditions / V. Yu. Belousova, A. V. Chernyakov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 23–28.

9. **Очагова, И. Г.** Совершенствование корундографитовых изделий с добавкой карбида кремния ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$) для футеровки чугуновозных ковшей / И. Г. Очагова // Новые огнеупоры. — 2004. — № 10. — С. 104–105. ■

Получено 09.12.14

© К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин,
К. Г. Пивоварова, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

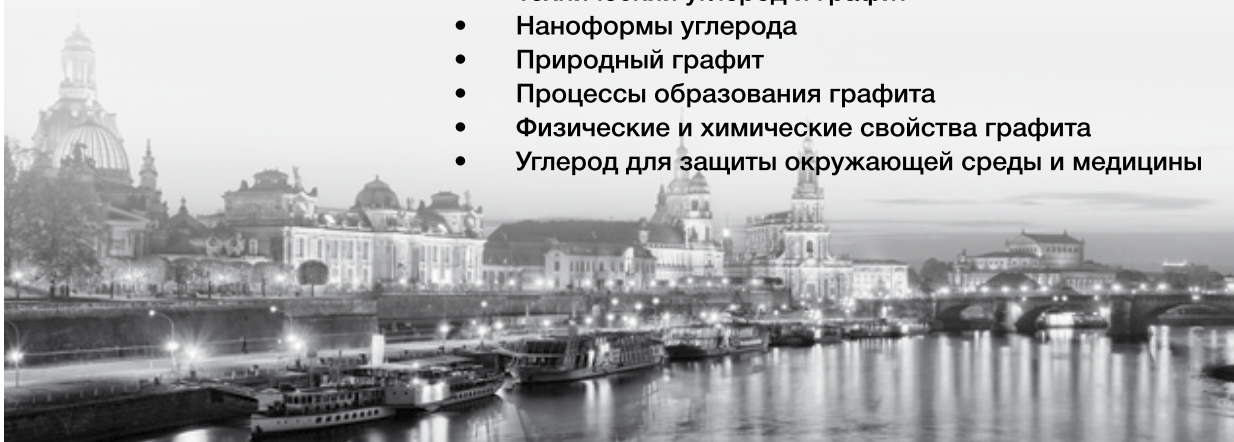


Ежегодная международная конференция по углеродным материалам — Карбон 2015

12–17 июля 2015 г.
г. Дрезден, Германия

Тематика:

- Активированный уголь и адсорбция
- Углерод, полученный на биомассе
- Сажа
- Углеродные волокна и композиты
- Углеродные материалы для хранения энергии
- Гранулированный уголь и графит
- Технический углерод и графит
- Наноформы углерода
- Природный графит
- Процессы образования графита
- Физические и химические свойства графита
- Углерод для защиты окружающей среды и медицины



<http://www.carbon2015.org>