



К. т. н. **К. И. Иконников**<sup>1</sup> (✉), к. т. н. **А. А. Кондрукевич**<sup>1</sup>,  
к. т. н. **Н. С. Съёмщиков**<sup>1</sup>, д. х. н. **А. В. Беляков**<sup>2</sup>, к. х. н. **М. Л. Косточка**<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ООО «ВПО Сталь», г. Одинцово Московской обл., Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

<sup>3</sup> АНО «Центр химических экспертиз», Москва, Россия

УДК 621.742.48:666.762.32.094.3

## СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СВЯЗКЕ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ\*

Приведены результаты исследований изменения структуры связки в периклазоуглеродистых огнеупорах при их термообработке в окислительной среде. После полного выгорания при 1000 °С углерода, скрепляющего зерна периклаза, снижение прочности огнеупора при сжатии, измеренной при комнатной температуре, составило 64 % от исходной, но изделие не рассыпалось. Роль связки при этом играла неорганическая химическая связка, состоящая из высокодисперсных силикатов кальция и железа и тонкой фракции твердых растворов оксидов магния, кальция и железа. Полученные результаты позволят надежнее прогнозировать изменение свойств огнеупоров при службе, исходя из применяемых сырьевых компонентов.

**Ключевые слова:** периклазоуглеродистые (ПУ) изделия, углеродсодержащие компоненты (УК), связка, чешуйчатый графит, периклаз, сталеразливочный ковш.

**В** настоящее время широко изучены механизмы взаимодействия углеродсодержащих компонентов (УК) с основной фазой в периклазоуглеродистых (ПУ) материалах. Согласно многочисленным источникам [1–4] их роль заключается в предотвращении инфильтрации шлака в огнеупорный материал, поскольку УК обладают низкой смачиваемостью шлаком. Газообразные продукты окисления углерода заполняют поры и создают противодавление, препятствуя проникновению шлака. Восстановление оксида магния до металла или летучих субоксидов дополнительно увеличивает давление газа в порах изделия. Вместе с тем на границе между слоем шлака и не измененными по фазовому составу участками ПУ-изделия установлено образование плотного слоя вторичного MgO [1, 2]. Благодаря газотранспортным реакциям магний и его летучие субоксиды переносятся в более холодный слой ПУ-изделия, окисляются до MgO кислородом воздуха, проникающим с внешней стороны огнеупора. Оксид магния выделяется в порах ПУ-огнеупоров, образуя в них плотный

слой, препятствующий проникновению к границе с расплавом шлака кислорода воздуха. Следует отметить также, что введение графита существенно повышает термостойкость MgO–C изделий.

Согласно данным [3, 4] установлено, что в процессе термообработки ПУ-материалов происходит частичное коксование углеродсодержащих компонентов с образованием каркаса, связывающего зерна MgO. Однако это не в полной мере отражает механизмы структурообразования в ПУ-огнеупорах. В последнее время на многих металлургических предприятиях наметились тенденции перехода от футеровки рабочего слоя дна сталеразливочного ковша из штучных огнеупоров к монолитной футеровке [5]. Это повлекло за собой более длительный разогрев агрегата газовыми горелками, что приводит к глубокому обезуглероживанию (окислению) поверхностного слоя оксидно-углеродистых огнеупоров, вызывая повышенный износ и снижая ресурс рабочего слоя футеровки.

При анализе влияния качества, количества чешуйчатого углерода и соотношения антиокислительных добавок на толщину обезуглероженного слоя было замечено, что даже при достаточно глубоком выгорании УК огнеупорное изделие сохраняет свою целостность (рис. 1, а), в том числе при существенных механических нагрузках. На рис. 1, а показан внешний вид изделий после термообработки на воздухе, на рис. 1, б — разрез изделий, в поверхностных областях которых углерод уже выгорел, а в цен-

\* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (7–8 апреля 2016 г., Москва).



К. И. Иконников  
E-mail: elendevel@gmail.com

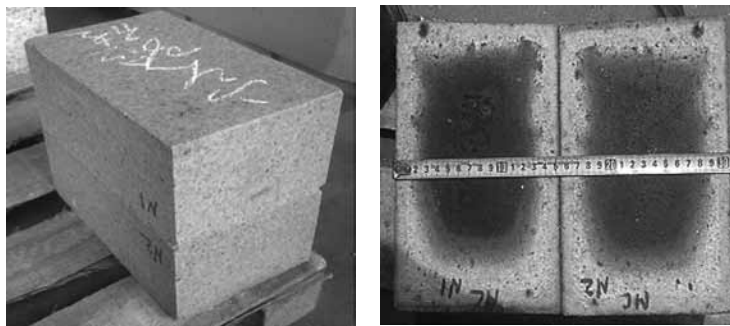


Рис. 1. Вид ПУ-изделий после термообработки в окислительной среде

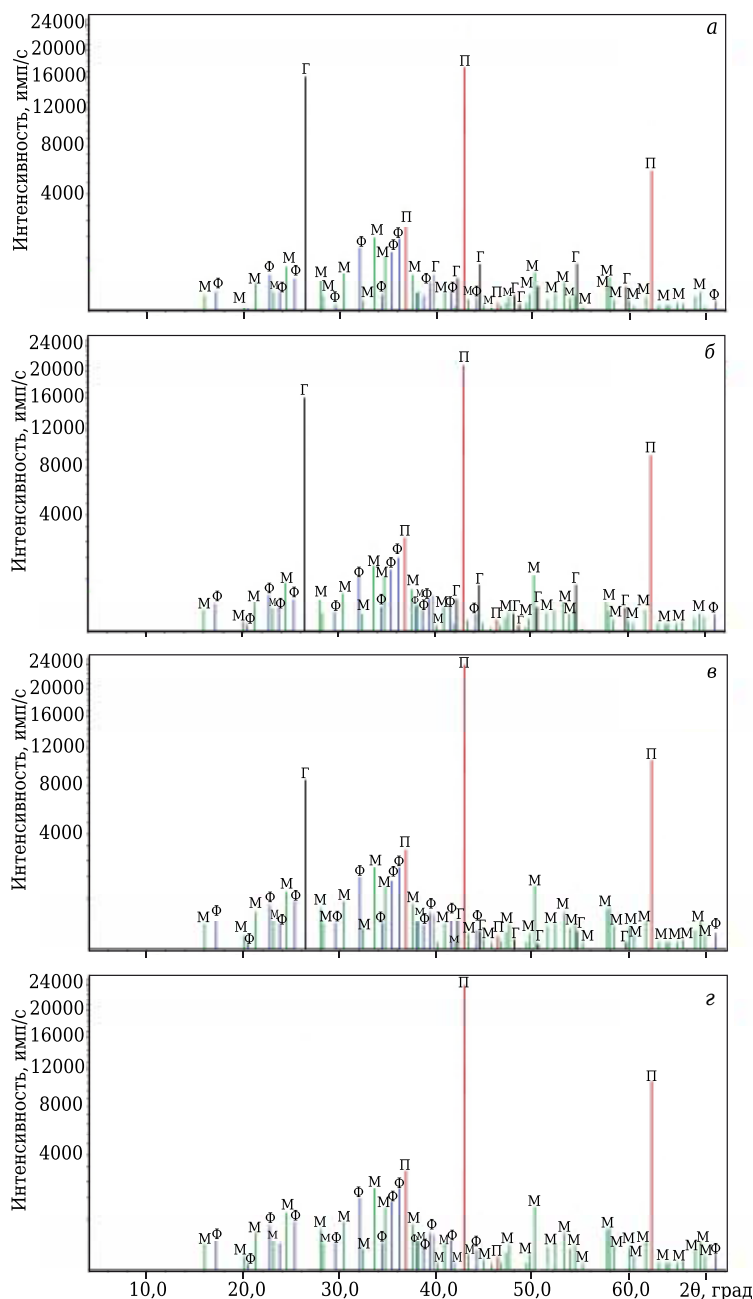


Рис. 2. Результаты РФА образцов при 20 °C (а) и термообработанных на воздухе при 260 (б), 600 (в) и 1000 °C (г): П — периклаз; М — монтичеллит; Ф — форстерит; Г — графит

тральных, имеющих более темную окраску, еще сохранился.

В настоящей работе был проведен комплекс исследований, направленных на установление природы и характера физико-химических процессов, происходящих в структуре ПУ-огнеупоров после их термообработки в воздушной среде. Исследования включали качественный и количественный химический анализ, рентгенофазовый анализ (РФА), дифференциально-термические (ДТА), петрографические и микроскопические исследования, в том числе с использованием растровой электронной микроскопии. Из ПУ-огнеупоров, применяемых для шлакового пояса сталеразливочного ковша, были вырезаны образцы в форме кубиков с размером ребра 50 мм, которые прокаливали на воздухе при 260, 600 и 1000 °C (скорость нагревания 2 °C/мин, выдержка при конечной температуре 3 ч). Кроме того, у этих образцов определяли пикнометрическую плотность и предел прочности при сжатии.

В образцах, прокаленных при 1000 °C в окислительной среде в течение 3 ч, наблюдали полное выгорание чешуйчатого графита, о чем свидетельствуют результаты РФА образцов, прокаленных при различных температурах (рис. 2), и данные рентгенофлуоресцентного анализа, потерь при прокаливании  $\Delta m_{\text{прк}}$  (табл. 1). При переходе от рис. 2, а к рис. 2, в пики, относящиеся к углероду, уменьшаются, а на рис. 2, г — отсутствуют. Химический состав образца, прокаленного при 1000 °C (в пересчете на оксиды), %: MgO 79,47, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,24, SiO<sub>2</sub> 1,69, K<sub>2</sub>O 0,05, CaO 1,02, TiO<sub>2</sub> 0,02, MnO 0,048, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,52, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,07, SO<sub>3</sub> 0,04,  $\Delta m_{\text{прк}}$  15,03. На кривой ДТГ при 260 °C наблюдали потери массы, что может быть связано с удалением влаги. Потери массы около 600 °C могут быть связаны с выгоранием временной технологической связки и частичным обезуглероживанием, при 1000 °C — удалением оставшихся УК. Данные по  $\Delta m_{\text{прк}}$ , результаты рентгенофлуоресцентного анализа и РФА подтверждают полное удаление всего углерода после термообработки при 1000 °C.

Предел прочности при сжатии исследованных образцов (табл. 2) после термообработки снижается относительно низкотемпературной прочно-

сти: на 44 % после термообработки при 600 °С и на 64 % при 1000 °С. Это вызвано выгоранием УК, скрепляющих зерна периклаза, а также связанным с этим увеличением пористости. Однако следует отметить, что образцы сохраняют свою форму и разрушаются только при существенных механических нагрузках. Это свидетельствует о том, что связка огнеупора состоит не только из УК.

По результатам петрографии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено, что прокаливание в интервале 260–1000 °С не приводит к существенному изменению габитуса зерен различных размеров (рис. 3, а–з). Наблюдается агрегирование мелких зерен (<5 мкм), как расположенных на поверхности более крупных кристаллов (>40 мкм), так и представленных са-

Таблица 1. Потери массы при прокаливании образцов ПУ-огнеупора в воздушной среде в зависимости от конечной температуры термообработки  $T_{\text{кон}}$

| $T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{кон}}, ^\circ\text{C}$ | Время, ч | $\Delta m_{\text{прк}}, \%$ |
|----------------------------------|----------------------------------|----------|-----------------------------|
| 20                               | 260                              | 4        | 0,73                        |
| 260                              | 600                              | 4        | 4,49                        |
| 600                              | 1000                             | 4        | 9,37                        |

Таблица 2. Прочность образцов после термообработки на воздухе при различных температурах

| Номер образца    | Предел прочности при сжатии образцов, МПа |                   |            |             |
|------------------|-------------------------------------------|-------------------|------------|-------------|
|                  | нетермообработанных                       | термообработанных |            |             |
|                  |                                           | при 260 °С        | при 600 °С | при 1000 °С |
| 1                | 43,8                                      | 39,1              | 24,6       | 15,8        |
| 2                | 46,7                                      | 45,3              | 26,4       | 13,2        |
| 3                | 40,8                                      | 43,6              | 22,6       | 18,2        |
| Среднее значение | 43,8                                      | 42,7              | 24,6       | 15,7        |

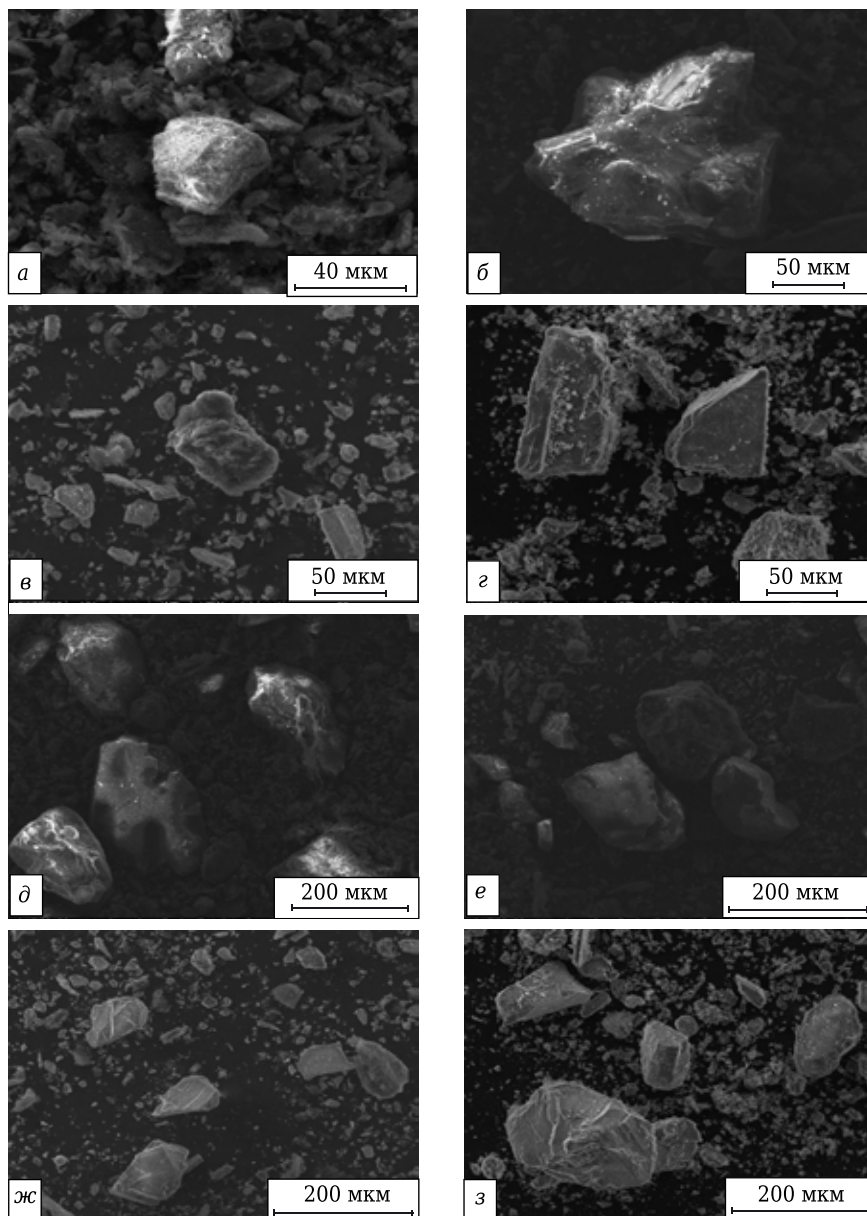


Рис. 3. СЭМ-фотографии образцов при 20 °С (а) и термообработанных на воздухе при 260 (б), 600 (в) и 1000 °С (з) (скорость нагревания 2 °С/мин): а–з —  $\times 1000$ ; д–з —  $\times 500$

мостоятельно (рис. 3, д–з). Количество фракции мельче 5 мкм составляет около 5 мас. %.

Установлено, что после выгорания углерода неорганическая химическая связка, скрепляющая крупные зерна периклаза, представлена многокомпонентной системой. Связка представлена тонкой фракцией периклаза, входящего в твердый раствор  $Mg_{1-x}(Ca,Fe)_xO$ , и тонкодисперсной фракцией силикатов  $(Mg_{1-x}Fe_x)SiO_4$  и  $CaMgSiO_4$ , содержание которых по данным РФА составляет 3–5 мас. %. Образование силикатов может быть вызвано применением связок на основе кремнезоля или жидкого стекла с повышенным содержанием  $SiO_2$ .

Присутствующая в огнеупоре неорганическая химическая связка соединяет крупные зерна периклаза и предотвращает разрушение огнеупоров даже после их полного обезуглероживания в воздушной среде. При этом неорганическая химическая связка имеет природу, не связанную с углеродсодержащими компонентами. Таким образом, связывание крупных зерен периклаза происходит не только под действием углеродистого компонента огнеупора, но и неорганической химической связкой. При комнатной и невысоких температурах основной вклад в прочность оксидно-углеродистого огнеупора вносит углеродсодержащая связка. При высоких температурах, особенно после полного выгорания углерода, прочность огнеупора обеспечивает неорганическая химическая связка, включающая высокодисперсные компоненты основной оксидной фазы и присутствующие в ней примеси. Для исследованной системы (ПУ-огнеупоров) неорганическая связка состоит преимущественно из тонкодисперсных твердых растворов  $Mg_{1-x}(Ca,Fe)_xO$  и тонкодисперсных фракций силикатов, представленных  $(Mg_{1-x}Fe_x)SiO_4$  и  $CaMgSiO_4$ . При относительно низкой температуре (1000 °C) упрочнению неорганической химической связки и ее контактов с крупными зернами периклаза, видимо, способствуют окислительно-восстановительные реак-

ции в оксидах металлов, связанные с углеродом и монооксидом углерода. Образующиеся субоксиды металлов могут давать с другими компонентами связки легкоплавкие эвтектики. Несмотря на то, что субоксиды являются летучими, они успевают ускорить диффузионный массоперенос и упрочнение материала. В дальнейшем субоксиды либо улетучиваются, либо при достаточном парциальном давлении кислорода снова превращаются в оксиды и поэтому не ухудшают драматически высокотемпературные свойства огнеупоров. Хотя прочность огнеупора после полного выгорания углерода значительно понижается (почти в 2 раза по сравнению с прочностью исходных), ее достаточно, чтобы огнеупор сохранял свою форму. Знание принципов и механизмов структурообразования в ПУ-изделиях в процессе их службы и выгорания углерода позволит надежнее прогнозировать изменение свойств огнеупоров при службе, исходя из природы заложенных в них сырьевых компонентов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. После удаления термообработкой на воздухе при 1000 °C всех углеродсодержащих компонентов из периклазоуглеродистых огнеупоров они не рассыпались и сохранили 36 % своей исходной прочности.

2. Прочность периклазоуглеродистых огнеупоров обеспечивает не только присутствие углеродсодержащих компонентов, но и неорганическая химическая связка, состоящая из тонкой фракции твердых растворов  $Mg_{1-x}(Ca,Fe)_xO$  и тонкодисперсных фракций силикатов  $(Mg_{1-x}Fe_x)SiO_4$  и  $CaMgSiO_4$ , содержание которых по данным РФА составляет 3–5 мас. %.

3. При низких температурах прочность периклазоуглеродистых огнеупоров определяется преимущественно присутствием углеродсодержащих компонентов, а после их удаления — неорганической химической связкой.

## Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Оксидноуглеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 256 с.
2. **Елютин, В. П.** Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В. П. Елютин, Ю. А. Павлов, В. П. Поляков, С. Б. Шеболаев. — М. : Металлургия, 1976. — 360 с.
3. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
4. **Hampel, M.** Carbon-bonded refractories — characterization of interaction between binder and

graphite : 49th International colloquium on refractories. Proceedings / M. Hampel, C. G. Aneziris // Stahl and Eisen. — 2006. — № 7/8. — S. 21–25.

5. **Съёмщиков, Н. С.** Разработка футеровки сталеразливочных ковшей (обзор опыта работы) / Н. С. Съёмщиков, А. А. Кондрукевич, К. Н. Бельмаз // Новые огнеупоры. — 2013. — № 7. — С. 3–9. ■

Получено 26.05.16

© К. И. Иконников, А. А. Кондрукевич,  
Н. С. Съёмщиков, А. В. Беляков,  
М. Л. Косточка, 2016 г.