

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

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

УДК 622.336:[666.76:666.974.2

ВЛИЯНИЕ ВИДА УГЛЕРОДА НА СВОЙСТВА НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ. Часть 2. Сравнительные технологические испытания неформованных углеродсодержащих огнеупорных материалов с различными видами углерода

Приведены результаты изучения влияния углеродного компонента на физико-химические и технологические свойства корундокарбидкремнийуглеродистого бетона. Показано, что углерод с более совершенной структурой обеспечивает лучшие реологические свойства бетонной смеси, большие плотность и прочность изделий, а также более высокую стойкость к окислению.

Ключевые слова: углерод, огнеупорный бетон, прочность, стойкость к окислению.

В предыдущей статье [1] описаны свойства различных углеродных материалов, применяемых при производстве огнеупорных бетонов. В настоящей статье приведено сравнение свойств используемых в огнеупорной промышленности России аморфного и технического углерода и графита зарубежного производства. Сравнивали физико-химические свойства графитов (зольный остаток, состав золы, размер и степень совершенства кристаллов — размер областей когерентного рассеяния, способность к окислению) со свойствами образцов низкоцементных корундокарбидкремнийуглеродистых бетонов, изготовленных по общепринятой технологии (предел прочности при сжатии, открытая пористость, кажущаяся плотность, дополнительная линейная усадка после сушки при 110 °С и обжига при 1100 и 1550 °С). В качестве образца сравнения использовали огнеупорный низкоцементный углеродсодержащий бетон, в шихте которого использовано связующее Carbores® Р. Характеристика стандартного бетона приведена ниже:

Содержание, мас. %:

Al ₂ O ₃ , не менее.....	70
CaO, не более.....	2
Fe ₂ O ₃ , не более.....	1,5
C, не более.....	3

Предел прочности при сжатии после термообработки при 1000 °С, МПа, не менее.....30

Кажущаяся плотность после термообработки при 1000 °С, г/см ³ , не менее.....	2,8
Зерновой состав, %:	
остаток на сетке № 6, не более.....	10
проход через сетку № 0063, не менее.....	25

Для изготовления образцов использовали готовую шихту бетона без углеродсодержащей добавки. Компоненты дозировали из расчета объема одного замеса 5,0 кг, исходные компоненты смешивали в лабораторном планетарном смесителе VLF-700 в последовательности, приведенной в табл. 1. В составе шихт меняли только углерод. На готовых шихтах определяли влажность (W, %) и индекс растекаемости, из шихт формовали образцы высотой и диаметром 50 мм в разъемных металлических формах. Сформованные образцы выдерживали в форме в течение 24 ч, затем формы разбирали и образцы выдерживали еще 48 ч. Далее образцы термообработывали при 110 °С в течение 24 ч и обжигали при 1100 и 1600 °С с выдержкой 2 ч при максимальной температуре. Кажущуюся плотность, водопоглощение и открытую пористость образцов определяли по ГОСТ 2409 методом насыщения в керосине, предел прочности при сжатии — по ГОСТ 4071.1. Стойкость к окислению оценивали по мощности безуглероженной зоны образца после обжига.

Таблица 1. Порядок смешения исходных компонентов

№ п/п	Подаваемый компонент	Время смешения, мин
1	Шихта бетона	1,0-2,0
2	Углерод	4,0-5,0
3	Вода — постепенное введение до появления характерных признаков готовой бетонной массы и смешение	5,0-8,0

✉
К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@yandex.ru

Основными свойствами, обеспечивающими стойкость углеродсодержащих неформованных огнеупоров, являются количество воды затворения и растекаемость бетонной смеси, открытая пористость $P_{отк}$ (кажущаяся плотность $\rho_{каж}$) сформованного изделия, предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ (изгибе) и стойкость к окислению. Углерод в неформованных огнеупорах обеспечивает увеличение стойкости к термическим ударам и химической стойкости к расплавам на основе железа, и как только углерод удаляется (выгорает или растворяется в металле/шлаке), коррозионная стойкость огнеупора резко снижается [2]. Стойкость безуглероженного слоя можно повысить за счет чистоты исходных материалов: чем более чистые огнеупорные материалы использованы, тем выше стойкость огнеупора [3], а также за счет повышенной спекаемости минеральной фазы и процессов контролируемого самоуплотнения в процессе спекания. Но основным фактором, влияющим на коррозионную стойкость углеродсодержащих огнеупоров, является процесс безуглероживания. Результаты определения физико-химических свойств представлены в табл. 2.

Технологические исследования показывают, что используемый углеродный материал влияет как на реологические, так и на физико-механические свойства углеродсодержащих бетонов. Бетоны с углеродистой составляющей в виде Carbores P или природного графита имеют меньшую водопотребность (~ 4,0 %) и хорошую растекаемость (60–64 %); углерод равномерно распределяется по объему образца. Использование в качестве углеродистого компонента технического углерода приводит к увеличению водопотребности до 4,4–4,5 % при том же уров-

не растекаемости (64–67 %). Использование технического углерода резко ухудшает реологические свойства смеси. При этом электродный графит и технический углерод занимают большую долю объема образца, а технический графит и тонкомолотый кокс распределяются в матрице образцов в виде отдельных зерен.

Обжиг при средних температурах (1100 °С) приводит к полному удалению углеродсодержащего компонента при использовании технического углерода, наименьшая толщина безуглероженной зоны установлена у образцов с графитом-196 LFO (5–7 мм). Толщина безуглероженной зоны образцов с Carbores P и Microcarbon TG MP 2 составляет 8–12 мм. Пористость и прочность всех образцов увеличиваются.

Обжиг при температуре эксплуатации бетона (1600 °С) с высокой скоростью подъема температуры (моделируя условия эксплуатации бетона в главном желобе доменной печи) приводит к коксованию углерода в структуре. При этом Carbores P и графит-196 LFO практически не выгорают, мощность безуглероженной зоны образцов с Microcarbon TG MP 2 составляет 7–10 мм, с техническим углеродом 20–25 мм; у образцов с техническим графитом наблюдается перерождение матрицы с образованием металлической фазы и/или стеклофазы.

Значительный рост прочности образцов с техногенным графитом после термообработки, а также характер их разрушения (слоистое раскалывание по плоскости приложенной разрушающей нагрузки) показывают, что присутствующие в них примеси в процессе обжига образуют стеклофазу, повышающую прочность при сжатии на холоду, но ухудшающую механические свойства при высоких температурах.

Таблица 2. Физико-химические свойства образцов

Свойства	Образец*						
	Carbores P	графит -196 LFO	Micro- carbon TG MP 2	ГЭ-2	П 324	ГИИ-Б	КЗО
Водопотребность, %	4,0	3,9	4,0	4,4	5,9	4,4	4,5
Индекс растекаемости, %	57,5	64,0	60,0	67,0	15,0	65,0	64,0
После термообработки:							
при 110 °С:							
$\rho_{каж}$, г/см ³	2,97	3,00	2,99	3,00	2,81	2,96	2,99
$P_{отк}$, %	10,0	8,5	10,0	10,2	16,0	12,5	11,0
W , %	3,5	2,8	3,4	4,2	5,6	4,6	4,2
$\sigma_{сж}$, МПа	44,0	49,0	38,0	40,0	13,0	41,0	51,0
при 1100 °С:							
$\rho_{каж}$, г/см ³	2,90	2,92	2,89	2,94	2,75	2,87	2,88
$P_{отк}$, %	14,0	13,0	13,5	14,9	21,0	15,8	15,7
W , %	4,6	4,5	4,7	5,1	7,6	5,5	5,4
$\sigma_{сж}$, МПа	78,0	65,0	42,0	47,0	16,0	62,0	68,0
при 1600 °С:							
$\rho_{каж}$, г/см ³	2,93	2,94	2,94	2,98	2,76	2,93	2,93
$P_{отк}$, %	13,0	12,0	12,4	12,3	16,0	13,0	13,2
W , %	4,5	4,1	4,2	4,2	5,8	4,6	4,4
$\sigma_{сж}$, МПа	57,0	68,0	44,0	65,0	26,0	60,0	73,0

* Carbores P — связка; графит-196 LFO и Microcarbon TG MP 2 — природный графит; ГЭ-2 — электродный графит; П 324 — технический углерод; ГИИ-Б — технический графит; КЗО — тонкомолотый кокс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Температура начала окисления наивысшая у графита-196 LFO, т. е. у природного графита с более совершенной структурой, несмотря на то, что крупнодисперсные материалы имеют меньшую удельную поверхность и начинают окисляться при более низких температурах.
2. По устойчивости к окислению в составе неформованных огнеупоров исследованные углеродные материалы можно расположить в ряду: графит-196 LFO, Microcarbon TG MP 2, электродный графит ГЭ-2, технический графит ГИИ-Б, тонкомолотый кокс КЗО, технический углерод П 324.
3. Плотность и состояние поверхности зерен углеродных материалов существенно влияют на реологические свойства неформованных огнеупоров: величина водопотребности наименьшая (3,9 %), а индекс растекаемости один из наибольших (64 %) у масс с графитом-196 LFO при высокой удельной поверхности и объемной доле в составе бетона, что обеспечивает высокие теплопроводность и химическую стойкость системы. Бетоны с техническим углеродом требуют большего количества воды затворения при меньшем или сравнимом уровне индекса растекаемости (см. табл. 2) и меньшей объемной доле углеродсодержащего компонента в образце.

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Исследование структуры и свойств графитов для производства огнеупоров. Часть 1. Физико-химические исследования графитов различных месторождений / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, В. М. Устьянцев, С. А. Поморцев // Новые огнеупоры. — 2015. — № 11. — С. 8–13.
2. **Бигеев, А. М.** Металлургия стали / А. М. Бигеев, В. М. Бигеев. — М.: МГТУ, 2000. — 544 с.
3. **Вислогужева, Э. А.** Анализ влияния качества периклазоуглеродистых огнеупоров на свойства футеровки

4. Повышенная водопотребность приводит к образованию более пористой структуры бетонных образцов как после сушки, так и после термообработки (см. табл. 2).
5. Предел прочности при сжатии всех образцов, кроме образцов с техническим углеродом, примерно одинаков и составляет 40–50 МПа после сушки, 50–78 МПа после термообработки при 1100 °С и 60–70 МПа после обжига при 1600 °С. Но характер разрушения образцов с техническим графитом свидетельствует о наличии в их структуре стеклофазы, которая может существенно ухудшить их механические свойства при температуре эксплуатации.
6. Показано, что бетоны со связующим Carbores P, графитом-196 LFO и Microcarbon TG MP 2 имеют большую стойкость к выгоранию углерода — после длительной термообработки при 1100 °С толщина обезуглероженной зоны у них составляет 10–12 мм. тогда как образцы с техническим углеродом полностью теряют углеродный компонент. После обжига при 1600 °С образцы с тонкодисперсным графитом практически не окисляются, в то время как в образцах с техническим углеродом толщина обезуглероженной зоны составляет от 7–10 (ГЭ-2) до 20–22 мм; при этом происходит перерождение матрицы с образованием металлической фазы и/или стеклофазы.

- конвертеров / Э. А. Вислогужева, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 129–133.
- Visloguzova, E. A.** Analysis of the effect of periclase-carbon refractory quality on converter lining life / E. A. Visloguzova, I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 2. — P. 83–87. ■

Получено 06.05.16
© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной,
В. М. Устьянцев, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



VII Научно-практическая конференция «Актуальные проблемы огнеупорного производства» 27–28 октября 2016 г., г. Санкт-Петербург

Тематика конференции:

- служба огнеупоров в металлургических агрегатах
- современные проблемы производства и эксплуатации огнеупоров (эффективного применения огнеупоров)
- современные неформованные огнеупорные материалы и изделия из них для металлургии
- сырьевая база огнеупоров
- рециклинг огнеупоров
- контроль качества и методы испытаний огнеупоров и огнеупорного сырья
- разработка стандартов (в рамках ТК 009 «Огнеупоры») и информационное обеспечение в области огнеупоров
- оборудование
- тенденции развития огнеупорной промышленности за рубежом
- вопросы импортозамещения огнеупорной продукции
- применение инновационных технологий при производстве огнеупорных материалов

Для составления программы конференции просьба сообщить в оргкомитет до 22 октября 2016 г. названия докладов, краткие аннотации к ним, ФИО автора и его контактные данные по факсу (812) 310-42-01 по e-mail: refinfo@mail.ru, asspbntc@nm.ru