

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ В СОСТАВЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Т.В. Варламова, Г.А. Лысова, С.И. Боровик

Модификация периклазоуглеродистых огнеупоров антиоксидантами является одним из способов повышения их износостойчивости. Рассмотрено влияние добавок на основе алюминия, магния, кремния и других составов на свойства данных материалов.

Одним из перспективных направлений в развитии производства огнеупорных изделий является разработка углеродсодержащих материалов. Технология периклазоуглеродистых огнеупоров, разработанная в 80-е годы XX в. в Японии, обеспечила высокий уровень развития металлургии [1]. Было найдено уникальное сочетание свойств: высокая устойчивость периклаза по отношению к железосиликатным шлакам, не менее высокая устойчивость графита ($T_{пл} = 3800\text{ }^{\circ}\text{C}$) в определенных условиях к этим же шлакам, связующий материал – специальные углеродные связки на основе фенолформальдегидных и фурановых смол, лигносульфонатов, пека и т.д. Периклаз и углерод не образует эвтектических смесей, что позволяет предполагать высокую огнеупорность [2]. Углерод обладает повышенной теплопроводностью при низком термическом расширении, что обеспечивает высокую термостойкость огнеупоров. Малая смачиваемость углерода металлом и шлаком и способность восстанавливать оксиды железа, повышая при этом вязкость и температуру плавления, предотвращает проникновение шлака вглубь огнеупоров. В последние годы производят углеродсодержащие огнеупоры, имеющие в составе наряду с оксидом магния оксид кальция и алюминия.

Однако периклаз и углерод при высокой температуре, в частности – в условиях конвертерного процесса являются термодинамически несовместимыми [3]. В результате их взаимодействия происходит окисление углерода и разрыхление структуры материала. Углеродные соединения огнеупоров взаимодействуют также с кислородом шлаков, металла, других возгоняющихся оксидов. Разрыхление структуры огнеупоров приводит к резкому уменьшению их износостойчивости [4]. Интенсивность окисления углеродных соединений – один из основных показателей, определяющих качество огнеупоров.

Важным направлением повышения эксплуатационных свойств данных материалов является стабилизация углерода, т.е. предотвращение выхода окисленного углерода из огнеупоров в процессе их службы [4, 5]. Процессы науглероживания и стабилизации углерода огнеупоров определяются в первую очередь технологическими параметрами, затем условиями службы огнеупоров.

Согласно [4], предотвращения окисления углеродсодержащих огнеупоров достигается следующими методами: химическим, структурным, физическим, атмосферным. Химический метод основан на применении углеродных соединений, окисляющихся в наименьшей степени, применении ингибирующих связей, комплексных антиоксидантов, препятствующих окислению соединений металлов.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению одного из способов стабилизации углерода – применению антиоксидантов в технологии изготовления углеродсодержащих огнеупоров.

В качестве антиоксидантов применяют материалы, имеющие более высокое сродство к кислороду в условиях службы, нежели углерод. В работах [2, 20] отмечено, что роль данных добавок сводится только к участию в процессах, понижающих парциальное давление кислорода, но также к участию в фазообразовании на поверхности, обеспечивающему условия формирования новых структур с повышенными прочностными и коррозионными характеристиками. К таким

добавкам относятся в первую очередь легкоокисляющиеся металлы (алюминий, магний и т.д.) и двух-, трехкомпонентные сплавы либо их бескислородные соединения (карбиды, бориды и т.д.) [24]. В [32] отмечено, что такой метод эффективен для поверхности изделий, контактирующих с металлом и/или шлаком. При более низких температурах для нерабочей поверхности изделий метод неэффективен.

Наиболее распространёнными антиоксидантами являются металлические алюминий и магний, либо их сплавы и составы на их основе. Об их использовании в качестве компонентов огнеупорных изделий и изучении влияния на окислительную способность, прочностные и коррозионные характеристики сообщается в работах [6, 7, 8, 21–29, 31–37, 39].

К 1983 г. доля периклазоуглеродистых огнеупоров в общем производстве конвертерных изделий японской фирмы «Куросаки ёгё» составила 70 % [7] и распространённым способом повышения качества таких изделий является введение добавок металлов, в частности алюминия. Алюминий в процессе службы огнеупора образует карбид алюминия Al_4C_3 , который распределяется по границам графитовых чешуек в виде белых кольцеобразных частиц, усиливая связь между огнеупорными зёрнами и повышая прочность огнеупоров, а также предотвращая окисление графита за счет большего сродства к кислороду [7, 24].

По данным [7, 24] в лабораторных условиях исследовалось влияние различных количеств добавок Al–Mg (обеспечивалось различное количество Mg при постоянном количестве Al) на свойства образцов, содержащих 20 % графита изначально и термообработанных при 1400 °С в течение двух часов. С увеличением количеств добавок улучшаются механические свойства и устойчивость к окислению. Лучшие результаты демонстрировали образцы, содержащие сплав Al–Mg: максимальная прочность на изгиб составила 14,5 Н/мм², а устойчивость к окислению (как величина обратная толщине обезуглероженного слоя образцов с ребром 50 мм, термообработанных при 1400 °С в течение двух часов) – 0,7 мм⁻¹. Сравнительные испытания вышеуказанных образцов проводились статическим и динамическим методом в индукционной печи, с использованием 100 кг стали и 6 кг шлака (основность около 3, общее содержание железа 10 %) при температуре 1650 °С. Статические испытания длились около 10 часов с заменой шлака каждые 2 часа, динамические – 2 часа при вращении металла и шлака со скоростью 3 с⁻¹. Лучшие результаты в обоих случаях показали образцы с алюмомагниевым сплавом (см. таблицу). При его введении снижается скорость окисления углерода оксидами железа шлака и повышается устойчивость к эрозии в результате упрочнения структуры огнеупоров.

Исследованиями в [34] установлено, что для получения MgO–C изделий с низким термическим расширением (обеспечивающим малое растрескивание футеровки в процессе службы) следует тонко измельчать алюминий и использовать связку с высоким остаточным содержанием углерода, обеспечивая тем самым предпочтительное образование карбида кремния в процессе службы огнеупора. При нагревании в среде азота коэффициент термического расширения MgO–C изделий имеет высокое значение ($2,5 \cdot 10^{-5}$ при 1200 °С), что, по мнению авторов, обусловлено образованием нитрида алюминия.

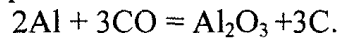
Влияние добавок на износостойкость периклазоуглеродистого огнеупора

| Добавка | Индекс износа | |
|---------------|---------------------|----------------------|
| | Статическим методом | Динамическим методом |
| Нет | 100 | 100 |
| Al | 86 | 86 |
| Сплав Al и Mg | 76 | 50 |

Вместо сплава на основе магния фирма «Nipon Steel» использовала в качестве антиокислителя более дешёвую добавку стекла и алюминия [24]. Химический состав стекла, %: SiO₂ – 45; Al₂O₃ – 13; CaO – 30; MgO – 12. Оптимальное соотношение стекла и алюминия в добавке 0,2–0,4. Опытные периклазоуглеродистые огнеупоры (78 % MgO и 18 % C) испытали в футеровке стен (ниже верхнего конуса) 175 т конвертера LD-OB. Скорость износа уменьшилась на 10 % по сравнению с изделиями, содержащими только алюминий. Для огнеупоров, содержащих и алюминий, и магний этот показатель составил 13 %, однако они значительно дороже и нецелесообразны в кладках с малым износом.

В работе [6], и ранее в [24], отмечено, что эффективность алюминия в отдельности и в сочетании с кремнием зависит от участка футеровки и условий сталеплавильного процесса. В основ-

ном антиоксиданты вводят в связующее, что способствует их равномерному распределению в огнеупорах [6, 24] и, по-видимому, с учетом данных [34], способствует преимущественному образованию карбида алюминия в процессе службы огнеупоров. Здесь же приведены результаты зарубежных исследований: сравнительное изучение огнеупорных материалов с добавками порошкообразного алюминия и без него показывает, что скорость износа огнеупоров с 18 % содержанием графита и добавкой порошка Al в 1,2–1,3 раза меньше, по сравнению с образцами, не имеющими антиоксидантов, и составляет 1,3–2,0 мм за плавку. Снижение потери массы огнеупора в приповерхностном слое происходит за счет уменьшения выгорания углерода, благодаря химическому процессу, включающему реакцию:



Определено, что металлический Al взаимодействует с CaO, входящим в состав шлака с образованием легкоплавких соединений, что может снижать коррозионную стойкость огнеупорного материала. Установлена оптимальная величина добавки алюминия – 3–4 %.

Авторы [6] исследовали влияние антиокислительных добавок порошков металлического алюминия и кристаллического кремния на свойства периклазоуглеродистых и алюмопериклазоуглеродистых огнеупоров, изготовленных с использованием в качестве связующего терморезинной смолы на основе резорцинового олигомера (РТОС). Порошки антиоксиданта предварительно вводили в связующее, затем добавляли в шихту. Состав шихты периклазоуглеродистых огнеупоров включал: порошки промышленного периклаза с определенным зерновым составом – 82,0–90,5 мас.%; чешуйчатый графит аттестованного состава – 7–15 мас.%; порошок алюминия (марки АСД, 10–15 мкм) – 2,5–3,0 %. Связующее добавляли в шихту сверх 100 % в количестве 7–10 %, исходя из необходимой величины предела прочности при сжатии. Образцы изготавливались методом полусухого прессования и подвергались термообработке в определенном режиме с выдержкой в течение 1 часа при 100 °С, 130 °С и максимально при 170 °С. Определяли среднюю плотность, открытую пористость и прочность на изгиб. Прочностные показатели полученных образцов лишь немного ниже тех же образцов, но без антиоксидантов (по мнению авторов, это связано с плохой смачиваемостью алюминия РТОС) и при этом являются достаточно высокими для обеспечения необходимых эксплуатационных свойств огнеупоров. Открытая пористость не превышала 10,9 %. Применение уротропина в составе изделия в качестве отвердителя повышало их керамические и механические характеристики. Алюмопериклазоуглеродистые огнеупоры содержали 10 % графита, в них варьировался зерновой состав используемых бокситов, доля которых составила 80–81 %, периклаза – 9–10 %, алюминия – 2,4–3 %, кремния – 0–0,6 %, в связующее (7 % сверх 100 %) добавляли уротропин – 3 %. Открытая пористость не превышала 13,7 %, предел прочности на сжатие – 47,6–59,0 МПа (для образцов без уротропина – 40,3–49,0 МПа). Степень декарбонизации образцов огнеупоров определяли по относительной потере массы при нагревании со скоростью 3 °С/мин до 1200 °С и выдержкой 1 и 3 часа. Присутствие Al снижает для периклазоуглеродистых образцов данную величину в 1,3–1,5 раз. Петрографический анализ образцов, декарбонизированных в течение 1 часа, показал, что связующее проявляет как изотропные так и анизотропные свойства (5 % полимера) и кристаллизуется по поверхности зерен периклаза. Количество реакционно-активного кокса, образующегося в процессе полимеризации, – 7 % от общего количества пробы. Размер частиц полимера 1–2 мкм. Не обнаружен оксид алюминия, который, по мнению авторов, превращается полностью в карбид алюминия, локализованный по поверхности зерен периклаза и чешуек графита. После 3 часов термообработки при 1200 °С связующее не исчезает, претерпев фазовые превращения, распределяется по поверхности периклаза тонкой пленкой, при этом хорошо видны частицы сформировавшегося кокса. Интенсивного окисления графита не наблюдается, причем окисление менее интенсивно для алюмопериклазоуглеродистых образцов, что авторы [6] связывают с их более сложным фракционным составом и, как следствие, более плотной упаковкой и лучшим распределением графита.

Влияние варьирования количества графита (10–16,4 мас.%) и алюминия (0–5,2 мас.%) в составе на механические свойства и микроструктуру магнезиальнографитовых огнеупоров изучали в работе [36]. При этом образцы подвергали термической обработке при температурах 1000, 1200, 1450 °С в среде аргона. Предел прочности на изгиб в зависимости от температуры обработки имел значения 4–16 ГПа.

В [25] также рассматривается влияние добавок алюминия, магния, кремния и их сплавов на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров – экспериментально продемонстрировано повыше-

ние термомеханических свойств таких огнеупоров, показана значимость распределения антиоксиданта в объеме наполнителя.

В [9] патентуется способ изготовления антиоксиданта, предусматривающий предварительное приготовление шихты, состоящей из оксидов алюминия и кремния, и углеродсодержащей компоненты. Далее шихта подвергается плавке в режиме восстановления. При низких затратах на получение антиоксидант эффективен при 600–1400 °С.

Формально не согласуются с [7, 19, 25] результаты исследования добавок порошков кремния и/или CaZrO_3 в шихту для изготовления MgO-C кирпичей, используемых при футеровке шлаковой линии 150 т ковша-печи [33]. Авторы публикации [33] считают, что данные добавки ухудшают коррозионную стойкость изделий и используют другие антиоксиданты.

В [8] сообщается о предварительной пассивации металлического алюминия перед введением его в шихту. В условиях службы огнеупора происходит уменьшение его открытой пористости, ввиду размещения в порах продуктов окисления алюминия – Al_2O_3 , Al_3O_4 , возможно $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, с дальнейшим образованием в изделии алюмомагниевого шпинели.

Использование Al-Mg сплавов предлагается в патентных публикациях [21, 23, 26, 27, 28, 29, 31, 37, 39].

Значительная часть работ посвящена исследованию огнеупорных материалов, содержащих в качестве антиокислительных добавок соединения бора в сочетании с Al-Mg добавками или без них.

Эффективной добавкой считается карбид бора B_4C [6, 24] (сравнительные данные с Al и Mg добавками приведены ниже [9, 22]). В процессе службы B_4C реагирует с CO , разлагаясь при этом с выделением углерода и образованием борного ангидрида B_2O_3 . Вследствие значительного увеличения объема изделия форсируется уплотнение структуры и закрытие пор. Образовавшийся B_2O_3 превращается в соединение типа $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ и при высоких температурах образующаяся жидкая фаза защищает огнеупор от окисления. Установлено, что введение 0,5 % B_4C приводит к значительному повышению устойчивости к окислению. Добавка карбида бора ограничивает также растворимость MgO в шлаке. В [24] отмечено, что B_2O_3 снижает коррозионную стойкость огнеупорных изделий. Однако, когда износ изделий определяется окислением, то введение B_4C считается эффективным средством. Эти данные формально не согласуются с более поздними исследованиями [22] (см. ниже). Их сопоставление не представляется возможным, ввиду различных условий экспериментов, а также неполной информации об исследуемых системах и условиях испытаний.

Промышленный университет Нагойя, Япония [9] провел сравнительное исследование следующих добавок: алюминия, сплава магния с алюминием, карбида бора B_4C , композиции Al-Mg : $\text{B}_4\text{C} = 1:1$, а также $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$. Изучались формовки размером $20 \times 20 \times 5$ мм, прессованные из шихты состава MgO : графит = 80:20 с соответствующими добавками в количестве 5 % (сверх 100 % шихты), нагретые до 150 °С со скоростью 10°/мин и выдержанные при конечной температуре 2 часа. Наименьшей потерей массы отличался образец с добавкой B_4C . Рентгеновской дифракцией в нём обнаружен углерод, что свидетельствует о высокой стойкости к окислению. Объясняя такой результат, авторы работы [9] ссылаются на выводы, изложенные в [24] (приведены выше). При нагревании образец значительно деформировался, вследствие образования большого количества расплава $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$. В образцах, имеющих в составе другие добавки, также обнаружен эффект замедления обезуглероживания огнеупора, но в меньшей степени (в порядке убывания: $\text{Al-Mg}:\text{B}_4\text{C} = 1:1$, Al , сплав Al-Mg , $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$). Деформация этих образцов не наблюдалась. Авторы [9] считают, что при добавлении $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ его разложение сопровождается образованием B_2O_3 , который на поверхности огнеупора превращается в расплав системы расплава $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$. Предполагается, что в образцах с добавками, содержащими магний, в начале нагревания происходило испарение Mg – компоненты с последующей конденсацией на поверхности в виде MgO . Если в такой системе присутствовал оксид бора, то в дальнейшем происходило образование расплава системы $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$.

В более поздних работах [15, 35] исследовано поведение добавки $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ при отжиге в среде угарного газа CO с тем, чтобы определить возможность использования данного соединения в качестве антиоксиданта в углеродсодержащих системах MgO-C и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$. При температуре выше 1100 °С $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$, находящийся в поверхностном слое, взаимодействовал с образованием твердого Al_2O_3 , жидкого B_2O_3 и твердого C . Оксид бора в дальнейшем при взаимодействии с MgO переходил

дил на поверхности в жидкофазное соединение состава $Mg_3B_2O_6$, стабильное на воздухе до $1400\text{ }^\circ\text{C}$ и способствующее уплотнению защитного слоя, а взаимодействуя с Al_2O_3 оксид бора превращался в $Al_{18}B_4C_{33}$, который на воздухе разлагался при температуре менее $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Из этого авторы [15] сделали заключение о большей эффективности антиокислительной добавки $Al_8B_4C_7$ для систем $MgO-C$. По данным [35] оксид алюминия Al_2O_3 , образовавшийся при разложении $Al_8B_4C_7$ ($Al_{18}B_4C_{33}$), на поверхности материала взаимодействует с MgO , превращаясь в шпинель $MgAl_2O_4$. При температуре выше $1333\text{ }^\circ\text{C}$ процесс контролируется диффузией кислорода, ниже – химической реакцией.

В [22] также проводилось сравнительное изучение добавок, содержащих алюминий, включая следующие системы: Al , $Al-Mg$, $Al-Mg-B$. Для экспериментов изготовили $MgO-C$ изделия из электроплавленного магнезиального клинкера чистоты 98,5 % и чешуйчатого графита с металлической добавкой алюминия 3 % во всех составах (только Al - в образце А), дополнительно с добавкой Mg – 0,5–5 % (образцы В, С, D, E), и, дополнительно к $Al-Mg$, с добавкой соединений бора (образцы F, G, H, I, J, K). Бор вводили в виде нитрата бора BN , карбида бора B_4C , или борной кислоты. Параллельно такую же партию образцов подвергали термообработке восстановительной среде при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение трех часов.

Для всех образцов определяли кажущуюся плотность, открытую пористость и прочность на изгиб при $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Для образцов, необработанных и термообработанных в восстановительной среде эти величины соответственно составили: 2,89–2,96 и 2,62–2,85 $г/см^3$; 3,6–4,8 и 10,1–18,1 %; 14,4–19,7 и 5,3–17,8 МПа.

Все образцы также испытывали на коррозионную стойкость во вращающемся барабане с синтетическим шлаком отрегулированной основности $C/S=3,0$ при $1750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 часов. Образцы с добавкой Mg после отверждения обнаружили повышенную коррозионную стойкость, так как магний обладает более высоким, чем алюминий, сродством к кислороду. Однако для таких же образцов, но термообработанных в восстановительной среде коррозионная стойкость снижалась с увеличением количества магния. Причиной этому может быть, по мнению авторов, повышение пористости после термообработки, а также улетучивание магния в условиях недостатка кислорода в поверхностных слоях (магний обладает высоким давлением паров). Образцы с трехкомпонентной добавкой (включая соединение бора) сохраняли высокую коррозионную стойкость до и после восстановительной термообработки. При добавке 1 % магния индекс коррозии составил 79 против 100 для базового состава, а с добавкой третьего компонента этот индекс был равен соответственно: 39 с нитридом бора, 43 с карбидом бора, 47 с борной кислотой. Исследовали структуру окисленных образцов А, С, H. Установлено, что в зависимости от присутствия боросодержащего компонента слой периклаза имеет ту или иную плотность. Авторы [22] считают, что при окислительных испытаниях в образцах без добавки соединений бора часть магния не превращается в периклаз, взаимодействуя с кислородом, а испаряется.

Высокая стоимость карбида бора B_4C стимулирует поиск других боросодержащих соединений, которые можно использовать в комплексных добавках [24]. Установлено, что при введении только B_2O_3 (в виде или B_2O_3-MgO , или B_2O_3-CaO) происходит взаимодействие углерода с оксидом бора при температуре свыше $1200\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием газа CO и паров бора, диффундирующими наружу. Сдерживание диффузии происходит при добавлении в вышеуказанные комбинации порошка алюминия. В [24] также приводятся результаты исследований, в которых углеродсодержащие образцы (15 % C) модифицировали следующими простыми и сложными по составу добавками: $Al(5\text{ }\%)$; сплав Al с $Mg(5\text{ }\%)$; $Al(3\text{ }\%)+CaB_6(1\text{ }\%)$; сплав Al с $Mg(5\text{ }\%)+CaB_6(1\text{ }\%)$; $CaB_6(1\text{ }\%)$. Введение CaB_6 ограничило 1 %, чтобы избежать большого снижения коррозионной стойкости. Установлено, что в результате одновременного введения в конвертерные периклазоуглеродистые изделия добавок алюмомагниевого сплава в сочетании с CaB_6 , прочность данных изделий в горячем состоянии и их устойчивость к окислению значительно повысилась без ухудшения термостойкости.

В работе [2] исследовалась сравнительная активность боросодержащих антиоксидантов (TiB_2 , B_4C , MgB_2 , CrB_2 , BN , $B_{аморф} - 95\text{ }\%$, $B_{аморф} - 85\text{ }\%$, $B_{аморф} - 55\text{ }\%$, борон-2000) термогравиметрическим методом. Образующиеся при этом фазовые отношения определялись рентгенфазовым анализом. Эффективность антиоксидантов оценивали по увеличению массы образцов при нагревании до $1000\text{ }^\circ\text{C}$, до постоянной массы в воздушной среде. Устойчивым на воздухе оказался нитрид бора. В остальных случаях величины и характер экзотермических эффектов на деривато-

граммах, вследствие процессов окисления, а также увеличение массы при прокаливании на воздухе, позволяют рассчитывать на получение положительных результатов при сохранении углерода, в случае использования исследуемых соединений в качестве антиоксидантов в углеродсодержащих огнеупорах. Далее исследовались прочностные характеристики и степень выгорания углерода прессовок, приготовленных из порошков плавного периклаза (90 %) и чешуйчатого графита (10 %) с добавками различных антиоксидантов или «свидетеля» (0,5; 5; 10 %) и спеченных при нагреве до 1000 °С с последующим спонтанным охлаждением на воздухе. По результатам данных сравнительных исследований сделано заключение о том, что в присутствии боросодержащих антиоксидантов модельные системы приобретают дополнительную жаростойкость и прочность за счет приповерхностных превращений при формировании керамики. Отечественные препараты $V_{\text{аморф}} - 95\%$, $B_{\text{аморф}} - 85\%$ являются лучшими аналогами антиоксиданта борон 2000 (американского производства) и превосходят его по обеспечению в процессе спекания керамики прочности на сжатие и минимизации степени выгорания углерода.

Влияние CrB_2 на свойства магнезиальноуглеродистых огнеупоров исследовали в [38], с использованием модельных систем состава: $MgO - 80\%$, $C - 20\%$ и дополнительно 4 % антиоксиданта CrB_2 . Испытание на прочность при трёхточечном изгибе и распределение пор по диаметру проводили после нагрева образцов в слое углеродистого порошка со скоростью 600°/мин до 600–1400 °С, затем выдержки 4 часа и последующем охлаждении при комнатной температуре. Относительный объем пор размером около 15 мкм в образцах с добавкой CrB_2 оказался меньше, чем в образцах без добавки. Прочность на изгиб образцов без добавки с повышением температуры нагрева понижалась, в образцах с диборидом хрома – оставалась постоянной. Авторы [38] связывают такое изменение прочностных характеристик с изменением пористости. Считают, что взаимодействие диборида хрома с CO в огнеупоре сопровождается объемным расширением, что приводит к релаксации пор и ограничивает разупрочнение. Образцы с комбинированными добавками алюминия и борида циркония ZrB_2 фирмы «Асахи Гарасу» (90 % MgO , 10 % CaO , 1,5 % Al_2O_3) демонстрируют повышенную устойчивость к окислению без снижения коррозионной стойкости [6, 24]. При исследовании скорости окисления углерод-углеродного композиционного материала [13] отмечено, что модифицирование матрицы бором повышает стойкость такого материала к окислению.

Наряду с исследованием возможности применения в качестве антиоксиданта диборида титана [2], патентуются коррозионностойкие углеродсодержащие огнеупоры системы $MgO-Al_2O_3-C-SiO_2-CaO-Fe_xO_y-Cr_2O_3$ с добавками TiO_2 в широком диапазоне концентраций 2–50 % и размером частиц 0,2–2000 мкм [11]. Повышенная коррозионная стойкость материалов обусловлена, по мнению авторов, тем, что расплав фазы оксида титана заполняет поры и предотвращает попадание в них шлака. В [10] исследовано влияние добавок TiO_2 на шлакостойкость магнезиальнохромитового огнеупора. Наряду с описанием нового способа введения графита в основные огнеупорные материалы на основе MgO в [12] показана роль антиоксидантов. В [16] предлагается защищать графитовые чешуйки от окисления предварительно нанесенным методом гидролиза хлорида титана при 370 °С поверхностным слоем оксида титана. Определены оптимальные условия такого гидролиза.

В патентных публикациях [17, 18, 29, 37, 39, 40] сообщается о введении в состав шихты для приготовления магнезиальноуглеродистых огнеупоров карбидокремниевой добавки в качестве антиоксиданта. В [17, 18] при изготовлении шпинельно-периглазоуглеродистого огнеупора – это силицированный графит или отходы силицированного графита в количестве 1–5 мас. %. В [29, 37, 40] карбид кремния применяется в комплексных добавках, включающих алюминий и магний.

В патентуемых углеродсодержащих огнеупорных материалах [14] указывается на использование 1–5 % сверх 100 % шихты антиоксидантов фракции 0,15 мм.

В [30] предложен новый способ повышения стойкости к окислению углеродсодержащих магнезиальных или глиноземистых огнеупоров – введение катализаторов, понижающих температуру коксования ниже 1000 °С с образованием кристаллической графитовой фазы. Катализаторы вводят в количестве 0,1–10 % от массы углеродистой связки – например, фенолформальдегидной смолы. В качестве катализаторов используются легковосстанавливающиеся соединения переходных металлов (Cu , Cr , Ni , Fe), в частности, металлоцены, бензоаты, октоаты или нафтанаты металлов, а также металлические катализаторы типа Ni , Pt , Rh . Полученные огнеупоры отличаются повышенной стойкостью в окислительной среде.

Анализ рассмотренных данных показывает, что к промышленно используемым антиоксидантным добавкам относятся составы на основе алюминия и магния. Перспективными являются соединения кремния, бора, титана. Однако системные исследования ни модельных, ни промышленных образцов не проводились. Механизмы стабилизации углерода и повышения износостойчивости с помощью антиоксидантов, процессы фазообразования в огнеупорных материалах при введении данных добавок в настоящее время недостаточно исследованы.

Литература

1. Красс Я.Р. Технология производства износостойчивых магнезиальных огнеупоров с точки зрения современного направления развития сталеплавильных и других процессов, экологии, ресурсосбережения, компьютеризации // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. – №12. – С. 11–12.
2. Антиоксиданты в углеродсодержащих огнеупорах/ В.Г. Бамбуров, О.В. Синцова, В.П. Семянников и др.// Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – №2. – С. 2–5.
3. Суворов С.А., Денисов Д.Е. и др. Фазовые превращения огнеупоров при окислительно-восстановительных взаимодействиях компонентов// Огнеупоры и техническая керамика. – 1987. – №9. – С. 26–30.
4. Хорошавин Л.Б., Перепелицин В.А. Углеродизация огнеупоров// Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – №6. – С. 4–12.
5. Хорошавин Л.Б., Перепелицин В.А., Кононов Н.В. Магнезиальные огнеупоры: Справочник. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001.
6. Влияние антиоксидантных добавок на свойства безобжиговых углеродсодержащих огнеупоров/ В.Е. Кривокорытов, Н.А. Макаров, Н.В. Кононов и др.// Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 12.
7. Очагова И.Г. Совершенствование углеродсодержащих огнеупоров для футеровки кислородных конвертеров Японии (реферат) // Огнеупоры и техническая керамика. – 1987. – № 8. – С. 54–62. (Naruse Y., Hiragushi R., Kiwaki S.// Ceramic Engineering and Sciens Proceeding. – 1986. – V.7. – № 1. – P. 1119–1130).
8. Изготовление периклазоуглеродистых огнеупоров и испытание их в футеровке 370 т конвертера/ Л.М. Аксельрод, А.В. Квятковский, И.П. Орлов и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – №5.
9. Совершенствование периклазоуглеродистых изделий для футеровки сталеплавильных агрегатов и сталеразливочных ковшей. Сравнение добавок в магнезиально-углеродистые огнеупоры // Новости черной металлургии за рубежом. – 2001. – №1. – С. 116–117 (Onoda K., Hashimoto S., Yamaguchi A. // Taikbutsu. – 1999. – V.51. – №116. – P. 607).
10. Li Xin. Влияние оксида титана на шлакостойкость магнезиально-хромитового огнеупора / Xin Li, Shugu Dou// (Китай, Armoured Forces Engineering Institut, Beijing 100072) Naihuo cailiao=Refractories. – 2001. – V.35. – №3. – P.144–146.
11. Применение материалов в качестве добавки к огнеупорным изделиям: Заявка 19935251 Германия, МПК⁷С 04 В35/65. Metallgesellschaft AG, GSR-Ges für synthetische Rohstoffe mbH, Amirzaden-Asl Djamschid, Fünders Dieter №19935251.8; Заявлено .27.07.1999; Опубл. 08.02.2001 Нем.
12. Rigaud M.A., He H., Kovac V. New ways of inserting graphite into basic castabls // Amer. Chem. Soc. – 2001. – V. 3. – № 4. – P. 269.
13. Cai Da-yong Поведение при высокотемпературном окислении углерод-углеродистого композиционного материала с модифицированной матрицей/ Da-yong Cai, Ju-long He, Dong-li Yu, Yong-jun Tian, Dong-chun Li // Tansujishu = Carbon Techn. – 2000. – № 2. – P. 24–26.
14. Углеродсодержащий огнеупор. Патент 2163900. МПК⁷ 04 35/103, 35/66 ОАО «Семилукский огнеупорный завод»/ В.И. Энтин, Н.М. Анжеуров, Г.Е. Карась и др. – №2000108318/03. Заявлено 03.04.2001. Опубл. 10.03.2001.
15. Wang Tianming. Стойкость к окислению и влияние добавок Al₈B₄C₇ на устойчивость огнеупоров / Tiaming Wang, Akira Yamaguchi// J.Ceram.Soc.Jap. – 2000. – 108, № 1261. – P.818–822.
16. Iang Zhihong. Поверхностная обработка графита гидролизом осадка / Zhihong Iang, Wengjie Zhang, Zhoufu Wang // Naihuo cailiao = Refractories. – 2001. – V.35. – №2. – P.66–68 (Китай).
17. Шпинельно-периклазоуглеродистый огнеупор. Заявка 97118321/03. Россия. МПК⁶ С 04 В 35/443; ОАО «Комбинат Магнезит»/ А.М. Чуклай, Н.Г. Гордеев, О.Ф. Шатилов и др.– №97118321/03. Заявлено 30.10.97. Опубл. 10.09.99. Бюл. №25.

18. Шпинельно-периклазоуглеродистый огнеупор. Патент 2148049. Россия. МПК⁷ С 04 В 35/443/ Чуклай А.М., Гордеев Н.Г., Шатилов О.Ф., Бибаев В.М., Гушин В.Я., Коптелов В.Н., Фролов О.И., Спесивцев С.В., Елкина Т.В.; ОАО Бюл.№25.
19. Способ изготовления антиоксиданта. Патент 2147565 Россия, МПК⁷ С 04В 35/035 ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров»/ В.А. Можжерин, В.Я. Сакулин, В.П. Мигаль и др. – №98118179/03. Заявлено 02.10.1998. Опубл. 20.04.2000. Бюл. №11.
20. Бамбуров В.Г. Сивцова О.В. Антиокислители в углеродсодержащих огнеупорах// Химия тв. тела. Структура, свойства и применение новых неорганических материалов. – 1998. – №2. – С. 66–72.
21. Огнеупорный материал с улучшенной шлакостойкостью. Заявка 100119600. Германия, МПК⁷ С 04 В35/58, 35/482 Elektroschmelzwerk Rempten, GmbH, Hunold Klaus, Brucner Peter, №10019600 – 4. Заяв. 02.04.2000; Опубл. 31.01.2001; Нем.
22. Совершенствование магнезиальноуглеродистых огнеупоров. Влияние добавки металлического магния на коррозионную стойкость магнезиальноуглеродистых изделий/ Очагова И.Г. (реферат) // Новости черной металлургии за рубежом. – 2001. – №4. – С. 96–97 (Hatae E., Suruga T., Hokii T. // Taikbutsu. – 2001 – V.53 – № 2. – P.74–75).
23. Способ приготовления огнеупорной массы: Патент 2151125 Россия, МПК⁷ С 04 В 35/035 / ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров»/ В.А. Можжерин, В.Я. Сакулин, В.П. Мигаль и др. – №98121834/03. Заявл. 30.11.1998; Опубл. 20.06.2000. Бюл. №7.
24. Очагова И.Г. Периклазоуглеродистые огнеупоры для футеровки кислородных конвертеров, дуговых печей и агрегатов внепечной обработки стали// Новости черной металлургии за рубежом. – 1995. – №1 – С. 137–149.
25. Суворов С.А., Борзов Д.Н. Влияние металлических добавок на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров // Реф. ж. прикл. химии РАН – СПб. – 1998. – 11с., библи. 20 назв., рус. Депониров. в ВИНТИ 15.7.98 №2228–В98.
26. Углеродсодержащие огнеупоры: Заявка 97118370, Россия, МПК⁶, С 04В35/103/ А.М. Чуклай, В.П. Семянников, В.Е. Гельфенбейл и др. – №97118370/03; Заявлено 14.11.1997; Опубл. 10.03.1999. Бюл. №7.
27. Шпинельсодержащие огнеупоры на углеродистой связке: Патент 2130440, Россия МПК⁶, С 04 В35/443 / В.Г. Борисов, Д.А. Ермолычев, С.П. Катаргин, С.А. Тараканчиков; АООТ «СПб. Институт огнеупоров»; «Б.М.Б.– С.Д. «Трейддинг корпорейшн лимитед» (Британские виргинские острова) – №98112539/03; Заявл. 30.06.1998; Опубл. 20.05.1999. Бюл. №14.
28. Углеродсодержащий огнеупор: Заявка, Россия, МПК⁶, С 04 В35/04 ЗАО «Композит-Урал»/ В.П. Семянников, В.Е. Гельшенбейл, Ю.Л. Журавлев, В.Я. Гушин; – №17102413/03; Заявл. 24.03.1997; Опубл. 10.09.1998. Бюл. №25.
29. Огнеупорный материал и способ его получения: Патент, Россия: 2122535, МПК⁶, С 04 В35/66/35/00/ Д.А. Ермолычев, С.Д. Кабаргин, С.М. Шибанов – №98110656/03; Заявл.10.06.98; Опубл. 27.11.98. Бюл. №33.
30. Углеродсодержащий огнеупор с повышенной стойкостью к окислению и способ его изготовления: Заявка 19954893. Германия МПК⁷ С 04 В35/66. Refratechnik Holding, GmbH & Co. KG, Barhta Peter, Jansen Helge, №19954893.5; Заявлено 15.11.1999; Опубл. 17.05.2001. Нем..
31. Способ изготовления огнеупоров: Авторское свидет. 1309513 СССР, МКИ⁶ С 04 В35/52 / Степанов И.Г., Худяков Н.Г., Зайцев В.Н., Жирнов А.В.: Всесоюзный научно-исследовательский институт нерудных строительных материалов и гидромеханизации, – №3883139/33; Заявлено 15.04.85; Опубликовано 10.11.96. Бюл. №31.
32. Соловушкова Г.Э. Состояние дел и тенденции развития производства и использования углеродсодержащих и бескислородных огнеупоров, применяемых в черной металлургии// Огнеупоры. – 1991. – №4. – С.35–40.
33. Tian Shouxin. Разработка MgO-C кирпичей для шлаковой линии 150 т ковша-печи / Shouxin, Ming Zhao, Shanlin Liu // Naihao cailiao = Refractories. – 2001. – V.35. – №4. – P.208–209.
34. Совершенствование периклазоуглеродистых изделий для футеровки сталеплавильных агрегатов и сталеразливочных ковшей. Разработка MgO-C изделий с низким термическим расширением/ Новости черной металлургии за рубежом. – 2001. – №1. – С. 110–111 (Hoshiyama Y., Tada H., Torigoe A. // Taikabutsu. – 2000. – V. 52. – №3. – P.132).

35. Yang Tiaming. Защита огнеупоров MgO-C от окисления с помощью $Al_8B_4C_7$ / Tiaming Yang, Akira Yamaguchi / J. Amer. Ceram. Soc. – 2001. – V.84. – 33. – P.577.

36. Baudin Carmen. Influence of chemical reactions in magnesia-graphite contents in generic products / Carmen Baudin, Carlos Alvarez, Moore Robert E. // J.Amer. Ceram. Soc. – 1999. – V.82. – № 12. – P.3539–3548.

37. Углеродсодержащий огнеупор: Патент 2151124, МПК⁷ С 04 В35/443 ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров»/ В.А. Можжерин, В.Я. Сакулин, В.П. Мигаль и др. – №98118178/03: Заявл. 62.10.1998; Опубл. 20.06.2000.

38. Совершенствование периклазоуглеродистых изделий для футеровки сталеплавильных агрегатов и сталеразливочных ковшей. Влияние диборида хрома CrB_2 на свойства магнезиальноуглеродистых огнеупоров/ Очагова И.Г.(реферат) // Новости черной металлургии за рубежом. – 2001. – №1. – С.117–118 (Higuchi M., Hashimoto S., Yamaguchi A. // Taicabutsu=Refractories. –1999. –V.51. –№11. – P.608).

39. Состав массы углеродсодержащих огнеупоров: Заявка 97118725/03 Россия МПК⁶, С 04 В35/66 / Б.Н. Поляк, В.С. Осипчик, Н.Н. Тихонов и др. РХТУ – № 97118725/03. Заявлено 29.10.97. Опубл. 10.08.99. Бюл. № 22.

40. Шпинельнопериклазоуглеродистый огнеупор: Заявка 97118322/03 Россия МПК⁶, С 04 В35/035, 35/443 ОАО «Комбинат Магнезит»/ А.М. Чуклай, Н.Г. Гордеев, О.Ф. Шатилов и др. – № 97118322/03 Заявл. 30.10.97. Опубл. 27.08.99. Бюл. №4.

Поступила в редакцию 31 января 2005 г.