

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

Анализ рассмотренных данных показывает, что к промышленно используемым антиокислительным 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. – Москва: 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. (Naguse 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 огнупора / 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; Оpubл. 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 03.04.2 Оpubл. 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. Чулкай, Н.Г. Гордеев, О.Ф. Шатилов и др.– №97118321/03. Заявлено 30.10.97. Оpubл. 10.09.99. Бюл. №25.

18. Шпинельно-периклазоуглеродистый огнеупор. Патент 2148049. Россия. МПК⁷ С 04 В 35/443 / Чулкай 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. Оpubл. 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; Оpubл. 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., Nokii 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; Оpubл. 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. Чулкай, В.П. Семянников, В.Е. Гельфенбейл и др. – №97118370/03; Заявлено 14.11.1997; Оpubл. 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. «Трейдinг корпорейшн лимитед» (Британские виргинские острова) – №98112539/03; Заявл. 30.06.1998; Оpubл. 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; Оpubл. 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; Оpubл. 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; Оpubл. 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. Соловущкова 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 // Naihuo 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; Оpubл. 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. Оpubл. 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. Оpubл. 27.08.99. Бюл. №4.

Поступила в редакцию 31 января 2005 г.