

*Д-р техн. наук С. М. Логвинков,
канд. техн. наук Д. А. Бражник,
канд. техн. наук А. Н. Корогодская,
канд. техн. наук Н. К. Кривцова,
канд. техн. наук И. А. Остапенко¹*

*(НТУ «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина;*

*¹ПАО «Кондратьевский огнеупорный завод»,
пос. Алексеево-Дружковка, Донецкая обл., Украина)*

Фазовые изменения модифицированных корундографитовых материалов при термообработке

Введение

Углеродсодержащие огнеупорные материалы и изделия из них имеют стабильный потребительский спрос сталеплавильных предприятий. В составе таких материалов углерод проявляет позитивные эффекты, обусловленные физико-химическими свойствами графита, прежде всего высокой теплопроводностью, низким модулем упругости и несмачиваемостью расплавами стали, что благоприятствует повышению термической и коррозионной стойкости. Вместе с тем, технологически важно учитывать значительную анизотропию свойств графита из-за особенностей кристаллического строения его элементарной решетки. В параллельном и перпендикулярном направлении оси симметрии шестого порядка значение термического коэффициента линейного расширения $28,2 \cdot 10^{-6}$ и $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; твердость по шкале Мооса 1 и 5,5; предел прочности при сжатии 61 и 312 МПа (для пирографита [1]). Потребительская ценность углеродсодержащих материалов, в частности, корундографитовых, дополняется безобжиговыми технологиями с применением временных связующих органического типа. В качестве последних широко применяют фенолформальдегидные смолы, обеспечивающие изделиям высокие прочностные характеристики при нормальной температуре и дающие значительный коксовый остаток при эксплуатационных температурах. Однако следует учитывать, что кокс связующего имеет пониженную плотность в сравнении с нефтяным коксом ($2,14$ и $2,20\text{—}2,26 \text{ г/см}^3$ [1]). Кроме того,

необходимо предусматривать комплекс технологических мероприятий для компенсации негативных эффектов от объединения в составе материала компонентов, термодинамически несуществующих при планируемых температурах эксплуатации, а также от возможного окисления углеродсодержащих компонентов с образованием газообразных продуктов взаимодействия.

Корунд и графит при высоких температурах способны реагировать между собой с образованием в различных условиях взаимодействия конденсированных продуктов: карбида алюминия Al_4C_3 , оксикаридов Al_4O_4C и Al_2OC . Фазовые взаимоотношения в системе $Al_2O_3-O_2-C$, установленные методом термодинамического анализа в работе [2], не согласуются с диаграммой состояния частного сечения $Al_2O_3-Al_4C_3$, представленного в книге [3]. Противоречие заключается в том, что согласно диаграмме состояния в низкотемпературной области стабильным оксикаридом является Al_4O_4C (оксикарид Al_2OC образуется из Al_4O_4C и Al_4C_3 лишь около 1700 К), а по результатам термодинамических расчетов низкотемпературная стабильность должна отмечаться для Al_2OC , так как выше 1243 К отмечается возможность его диспропорционирования по твердофазной реакции:



Наличие отмеченного противоречия не позволяет надежно прогнозировать изменения в фазовом составе корундографитовых материалов в предстоящих условиях эксплуатации тепловых агрегатов и определяет необходимость проведения дополнительных теоретических и экспериментальных исследований диаграммы состояния $Al_2O_3-O_2-C$.

В настоящее время для корундографитовых материалов, в которых корундовый компонент представлен преимущественно табулярным глиноземом, разработаны некоторые рациональные мероприятия по снижению открытой пористости за счет введения в исходные шихты пластификаторов, смачивателей графита, антиоксидантных добавок и выбора гранулометрического состава шихт, обеспечивающие максимально плотную упаковку частиц в материале [4; 5]. Подобные технологические меры значительно уменьшают возможность диффузии кислорода вглубь материала и снижают вероятность окисления графита, но не в полной мере защищают от окисления органическое связующее.

Термолиз отвержденных фенолформальдегидных смол при температурах до 200 °С сопровождают процессы испарения

влаги и десорбции молекул углекислоты. По мере роста температуры увеличиваются тепловые колебания структурных мотивов смолы и становятся сопоставимыми с энергией связей низкомолекулярных полимеров. С высокой интенсивностью термолит протекает при 300—350 °С, сопровождаясь выделением низкомолекулярных легких углеводородов и образованием множества нестойких промежуточных продуктов, которые объединяются и перестраиваются в более термоустойчивые структуры с ростом полимерной цепи за счет увеличения доли связей углерод — углерод в формирующемся коксовом остатке. Летучие соединения воспламеняются на поверхности материала и обеспечивают дополнительное тепло. Удаление основного количества летучих соединений и их горение реализуется раньше начала горения коксового остатка, так как эти процессы препятствуют диффузии кислорода к коксовому остатку за счет удержания на некоторое время фронта горения на расстоянии от поверхности материала. По мере уменьшения интенсивности выхода летучих соединений фронт горения приближается к поверхности и начинается диффузия кислорода внутрь пористого коксового остатка, его горение и дополнительное тепловыделение. Время выделения летучих зависит от многих факторов: температуры, интенсивности нагрева, степени полимеризации, состава и структуры связующего, условий разложения, размера частиц, их количества и др. Время выделения летучих пропорционально размеру частиц связующего в степени 0,8 и обратно пропорционально температуре в четвертой степени [6; 7]. Предотвратить выгорание коксового остатка можно за счет изменения состава газовой среды при термообработке на стадии после удаления основного количества летучих, а также синтеза новообразований из компонентов сырца, заполняющих открытые поры, препятствуя распространению фронта горения к коксовому остатку и компенсируя деградацию прочностных характеристик формирующего материала в процессе термолиты связующего. При этом следует учесть и меньшую склонность к образованию газообразных продуктов при непосредственной эксплуатации готового изделия, что может оказывать дополнительные технико-экономические преимущества. Отметим также, что некоторые вещества способны оказывать существенное влияние на снижение температуры синтеза новообразований, в частности, карбида и оксикарбида алюминия [8]. Соответственно, рационально подобранные модификаторы в составе исходной шихты для формирования корундографитовых изделий не только определяют процесс ветвления

термодинамических путей взаимодействия компонентов материала и газовой среды, но и способствуют энергосбережению.

Цель работы заключается в исследовании фазовых и структурных изменений в корундографитовых материалах, термообработанных в различных условиях.

Экспериментальная часть

Исследования проведены на образцах, вырезанных из бикерамических плит шиберных затворов, гранулометрический и вещественный состав которых представлен в работе [5]. Плиты изготовлены в ПАО «Кондратьевский огнеупорный завод» и термообработаны по двум вариантам:

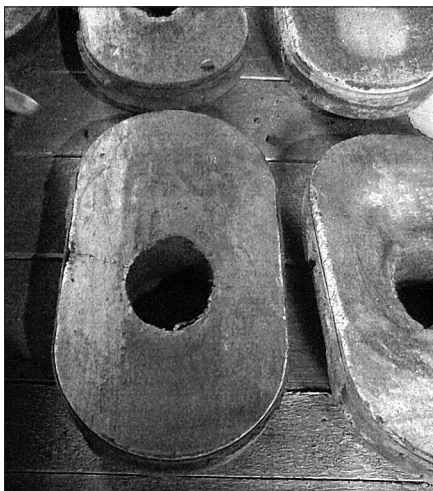


Рис. 1. Бикерамическая плита шиберного затвора после эксплуатации

Термический анализ выполняли до 1000 °С в воздушной среде на дериватографе ОД-103, а рентгенофазовый анализ (РФА) — на дифрактометре ДРОН-3М.

Результаты и их обсуждение

Среднее значение открытой пористости и предела прочности при сжатии для образцов из различных частей плит после термообработки по варианту I находились в пределах 8,9—11,5 % и 121,1—135,4 МПа (бурт 11,5 %, короткая часть

I. Режим полимеризации фенолформальдегидного связующего.

II. Режим I с последующей дополнительной высокотемпературной обработкой в коксовой засыпке.

Исследовались также (вариант III) образцы термообработанные по режиму I плит, прошедших эксплуатационные испытания (рис. 1) по разливке стали в конвертерном цехе ММК им. Ильича (г. Мариуполь).

Физико-механические свойства образцов определяли в ЦЗЛ ПАО «Кондратьевский огнеупорный завод».

9,8 % и 121,1 МПа, длинная часть 8,9 % и 135,4 МПа). По результатам РФА в нерабочей части плит идентифицируются основные кристаллические фазы: корунд, муллит, β -глинозем и периклаз; а в рабочей части — корунд, графит, алюминий, β -глинозем и периклаз. После термообработки плит по варианту II фазовый состав плит изменяется за счет науглероживания (визуально отмечается потемнение нерабочей части плит, а по результатам РФА в ней идентифицируется графит; в рабочей части синтезировано новообразование — оксикарбид алюминия Al_4O_4C , характеризующееся единичными, малой интенсивности дифракционными максимумами, в том числе повышенной интенсивности при межплоскостном расстоянии $4,079 \cdot 10^{-1}$ нм). Фазовые изменения в материалах рабочей и нерабочей частей плит III варианта имеют сходство со II вариантом, но на характеристический дифракционный максимум оксикарида Al_4O_4C накладывается дифракционный максимум β -кварца (образуется из кристаллизующегося микрокремнезема в исходном составе шихты) с межплоскостным расстоянием $4,25 \cdot 10^{-1}$ нм.

На рис. 2, 3 приведены термограммы соответствующих проб материалов.

По характеру физико-химических процессов в пробе корундографитового материала (вариант I, рис. 2) можно увидеть их соответствие описанным выше общим тенденциям термической эволюции органических связующих. Удаление физической влаги и адсорбированных веществ активно отмечается до $110^\circ C$, сопровождаясь на дифференциально-термической кривой (ДТА) формированием эндотермического минимума, незначительными потерями массы на термогравиметрической кривой (ТГ) и соответствующим минимумом на дифференциально-термогравиметрической (DTG) кривой.

Выше $110^\circ C$ эндотермические процессы начинают компенсироваться за счет выделения тепла при термоллизе полимеризованного фенолформальдегидного связующего и удаления летучих веществ из материала пробы. Процесс удаления летучих протекает очень активно, о чем свидетельствует кривизна восходящей ветви кривой ДТА и максимум около $300^\circ C$ на кривой DTG, соответствующий воспламенению летучих с дополнительным тепловыделением. Основное количество летучих удаляется и выгорает при $550^\circ C$, что определяется наличием пологого участка на кривой ДТА и уменьшением крутизны нисходящей ветви кривой ТГ. Выше $550^\circ C$ на кривой ДТА вновь отмечается развитие экзотермического процесса с максимумом при

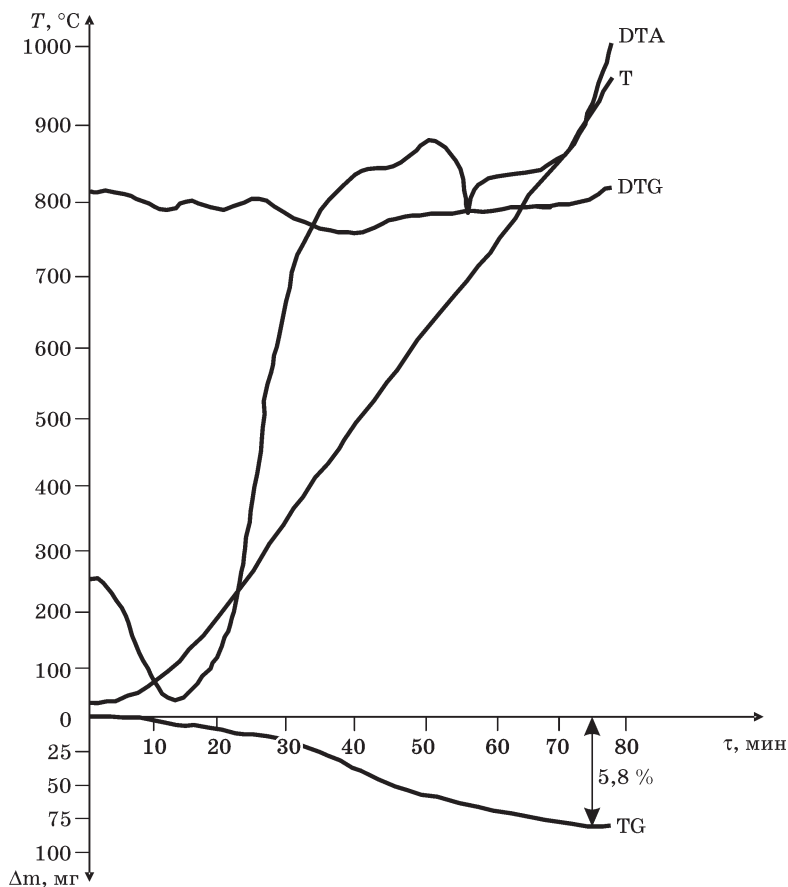


Рис. 2. Термограмма образца материала рабочего слоя плит (вариант I)

температуре около 630°C и резким переходом при 690°C нисходящей ветви DTA в восходящий участок с формированием пологой «ступеньки» в интервале температур $720\text{—}820^{\circ}\text{C}$ и последующим сглаженным ее преобразованием в крутовосходящую ветвь кривой DTA вплоть до окончательной температуры термических исследований. Эти процессы обусловлены перемещением фронта горения вглубь порошковой пробы исследуемого материала с воспламенением коксового остатка, его выгоранием и лимитированием процесса окисления кристаллического графита скоростью диффузии кислорода воздуха при $720\text{—}820^{\circ}\text{C}$. Углеродсодержащие компоненты сохраняются в порошковой пробе

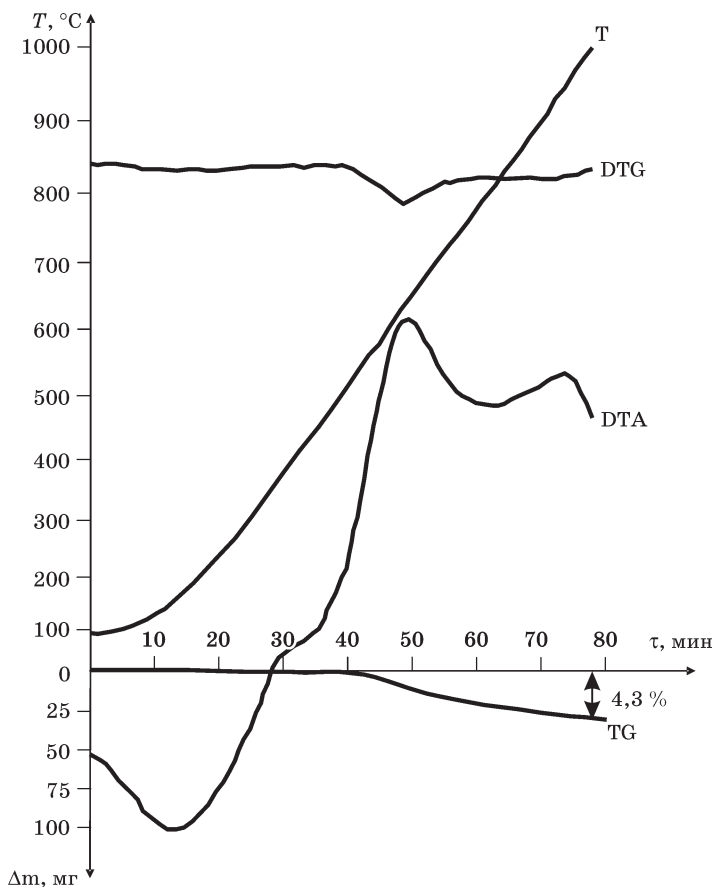


Рис. 3. Термограмма образца материала рабочего слоя плиты (вариант II)

в незначительном количестве, о чем свидетельствует общая потеря массы, достигающая 5,8 % при 1000 °С. Новообразования по результатам термических исследований пробы материала (вариант I) не идентифицированы.

Отличительные особенности термической эволюции пробы корундографитового материала (вариант II) заключаются в более высокотемпературном начале (450 °С) потерь массы, что проявляется наличием пологого «плеча» на кривой DTA в интервале 350—450 °С. Кроме того, нисходящая ветвь экзотермического эффекта на кривой DTA (450—800 °С, максимум при 650 °С) не обрывается резко, как в случае с пробой материала (вариант I),

а претерпевает перегиб с постепенным формированием локального экстремума (минимум около 820 °С) из-за наложения развивающегося экзотермического процесса с формированием максимума при 980 °С. Экзотермический эффект обусловлен дополнительным синтезом новообразований, так как отмечается возрастающий участок кривой DTG и нет соответствующего скачка на кривой TG, что можно было бы сопоставить дополнительному тепловыделению при интенсификации выгорания компонентов материала. Выше 980 °С развивается нисходящая ветвь кривой DTA, характеризующая преобладание скорости эндотермического процесса диспропорционирования новообразований над суммарной скоростью подвода тепла от нагревателя и внутреннего тепловыделения. Этот процесс не меняет характера кривой TG, которая становится фактически пологой и отвечает значительно меньшей потере массы в исследуемой поршковой пробе (4,3 % в отличие от 5,8 в варианте I).

Таким образом, ожидаемый синтез новообразований при термообработке корундографитового материала по варианту II обеспечивается.

Наличие новообразований в фазовом составе повышает способность материала лучше адаптироваться к термическим нагрузкам, так как часть тепловой энергии затрачивается на диспропорционирование, а образующиеся при этом вещества заполняют поровые каналы и препятствуют диффузии кислорода к графитовому компоненту.

Заключение

Исследованы фазовые и структурные изменения в корундографитовых материалах, термообработанных в различных условиях. Изучены образцы, вырезанные из бикерамических плит шиберных затворов, изготовленных в ПАО «Кондратьевский огнеупорный завод». В результате проведенных исследований установлено, что ожидаемый синтез новообразований при термообработке корундографитового материала по варианту II обеспечивается. Отсутствие легколетучих углеводородов и наличие новообразований в фазовом составе повышает способность материала лучше адаптироваться к термическим нагрузкам, так как часть тепловой энергии затрачивается на диспропорционирование, а образующиеся при этом вещества заполняют поровые каналы и препятствуют диффузии кислорода к графитовому компоненту.

Библиографический список

1. Искусственный графит / [С. В. Островский, Ю. С. Виргилев, В. И. Костиков, Н. Н. Шипков]. — М. : Металлургия, 1986. — 272 с.
2. *Борисенко О. М.* Безвипальні периклазовуглецеві матеріали підвищеної стійкості до окиснення: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів» / О. М. Борисенко. — Х. : СПДФО Ізрайлев Є. М., 2011. — 20 с.
3. *Семченко Г. Д.* Корундовые изделия для защиты от окисления / Г. Д. Семченко, И. Ю. Шутеева, О. Н. Борисенко. — Х. : Радуга, 2011. — 204 с.
4. Выбор рационального гранулометрического состава безобжиговых огнеупоров / С. М. Логвинков, А. Н. Корогодская, Г. Н. Шабанова [и др.] // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. — К. : Знання. — 2001. — № 39. — С. 52—57.
5. Бикерамические плиты шиберных затворов с применением табулярного глинозема в корундографитовом рабочем слое / С. М. Логвинков, Д. А. Бражник, А. Н. Корогодская [и др.] // 36. наук. праць ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — Х. : ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО». — 2011. — № 111. — С. 37—46.
6. *Бабий В. И.* Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела / В. И. Бабий. — М. : Энергоатомиздат, 1986. — 208 с.
7. *Вязовик В. Н.* Математические аспекты электрокаталитической интенсификации горения твердого топлива / В. Н. Вязовик // Вопр. химии и хим. технологии. — 2011. — № 6. — С. 109—113.
8. Aluminium production by carbothermochlorination reduction of alumina in vacuum / H. Yuan, B. Xu, Q. Yu, Y. Feng [etc.] // Transaction of Nonferrous Metals Society of China. — 2010. — № 20. — P. 1505—1510.

Рецензент к. т. н. Савина Л. К.