

МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОГНЕУПОРОВ ОТ ОКИСЛЕНИЯ

Л.А. Анголенко¹, Г.Д. Семченко¹, В.Е. Виноградов¹,
С.В. Тищенко¹, Е.В. Доронин²
(¹Национальный технический университет «ХПИ», Харьков,
²Академия гражданской защиты Украины, Харьков)

Исследована способность к окислению корундографитовых материалов как на основе базовых составов композиции $Al_2O_3 - SiC - C$, так и модифицированных разными антиоксидантными добавками. По расчетным значениям ингибирующего коэффициента термоокисления наиболее эффективными антиоксидантами определено кремний, комплексную Si – Al и фосфатную добавки. Проведены термодинамические расчеты по возможности образования карбида алюминия и установлены зависимости энергии Гибса для определенных реакций карбидообразования от температуры.

корундографитовые материалы, окисление, антиоксидантные добавки

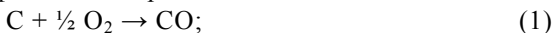
Введение. Целью данной работы являлась разработка составов корундографитовых SiC-содержащих материалов, обладающих оптимальным сочетанием высокой плотности, механической прочности и термостойкости, способных эффективно работать в режиме контакта с расплавленным металлом и шлаком, при этом обладающие высокой стойкостью углерода к высокотемпературному окислению кислородом воздуха, CO, CO₂ и парами воды, что достигалось введением различных модифицирующих добавок.

Ранее авторами были разработаны составы системы $Al_2O_3 - SiC - C$ [1], и с помощью метода латинского квадрата оценена сила влияния таких технологических параметров, как содержание графита чешуйчатого, карбида кремния и давления прессования на величину кажущейся плотности разрабатываемых корундографитовых композитов, полученных методом полусухого прессования с использованием элементарорганического связующего.

Известно [2], что степень выгорания углерода в графитсодержащих огнеупорах зависит от структуры огнеупора, которая задается, в основном, зерновым и фазовым составом, а также технологическими параметрами их получения (способом формования, температурой и средой обжига и др.).

Наиболее интенсивное окисление графита, наблюдающееся при 750–800 °С, можно разделить на три стадии [3]:

- 1) проникновение кислорода воздуха к чешуйкам графита;
- 2) взаимодействие графита с кислородом:

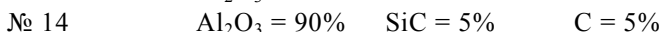
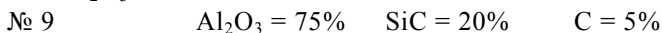


При температуре >900 °С преобладает реакция (1), ниже 900 °С – реакция (2);

- 3) удаление продуктов взаимодействия.

Одним из наиболее эффективных способов защиты графита от выгорания является введение в шихту различных добавок, способных связывать углерод в карбиды или оксикарбиды, образующие жидкую фазу, окисляющиеся в процессе обжига и службы, тем самым ингибирующие окисление графитсодержащих материалов.

В проведенных опытах содержание антиоксидантов – пудры алюминиевой (добавка 1), кремния металлического (добавка 2), комбинации пудры алюминиевая – кремний металлический (добавка 3), магнийсодержащее соединение (добавка 4), фосфатная добавка (добавка 4) – составляло 2,5 % (сверх 100 %) для изучалось их влияние на окисляемость композитов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C}$ – системы базовых составов:



Для количественной оценки влияния антиоксидантов на термоокисление корундографитовых карбидкремнийсодержащих материалов использовали ингибирующий коэффициент I_k [4] (табл. 1), который определяли по формуле:

$$I_k = \Delta m_0 / \Delta m_i,$$

где Δm_0 – изменение массы базового состава; Δm_i – изменение массы состава, содержащего антиоксидант, г.

Таблица 1

Ингибирующие коэффициенты термоокисления материалов, термообработанных при 800 °С в течение 4 ч

Базовый состав	Ингибирующий коэффициент I_k				
	добавка 1	добавка 2	добавка 3	добавка 4	добавка 5
№ 9	1,12	1,35	1,16	1,10	1,20
№ 14	1,19	1,27	1,20	0,97	1,23

По величине I_k наиболее эффективными антиоксидантами являются кремний, комплексная (Si – Al) и фосфатная добавки.

Введение добавки металлов, в частности алюминия, является распространенным способом повышения качества углеродсодержащих ог-

неупоров [7]. В процессе службы огнеупоров Al образует с углеродом карбид алюминия Al_4C_3 , который распределяется по границам чешуек графита в виде белых кольцеобразных частиц, усиливая связь между огнеупорными зернами и повышая прочность огнеупоров. Кроме того, поскольку Al (Al_4C_3) обладает бóльшим, чем углерод, сродством к кислороду, он легче окисляется кислородом или оксидами железа шлака, что снижает скорость окисления углерода.

Представляло интерес осуществить термодинамический анализ фазовых равновесий тройной системы Al – O – C в интервале температур 200 – 3000 К с целью установления возможности синтеза карбида алюминия в указанном диапазоне температур. При расчете в качестве исходных величин использовали уравнения, полученные расчетным путем, используя данные [8]. Реакции, которые рассматривались, а также полученные зависимости ΔG° от температуры, приведены в табл. 2.

На рис. 1 представлено графически изменение энергии Гиббса при повышении температуры.

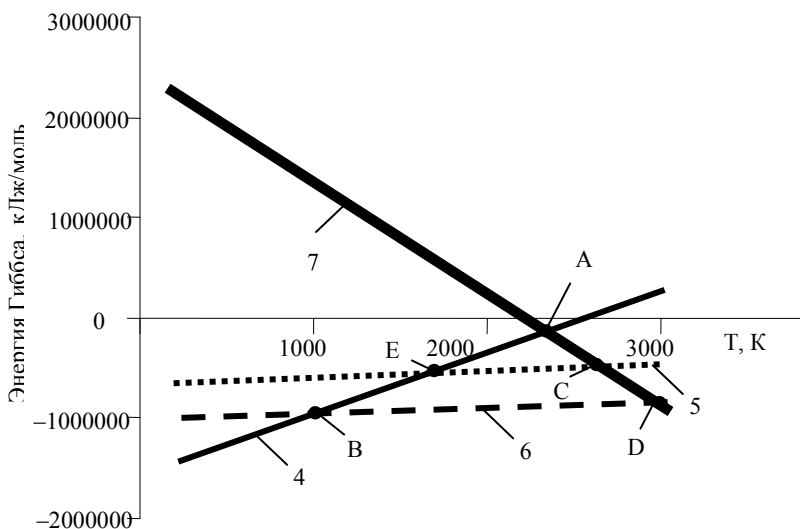


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры

Из графика видно, что имеется несколько точек пересечения линий $\Delta G^\circ = f(T)$: т. А для реакций (4) и (7) с координатами $T = 2346$ К и $\Delta G^\circ = -150,225$ кДж/моль, которая отвечает одновременному существованию равновесий реакций (4) и (7); т. В для реакций (4) и (6) с координатами $T = 935$ К и $\Delta G^\circ = -977,103$ кДж/моль; т. С для реакций (5) и (7), для которой $T = 2673$ К и $\Delta G^\circ = -516,252$ кДж/моль, т. D для (6) и (7) с координатами

$T = 3021 \text{ K}$ и $\Delta G^\circ = -905,887 \text{ кДж/моль}$; т. Е для реакций (4) и (5), возможная при $T = 1606 \text{ K}$ со значением $\Delta G^\circ = -583,954 \text{ кДж/моль}$.

Таблица 2

Реакции образования карбида алюминия и уравнения расчета энергии Гиббса в зависимости от температуры

Реакция	Энергия Гиббса, кДж/моль
$2\text{Al}_2\text{O}_3_{(тв)} + 9\text{C}_{(тв)} = \text{Al}_4\text{C}_3_{(тв)} + 6\text{CO}_{(г)}$ (4)	$2479423 - 1120,741 \cdot T$
$2\text{Al}_2\text{O}_{(г)} + 5\text{C}_{(тв)} = \text{Al}_4\text{C}_3_{(тв)} + 2\text{CO}_{(г)}$ (5)	$-685901 + 63,469 \cdot T$
$4\text{AlO}_{(г)} + 7\text{C}_{(тв)} = \text{Al}_4\text{C}_3_{(тв)} + 4\text{CO}_{(г)}$ (6)	$-1009049 + 34,153 \cdot T$
$4\text{Al}_{(г)} + 3\text{C}_{(тв)} = \text{Al}_4\text{C}_3_{(тв)}$ (7)	$-1525281 + 586,041 \cdot T$

Вывод. Анализ зависимостей показывает, что образование карбида алюминия по реакции (7), которая и представляла для нас наибольший интерес, возможно при температурах выше 2000 К, а значит, образование данной фазы в наших опытах невозможно. Протекание реакций (4) – (6) теоретически возможно, но на практике затруднено вследствие высокой устойчивости корунда в восстановительной среде из-за низкой упругости диссоциации оксида алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анголенко Л.О., Семченко Г.Д., Тищенко С.В., Слепченко О.М. Вибір складів мас з використанням методу латинського квадрату // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Х.: НТУ "ХПИ". – 2004. – № 32. – С. 77 – 81.
2. Карасик В.Л., Москаленко В.Г. Кинетика выгорания углерода в графитошамотных изделиях // Огнеупоры. – 1986. – № 10. – С. 19 – 21.
3. Лавров Н.В. Физико-химические основы процесса горения топлива. – М.: Наука, 1971. – 272 с.
4. Кащеев И.Д. Оксидноуглеродистые огнеупоры. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 265 с.
5. 4. Пирогов Ю.А., Пустовар П.Я., Солошенко Л.Н., Нечаева Н.П. Исследование влияния связующих на термоокисление порошков графита, входящих в состав набивных масс // Огнеупоры. – 1990. – № 6. – С. 9 – 11.
6. Совершенствование углерод-содержащих огнеупоров для футеровки кислородных конвертеров в Японии // Огнеупоры. – 1987. – № 8. – С. 59 – 62.
7. Термические константы веществ. Справочник в десяти выпусках. Выпуск IV (C, Si, Ge, Sn, Pb). Часть первая / Под ред. акад. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1970. – 510 с.

Поступила 1.03.2005

Рецензент: доктор технических наук, профессор И.А. Шеринков,

