

a surface of a cold-rolled sheet of C0.08-Cr18-Ni10-Ti1 steel there are defects as delaminations from the surface of the sheet, containing titanium nitride and slag-forming mixture.

Keywords: austenitic stainless steel, nonmetallic inclusions, titanium nitride, surface defects.

REFERENCES

1. Borodulin G.M., Moshkevich E.I. *Nerzhavyushchaya stal'* [Stainless steel]. Moscow: Metallurgiya, 1073. 319 p. (In Russ.).
2. Babakov A.A., Pridantsev M.V. *Korrozionnostoikie stali i splavy* [Corrosion-resistant steels and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1971. 320 p. (In Russ.).
3. Povolotskii F.Ya., Gudim Yu.A. *Proizvodstvo nerzhavyushchei stali* [Stainless steel production]. Chelyabinsk: Izd-vo YuUrGU, 1998. 236 p. (In Russ.).
4. Nunnington R.C., Sutcliffe N. The steelmaking and casting of Ti stabilized stainless steels. *Present at the 59-th Electric Furnace Conference*, Phoenix, Arizona, Nov., 2001, pp. 1–39.
5. Dankov P.D., Ignatov D.V., Shishakov N.A. *Elektronograficheskoe issledovanie okisnykh i gidrookisnykh plenok na metallakh* [Elect-

ron diffraction studies of oxide and hydroxide layers on metals]. Moscow: Izd-vo AN SSSR, 1953. 200 p. (In Russ.).

6. Akshentseva A.P. *Metallografiya korrozionnostoikikh staley i splavov* [Metallography of corrosion-resistant steels and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1991. 288 p. (In Russ.).
7. Levada A.G., Makarov D.N., Antonov V.I., Tokovoi O.K. Improving the quality of titanium-free corrosion-resistant steel sheet. *Steel in Translation*. 2008, vol. 38, no. 3, pp. 249–251.
8. Levada A.G., Antonov V.I., Tokovoi O.K., Fomchenko S.M. Improvement of production process for 08-12Kh18N10T steel. *Metalurgist*. 2008, vol. 52, no. 5–6, pp. 353–357.
9. Levada A.G., Antonov V.I., Tokovoi O.K., Fomchenko S.M. Technology improvement of 08-12Cr18Ni10Ti steel production. *Stal'*. 2008, no. 3, pp.40–43. (In Russ.).

Acknowledgements. The study was performed in the framework of the Federal Target Program “Research and Development in priority directions of scientific-technological complex of Russia for 2014 – 2020 years”, contract no. 14.574.21.0054.

Received June 17, 2013

УДК 669.18

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ АЛЮМОПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ КОВШЕВЫХ ОГНЕУПОРОВ*

Протопопов Е.В., д.т.н., профессор

Темлянцев М.В., д.т.н., профессор

Запольская Е.М., аспирант (beloglazova-ekat@mail.ru)

Максакова К.Е., аспирант

Дегтярь В.А., д.х.н., профессор

Сибирский государственный индустриальный университет
(654007, Россия, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

Аннотация. Представлены результаты исследования кинетики обезуглероживания алюмопериклазоуглеродистых огнеупоров, которые получили широкое распространение на металлургических предприятиях для выполнения рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей. Показана зависимость глубины обезуглероживания от температурно-временных факторов, а также от состава атмосферы. С точки зрения эксплуатационной стойкости алюмопериклазоуглеродистых смолосвязанных огнеупоров важное значение имеет не только пористость, но и наличие чешуйчатого графита и углеродных частиц в поверхностных слоях, поскольку они снижают смачиваемость поверхности огнеупора металлом и шлаком, а также уменьшают равномерность теплофизических и механических свойств огнеупора по сечению. Различие составов обезуглероженного и основного слоя огнеупора может привести к возникновению трещин и сколов, вызванных термическими напряжениями при нагреве и охлаждении футеровки. Изучено влияние температуры и состава атмосферы на пористость алюмопериклазоуглеродистых ковшевых огнеупоров. Проведенные исследования показали, что воздействие высоких температур приводит к увеличению пористости материала. Тепловая обработка огнеупоров в бескислородной атмосфере устраняет обезуглероживание, однако водопоглощение и пористость огнеупоров меняет незначительно.

Ключевые слова: алюмопериклазоуглеродистые огнеупоры, тепловая обработка, окислитель, глубина обезуглероживания, пористость.

В настоящее время углеродсодержащие огнеупоры получили широкое распространение как материал для выполнения рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей [1]. Наиболее высокий комплекс эксплуата-

ционных свойств показывают безобжиговые периклазоуглеродистые (ПУ) и алюмопериклазоуглеродистые (АПУ) огнеупоры [2, 3]. Одним из недостатков углеродсодержащих футеровок является взаимодействие при высоких температурах углерода, содержащегося в огнеупоре, с кислородом и другими газами (окислителями), в результате чего на поверхности футеровки образуется обезуглероженный слой. Характерно, что обезуглеро-

* Работа выполнена согласно заданию на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России НИР № 1622ПГЗ.

живание углеродсодержащих ковшевых футеровок происходит не только во время транспортирования жидкой стали, внепечной обработки и разлива, но и на стадии разогрева футеровки перед приемом расплава [4 – 6]. Наиболее интенсивно обезуглероживание происходит при первом разогреве новой футеровки, поскольку на ее поверхности отсутствуют остатки металла и шлака, препятствующие свободному доступу газов-окислителей к огнеупорам. Как показывают проведенные ранее исследования глубина обезуглероженного слоя после первого разогрева футеровки сталеразливочных ковшей может достигать 8 – 10 мм, а в некоторых случаях и более [4, 5]. Поскольку обезуглероженный слой огнеупоров характеризуется более высокими пористостью, смачиваемостью металлом и шлаком, пониженными эксплуатационными свойствами, его разрушение происходит гораздо быстрее, чем огнеупора с исходным количеством углерода. Проблема повышения стойкости ковшевых футеровок и срока их службы в настоящее время является актуальной задачей.

Анализ специальной технической литературы показывает, что сведения по кинетике обезуглероживания алюмопериклазоуглеродистых ковшевых огнеупоров фактически полностью отсутствуют, в то время как данные по влиянию на нее тепловой обработки и состава окислительной атмосферы необходимы при разработке малообезуглероживающих температурных и тепловых режимов предплавочного разогрева футеровок сталеразливочных ковшей.

В настоящей работе проведено исследование влияния различных факторов (температуры и времени разогрева, состава атмосферы) на обезуглероживание ковшевых огнеупоров ООО «Группа Магнезит» (Dalmond) марки APC-75H1, содержащих 75 % Al_2O_3 , 10 % MgO , 7 % C [7 – 9].

Образцы для исследований в виде параллелепипедов с размерами в длину 45 – 52, в ширину 21 – 26 и в высоту 20 – 26 мм выпиливали из кирпичей. Нагрев исследуемого материала проводили в электрической печи сопротивления СУОЛ-0,25.1/12,5-И1 с нагревателями из карбида кремния в атмосфере воздуха. Огнеупоры нагревали до температур t 900, 1000, 1100, 1200, 1250 °С и выдерживали при постоянной температуре в течение 1, 2 и 3 ч. Температуру образца непрерывно измеряли хромель-алюмелевой термопарой, показания которой фиксировали многоканальным программным регулятором температур «Термодат 19Е2». Массу образцов до и после эксперимента определяли на весах Vibra AF-220CE.

Для установления влияния состава атмосферы провели две серии экспериментов. В первой серии в процессе эксперимента загрузочное окно печи было открыто для свободного доступа атмосферного воздуха. Во второй серии экспериментов образец помещали в трубку из кварцевого стекла, концы которой герметично закрывали пробками. Доступ атмосферного воздуха во

внутреннее пространство трубки, в котором находился образец, отсутствовал. Количественно интенсивность обезуглероживания огнеупора определяли по глубине δ обезуглероженного слоя в изломе образцов (рис. 1) и по потере их массы.

При обработке полученных экспериментальных данных принимали, что зависимость глубины обезуглероженного слоя от времени t подчиняется закону квадратного корня, который отражает диффузионный механизм обезуглероживания, а константа скорости окисления подчиняется уравнению Аррениуса [6].

На рис. 2, а представлено влияние температурно-временного фактора на обезуглероживание огнеупора в атмосфере воздуха, из которого видно, что увеличение температуры от 800 до 1200 °С и времени выдержки от 60 до 180 мин приводит к росту глубины обезуглероженного слоя с 2 до 5 мм. Также из графика можно сделать вывод о том, что температура не является основным фактором, влияющим на интенсивность выгорания углерода из огнеупора. При этом повышение температуры интенсифицирует обезуглероживание АПУ огнеупора марки APC-75H1 в меньшей степени, чем ПУ огнеупоров, исследованных в работе [6]. Этот факт связан с непрерывным расширением АПУ огнеупоров ввиду образования шпинели на рабочей поверхности там, где температура достаточна для реакции. В связи с



Рис. 1. Внешний вид алюмопериклазоуглеродистых огнеупоров после тепловой обработки (горизонтальные ряды слева на право время выдержки 1, 2 и 3 ч, вертикальные ряды сверху вниз температура выдержки 900, 1000, 1100, 1200, 1250 °С)

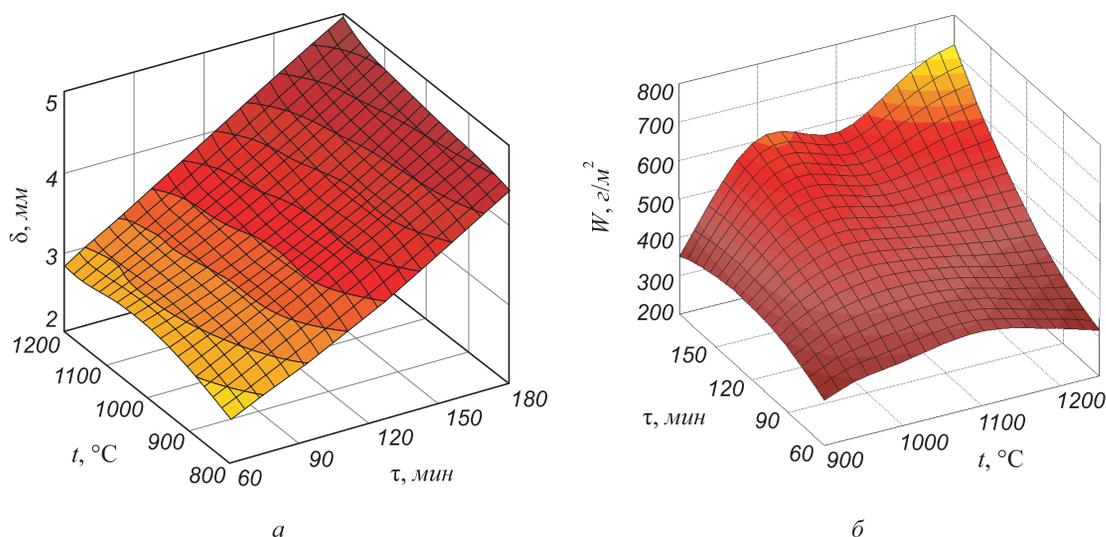


Рис. 2. Зависимость глубины обезуглероженного слоя (а) и изменение водопоглощения (б) при различных режимах тепловой обработки образцов

этим, как было отмечено выше, огнеупор уплотняется, что препятствует проникновению кислорода в его слои и соответственно выгоранию углерода.

В результате статистической обработки экспериментальных данных для осуществления прогнозных расчетов получена зависимость, связывающая потери массы образца и глубину обезуглероженного слоя, которая представлена на рис. 3.

Для прогнозных расчетов получено соотношение, позволяющее определить толщину обезуглероженного слоя огнеупора в зависимости от температуры и времени:

$$\delta = 0,5119 \exp\left(\frac{-494,0}{T}\right) \sqrt{\tau}, \quad (1)$$

где T – температура, К.

Первая серия экспериментов по нагреву образцов в атмосфере воздуха, содержащей 21 % O_2 , показала, что обезуглероживание алюмопериклазоуглеродистого огнеупора марки DALMOND APC-75H1 происходит достаточно интенсивно. Прогнозные расчеты с применением соотношения (1) показывают, что в зависимости

от режима разогрева в промышленных условиях величина δ может составлять 7 – 10 мм.

Вторая серия экспериментов, в которой образцы нагревали в бескислородной атмосфере, показала, что в таких условиях, несмотря на продолжительные выдержки и высокие температуры нагрева, обезуглероживание образцов не происходит. Характерно, что потери массы образцов составили от 0,9 до 1,1 %, это почти на порядок меньше, чем при нагреве в атмосфере воздуха, при этом потери с влагой составляют всего 0,1 % от первоначальной массы огнеупора. Таким образом, разогрев футеровки в безокислительной атмосфере является эффективным способом предотвращения обезуглероживания поверхностного слоя огнеупоров.

Для исследования влияния параметров тепловой обработки на изменение пористости огнеупоров провели серию экспериментов, в которых использовали образцы в исходном состоянии, после тепловой обработки в воздушной и бескислородной атмосферах. Пористость огнеупоров характеризовали величиной водопоглощения W , г/м², с единицы площади поверхности, которую определяли по следующему соотношению:

$$W = \frac{m_{в.о} - m_{с.о}}{F}, \quad (2)$$

где $m_{в.о}$ – масса образца после выдержки в емкости с водой, г; $m_{с.о}$ – масса высушенного в сушиле образца, г; F – площадь обезуглероженной поверхности образца, м².

Поскольку выгорание углерода происходит в поверхностных слоях огнеупора, то определенное в экспериментах водопоглощение характеризует изменение пористости огнеупоров лишь качественно.

Результаты обработки экспериментальных данных представлены на рис. 2, б, из которого видно, что увеличение температуры и времени тепловой обработки

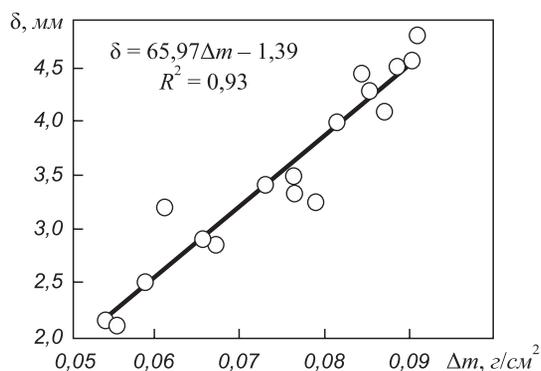


Рис. 3. Зависимость глубины обезуглероженного слоя от потерь массы огнеупора

в целом приводит к увеличению водопоглощения. Характерно, что для исходных (не подвергнутых тепловой обработке) образцов величина W составила всего 28 г/м^2 , т.е. на порядок меньше, чем у образцов прошедших тепловую обработку. Для образцов, нагретых до температуры $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдержанных в течение 120 мин в бескислородной атмосфере, водопоглощение составляет 466 г/м^2 , т.е. всего на 10,5 % меньше чем у образцов, прошедших аналогичную тепловую обработку в атмосфере воздуха.

При тепловой обработке алюмопериклазоуглеродистых огнеупоров водопоглощение, а соответственно и пористость зависят от множества факторов, однако основными процессами, влияющими на них, являются следующие:

1. Деструкция связующего, придающего до тепловой обработки практически монолитную макроструктуру смолосвязанным огнеупорам. Связующее заполняет все поры между зёрнами (MgO и Al_2O_3) огнеупорного материала и чешуйчатого графита (рис. 4, *а*). Это обеспечивает крайне низкое водопоглощение огнеупору в исходном состоянии. При тепловой обработке происходит деструкция (термическое разложение) связующего, сопровождающаяся испарением летучих веществ и образованием углеродных (сажистых) частиц. С одной стороны, деструкция связующего приводит к увеличению пористости и водопоглощения, с другой, образование сажистых частиц способствует заполнению образовавшихся пор и некоторому снижению пористости (водопоглощения).

2. Шпинелеобразование, сопровождающееся расширением и уплотнением огнеупора. Степень развития этого процесса зависит от состава огнеупора и температурно-временного режима тепловой обработки.

3. Обезуглероживание, причем можно выделить два его вида: выгорание чешуйчатого графита, имеющегося в исходном составе огнеупора, а также выгорание углеродистых (сажистых) частиц, образовавшихся в результате термического разложения связующего.

Роль состава атмосферы схематично проиллюстрирована на рис. 4, *б*, *в*. При нагреве в кислородсодержащей атмосфере после тепловой обработки происходит образование обезуглероженного слоя глубиной δ , он имеет характерный светлый цвет, в нем отсутствуют че-

шуйчатый графит и углеродистые частицы. Этот слой имеет максимальную пористость и водопоглощение. Однако процессы шпинелеобразования способствуют снижению последних.

При тепловой обработке в бескислородной среде образование обезуглероженного слоя не происходит [10 – 13]. В изломе образцы по всему сечению имеют темный (черный) цвет, содержат чешуйчатый графит и сажистые частицы. Однако, не смотря на это, пористость и водопоглощение, обусловленные разложением исходного связующего, хотя и меньше, чем у огнеупора, прошедшего тепловую обработку в окислительной атмосфере, но остаются на достаточно высоком уровне и процесс шпинелеобразования не компенсирует их в полном объеме.

С точки зрения эксплуатационной стойкости алюмопериклазоуглеродистых смолосвязанных огнеупоров важное значение имеет не только пористость, но и наличие чешуйчатого графита и углеродных частиц в поверхностных слоях, поскольку они снижают смачиваемость поверхности огнеупора металлом и шлаком, а также равномерность теплофизических и механических свойств огнеупора по сечению. Различие составов обезуглероженного и основного слоя огнеупора может привести к возникновению трещин и сколов, вызванных термическими напряжениями при нагреве и охлаждении футеровки.

Выводы. Проведенные исследования показали, что при тепловой обработке в окислительной атмосфере алюмопериклазоуглеродистых смолосвязанных огнеупоров происходит выгорание углерода в поверхностных слоях. Глубина выгорания зависит от температуры и времени разогрева, а также от состава атмосферы. В результате воздействия высоких температур исследуемый материал становится более пористым. Тепловая обработка огнеупоров в бескислородной атмосфере устраняет обезуглероживание, однако водопоглощение и пористость огнеупоров меняет незначительно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кривандин В.А., Егоров А.В. Тепловая работа и конструкции печей черной металлургии. – М.: Металлургия, 1989. – 464 с.
2. Маргишвили А.П., Можжерин А.В., Мусевич В.А., Дука А.П. // Новые огнеупоры. 2011. № 11. С. 15 – 21.

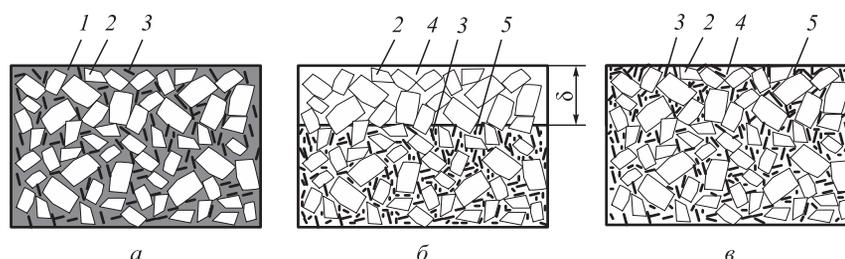


Рис. 4. Схематичное изображение макроструктуры смолосвязанных огнеупоров в исходном состоянии и после тепловой обработки: 1 – связующее (смола и т.п.); 2 – зёрна MgO и Al_2O_3 ; 3 – чешуйчатый графит; 4 – поры, образовавшиеся в результате выгорания связующего и чешуйчатого графита; 5 – углеродистые частицы, образовавшиеся в результате термического разложения связующего

3. Вислогузова Э.А., Кашеев И.Д., Серова Л.В., Хороших М.А. // Новые огнеупоры. 2010. № 1. С. 7 – 10.
4. Темлянцева М.В., Матвеев М.В. // *Металлург*. 2010. № 8. С. 60 – 62.
5. Темлянцева М.В., Матвеев М.В. // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2010. № 10. С. 38 – 40.
6. Темлянцева М.В., Матвеев М.В., Темлянцева Е.Н. // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2011. № 10. С. 32 – 36.
7. Темлянцева М.В., Матвеев М.В., Костюченко К.Е., Темлянцева Е.Н. // *Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии*. 2012. Вып. 29. С. 58 – 62.
8. Гош Н.К., Кужур М.К., Ройчоудхури П.К. и др. // Новые огнеупоры. 2011. № 9. С. 5 – 8.
9. Иващенко Л.В., Романовский Л.Б., Шевченко Г.И. и др. // Огнеупоры. 1986. № 11. С. 8 – 12.
10. Кашеев И.Д., Сизов В.И., Панин О.А. // *Огнеупоры*. 1989. № 8. С. 7 – 9.
11. Повышение стойкости к окислению высокоуглеродистых бетонов с применением смеси антиоксидантов / Пер. с англ. И.Г. Очаговой // *ОАО «Черметинформация»: Новости черной металлургии за рубежом*. 2011. № 1. С. 88 – 91.
12. Симонов К.В., Коптелов В.Н., Бурдина Г.В., Сакк В.И. // *Огнеупоры*. 1989. № 10. С. 32 – 34.
13. Да Сильвейра В., Фальк Г., Клазен Р. // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2010. № 10. С. 32 – 41.

© 2014 г. Протопопов Е.В., Темлянцева М.В.,
Запольская Е.М., Максимова К.Е., Дегтярь В.А.
Поступила 7 октября 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. VOL. 57. No. 12, pp. 24–28.

RESEARCH ON HIGH-TEMPERATURE DECARBURIZATION OF ALUM-PERICLASE-CARBON LADLE REFRACTORIES

Protopopov E.V., Dr. Sci. (Eng.), Professor
Temlyantsev M.V., Dr. Sci. (Eng.), Professor
Zapol'skaya E.M., Postgraduate
(beloglazova-ekata@mail.ru)
Maksakova K.E., Postgraduate
Degtyar' V.A., Dr. Sci. (Ch.), Professor

Siberian State Industrial University (42, Kirova str., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia)

Abstract. The article examines the results of the kinetics studies of decarburization of alum-periclase-carbon refractories, which are widespread at the metallurgical enterprises to perform the working layer of casting ladle linings. The article describes the dependence of decarburization depth on the time – temperature factors, as well as on the composition of the atmosphere. From the point of view of durability of alum-periclase-carbon resin-binded refractories not only the porosity is important but also the presence of flaked graphite and carbon particles in the surface layers, because they reduce the surface wettability of the refractory by metal and slag, as well as reduce the uniformity of the thermal and mechanical properties of refractories by the section. The difference of the compositions of de-carbonized and the base layer of refractories can result in a formation of cracks and spallings caused by thermal stresses during heating and cooling of the lining. The influence of temperature and atmospheric composition on porosity of alum-periclase-carbon ladle refractories is studied. The studies show that high-temperature exposure leads to an increase of the porosity of the material. Heat treatment of refractories in oxygen-free atmosphere eliminates the decarburization, however, water absorption and porosity of the refractory changes slightly.

Keywords: alum-periclase-carbon ladle refractories, thermal processing, oxidant, depth of decarburization, porosity.

REFERENCES

1. Krivandin V.A., Egorov A.V. *Teplovaya rabota i konstruktzii pechei chernoi metallurgii* [Thermal work and furnace construction in ferrous metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1989. 464 p. (In Russ.).
2. Margishvili A.P., Mozhzherin A.V., Musevich V.A., Duka A.P. Optimization of the lining design of casting ladles of JSC “Seversk pipe plant” supply of JSC BRP and the increase of durability. *Novye ognepory*. 2011, no. 11, pp. 15–21. (In Russ.).
3. Visloguzova E.A., Kashcheev I.D., Serova L.V., Khoroshikh M.A. Corundum-silicate-carbon refractories for the lining of steel ladles. *Novye ognepory*. 2010, no. 1, pp. 7–10. (In Russ.).
4. Temlyantsev M.V., Matveev M.V. Decarbonization of periclase-carbon refractories during heat treatment of the linings of steel-pouring ladles. *Metallurgist*. 2010, vol. 54, no. 7–8, pp. 536–539.
5. Temlyantsev M.V., Matveev M.V. Study of decarburization of alum-periclase-carbon refractories during heating of casting ladle lining before the melt tapping. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2010, no. 10, pp. 38–40. (In Russ.).
6. Temlyantsev M.V., Matveev M.V., Temlyantseva E.N. Effect of different factors on decarburization of alum-periclase-carbon ladle refractories. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 10, pp. 32–36. (In Russ.).
7. Temlyantsev M.V., Matveev M.V., Kostyuchenko K.E., Temlyantseva E.N. Effect of temperature-time factors and atmosphere on decarburization of alum-periclase-carbon refractories. *Vestnik gornometallurgicheskoi sektiï Rossiiskoi akademii estestvennykh nauk. Otdelenie metallurgii*. 2012. Issue 29, pp. 58–62. (In Russ.).
8. Gosh N.K., Kuzhur M.K., Roichoudkhuri P.K., Garai S.K., Mukhezhi S., Banerzhi S.K., Tivari L. Lifespan increase of casting ladle, lined with Mg–C and Al₂O₃–MgO–C refractory. *Novye ognepory*. 2011, no. 9, pp. 5–8. (In Russ.).
9. Ivashchenko L.V., Romanovskii L.B., Shevchenko G.I. Influence of the nature of technological ligaments and carbonaceous matter on the burning of carbon from periclase-carbon mixtures. *Ogneupory*. 1986, no. 11, pp. 8–12. (In Russ.).
10. Kashcheev I.D., Sizov V.I., Panin O.A. Properties of periclase-carbon refractories with the metal powder additive. *Ogneupory*. 1989, no. 8, pp. 7–9. (In Russ.).
11. Ochagova I.G. Increase in oxidation resistance of high-carbon castables using a mixture of antioxidants. *OAO “Черметинформация”: Novosti chernoi metallurgii za rubezhom*. 2011, no. 1, pp. 88–91. (In Russ.).
12. Simonov K.V., Koptelov V.N., Burdina G.V., Sakk V.I. Effect of antioxidant additives on the properties of periclase-carbon refractories on a non-toxic ligaments. *Ogneupory*. 1989, no. 10, pp. 32–34. (In Russ.).
13. Falk G., Clasen R., Da Silveira W. “Colloidal Processing of Antioxidants for Manipulation of Microstructure in Magnesia-Carbon Bricks”, 52. *Internationales Feuerfest-Kolloquium*, 23rd-24th September 2009, Aachen, Germany, ISBN 978-3-00-028128-0, pp. 148–153.

Acknowledgements. The work was produced according to the task to perform public works in the field of scientific activity within the project of the state assignment of the Russian Ministry of research no. 1622PGZ.

Received October 7, 2014