

# МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

УДК 666.76

Манашев И.Р.

## ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ ФУТЕРОВОК МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ АГРЕГАТОВ ПУТЁМ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ОГНЕУПОРОВ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СВС-МАТЕРИАЛОВ

**Аннотация.** Повышение срока службы и снижение затрат на огнеупоры остаётся актуальной задачей для металлургического производства. Одним из путей её решения является применение новых композиционных материалов при изготовлении современных огнеупоров. В работе проведены исследования по легированию ковшевых периклазуглеродистых (ПУ) изделий марки «ПУПК-Ш» композиционными бор- и азотсодержащими антиоксидантами, полученными СВС-методом.

В результате лабораторных испытаний установлено, что ПУ-изделия, содержащие в составе СВС-антиоксиданты марок VortiX ( $2\text{TiB}_2\text{-TiC}$ ), Нитро-борал ( $\text{BN-Al}_2\text{O}_3$ ) и НК-2 ( $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}$ ) по сравнению с ПУ-изделиями обычного состава, включающими традиционную антиокислительную добавку (порошок алюминия марки АПВ-П), характеризуются лучшими показателями шлакоустойчивости, окисляемости и физико-механическими свойствами после коксующегося обжига. На основании полученных результатов опытные составы изделий марки «ПУПК-Ш», содержащие композиционные СВС-антиоксиданты, были рекомендованы для опытно-промышленных испытаний.

**Ключевые слова:** оксидоуглеродистые огнеупоры, графит, окисление, антиоксиданты, порошок алюминия, карбид бора, бориды, нитриды, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), композиционные материалы, рабочая футеровка.

Несмотря на сравнительно небольшую долю затрат на огнеупоры в себестоимости производства стального проката (~5%), снижение расходов на огнеупорные материалы и футеровочные работы остаётся актуальной задачей для металлургии. Одним из перспективных путей решения данной задачи является внедрение в производство огнеупоров новых композиционных материалов для повышения их стойкости и увеличения срока службы.

Безобжиговые оксидоуглеродистые материалы, наряду с традиционными оксидными огнеупорами, имеют широкую сферу применения в металлургической промышленности. На сегодняшний день они являются основным материалом для создания рабочих футеровок кислородных конвертеров, электросталеплавильных печей, сталеразливочных ковшей и прочих агрегатов, а также используются в качестве самостоятельных функциональных элементов. Наибольший объём потребления приходится на периклазуглеродистые и корундографитовые изделия и их модификации. Основным источником углерода в таких изделиях является, как правило, крупночешуйчатый графит природного происхождения, содержание которого обычно составляет 5-15%. Графит улучшает коррозионную стойкость огнеупора и его термомеханические свойства. Однако, вследствие того, что он легко окисляется, как и другие углеродистые компоненты (технический углерод, пек и пр.), в состав таких огнеупоров вводят специальные «защитные» добавки – антиоксиданты, количество которых обычно составляет не более 3–5%.

В настоящее время широко применяемым материалом-антиоксидантом является алюминий. Порошки

алюминия используют как в первичной (~98% Al), так и вторичной (>85% Al) форме. В процессе службы «защитные» функции алюминия проявляются при температуре свыше 700-800°C. Наряду с образованием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  он также образует карбид  $\text{Al}_4\text{C}_3$  и шпинель  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , что снижает открытую пористость изделий после обжига в агрегате. Исследования периклазуглеродистых огнеупоров после их термообработки при 1000°C в инертной среде показали, что изделия без добавки Al характеризовались снижением предела прочности в среднем на 50% и увеличением открытой пористости на ~70%, в то время резких ухудшений физико-механических свойств изделий с добавкой Al не наблюдалось [1]. В [2] авторами проведены лабораторные исследования по влиянию порошков алюминия и кремния на свойства периклазуглеродистых огнеупоров. На основе полученных результатов испытаний установлено, что совместная добавка Al и Si (по 1%) обеспечивает лучшую горячую прочность и коррозионную стойкость  $\text{MgO}\text{-C}$ -огнеупора в сравнении с изделием без антиоксидантов.

Эффективными антиоксидантами считаются борсодержащие бескислородные сплавы:  $\text{V}_4\text{C}$ ,  $\text{MgB}_{12}$ ,  $\text{TiB}_2$  и др., процесс их окисления сопровождается значительным увеличением объёма и массы, в результате чего резко уплотняется контактная поверхность огнеупорного изделия. Компанией SB Boron corp. (США) предлагаются для применения в качестве эффективных антиоксидантов углеродсодержащих огнеупоров материалы «Storox» (7% B; 44% Mg; 44% Al; 5% MgO) и «Boron 2000» (74,35% B; 21,10% Mg) [3]. По заявлению производителя введение таких добавок в состав углеродсодержащих огнеупорных изделий в количестве 2-4% улучшает их горячую прочность и шлакоустойчи-

вость, а также снижает открытую пористость.

Авторы [4] на основе собственных исследований сообщают, что повышение коррозионной стойкости оксидоуглеродистых огнеупоров возможно добиться применением добавок гексагонального нитрида бора, карбида бора и металлического алюминия. В результате лабораторных исследований установлено, что наилучший эффект проявляется при использовании h-BN, а наименьший – при использовании металлического Al.

Работа [5] посвящена исследованию влияния ультрадисперсного карбида бора ( $D_{50}$  70 нм) на свойства периклазуголеродистых огнеупоров. Использовали три типа комбинаций добавок: Al; Al + 0,3%  $B_4C(D_{50}$  70нм); Al + 0,3%  $B_4C(D_{50}$  11мкм). В результате лабораторных исследований установлено, что комбинация добавок Al+ $B_4C$  обеспечивает лучшие физико-механические характеристики изделий в сравнении с добавкой металлического алюминия. В то же время свойства изделий с добавкой «нано» и «микро» карбида бора после лабораторных испытаний были практически одинаковы.

Перспективными антиоксидантами углеродсодержащих огнеупоров представляются азотсодержащие соединения, в частности композиции на основе нитридов бора и кремния. Гексагональный нитрид бора (h-BN), известный как белый графит, широко используется при производстве высокотемпературных смазочных и антипригарных материалов. Нитрид кремния отличается высокой термической и коррозионной стойкостью, низким коэффициентом линейного расширения и инертностью к расплавам чугуна, шлака и ряда цветных металлов. При использовании таких азотсодержащих композиций может быть реализован защитный механизм двойного действия. Во-первых, в результате термического разложения нитридов в поверхностном слое огнеупора и протекании реакций карбидообразования и окисления может формироваться защитный слой, поры которого будут заполнены азотом. Такой барьерный слой будет препятствовать проникновению кислорода во внутренние слои огнеупора и замедлять окисление углерода. Во-вторых, окислительно-восстановительные реакции с участием таких соединений протекают с увеличением объёма, что способствует уплотнению контактной поверхности огнеупора, что также препятствует проникновению кислорода внутрь изделия.

Таким образом, на сегодняшний день алюминий является наиболее распространённой антиоксидантной добавкой в составе оксидоуглеродистых огнеупоров. Для усиления защитного эффекта в сочетании с алюминием иногда используют технический кремний, карбид кремния или карбид бора. Многими исследователями показана эффективность использования в качестве антиоксидантов оксидоуглеродистых огнеупоров борсодержащих бескислородных соединений, в частности нитрида бора, однако отсутствие отечественного производства таких материалов и их высокая стоимость (более чем в 5-10 раз по сравнению с Al) сдерживают их широкое применение в огнеупорном производстве [6-8]. Интересным направлением является разработка и применение компози-

ционных антиокислительных добавок, включающих в составе комплекс веществ (боридов, металлов, нитридов и прочих соединений). Компонентный состав таких композиций может оказывать синергетический эффект на увеличение стойкости огнеупора. Технологическими возможностями для получения таких композиционных материалов обладает отечественный метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), обнаруженный в 1967 г. советскими учёными А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской, В.М. Шкиро [9]. СВС был предложен как энергоэффективный способ получения тугоплавких неорганических соединений – карбидов, силицидов, нитридов и пр. [10]. Суть СВС-метода заключается в сжигании одного или нескольких порошковых компонентов (смеси) в инертной или реагирующей атмосфере [11]. Так как СВС-процесс протекает в большинстве случаев исключительно за счёт «собственной» теплоты экзотермических реакций, то в сравнении с традиционным печным синтезом имеет минимальные энергозатраты и высокую производительность [12-14].

*Оценочный расчёт антиокислительных свойств потенциальных веществ-антиоксидантов.* Одним из основных показателей «эффективности» веществ-антиоксидантов является критерий  $\delta$ , характеризующий величину изменения их объёма и массы при окислении. Чем больше прирост массы и объёма такого вещества при окислении, тем лучше его защитный эффект ввиду уплотнения контактной зоны огнеупора и замедления проникновения кислорода и жидких продуктов плавки вглубь него. Среди известных материалов – металлов и бескислородных соединений (боридов, карбидов и нитридов) – были выбраны двадцать потенциальных антиоксидантов (табл. 1). По известным физическим величинам провели расчёт объёма и массы каждого вещества при его полном окислении (табл. 2) и вычислили критерий  $\delta$  по формуле:

$$\delta = \frac{V_{ок}}{V_0} \cdot \frac{m_{кисл.}}{m_0}, \quad (1)$$

где  $\frac{V_{ок}}{V_0}$  – отношение объёма конечного оксида к объёму

исходного вещества;  $\frac{m_{кисл.}}{m_0}$  – отношение массы кислорода в конечном оксиде к массе исходного вещества.

Проведенные расчеты показали, что среди выбранных веществ наибольшими значениями величины  $\delta$  обладают элементарный бор и его соединения (рис. 1). Так, при окислении бора его объём увеличивается в 4,10 раза, а при окислении борсодержащих бескислородных композиций – в 2,25–3,44 раза. Высокие антиокислительные свойства борсодержащих материалов подтверждаются и экспериментальными исследованиями: в проведённом обзоре литературы многими авторами показано их положительное влияние на физико-механические и физико-химические свойства периклазуголеродистых и других типов оксидоуглеродистых огнеупоров. Но есть и существенные «недостат-

ки» применения борсодержащих материалов в качестве антиоксидантов углеродсодержащих огнеупоров: их высокая стоимость и дефицитность в сравнении с другими металлическими и керамическими материалами.

Таблица 1

Потенциальные антиоксиданты углеродсодержащих огнеупоров и их физические свойства

№ п/п	Вещество	Реакция окисления вещества	Плотность вещества исходная $\rho_0$ , г/см <sup>3</sup>	Атомная масса вещества исходная $m_0$ , г/моль	Молярный объём вещества исходный $V_0$ , см <sup>3</sup> /моль
<b>Металлы</b>					
1	Бор	$2B+1,5O_2 \rightarrow B_2O_3$	2,34	21,62	9,24
2	Алюминий	$2Al+1,5O_2 \rightarrow Al_2O_3$	2,70	53,96	20,0
3	Магний	$Mg+0,5O_2 \rightarrow MgO$	1,74	24,30	14,0
4	Титан	$Ti+O_2 \rightarrow TiO_2$	4,50	47,88	10,62
5	Цирконий	$Zr+O_2 \rightarrow ZrO_2$	6,45	91,22	14,14
6	Хром	$2Cr+1,5O_2 \rightarrow Cr_2O_3$	7,19	104,0	14,46
7	Кремний	$Si+O_2 \rightarrow SiO_2$	2,33	28,08	12,05
<b>Бориды</b>					
8	Диборид титана	$TiB_2+2,5O_2 \rightarrow TiO_2+B_2O_3$	4,38	69,50	15,87
9	Диборид циркония	$ZrB_2+2,5O_2 \rightarrow ZrO_2+B_2O_3$	6,17	112,84	18,29
10	Диборид хрома	$2CrB_2+4,5O_2 \rightarrow Cr_2O_3+2B_2O_3$	5,22	147,24	28,21
11	Диборид алюминия	$2AlB_2+4,5O_2 \rightarrow Al_2O_3+2B_2O_3$	3,17	97,2	30,66
12	Диборид магния	$MgB_2+2O_2 \rightarrow MgO+B_2O_3$	2,57	45,92	17,87
<b>Нитриды</b>					
13	Нитрид хрома	$2CrN+2,5O_2 \rightarrow Cr_2O_3+2NO$	6,10	132,0	21,64
14	Нитрид алюминия	$2AlN+2,5O_2 \rightarrow Al_2O_3+2NO$	3,10	82,0	26,45
15	Нитрид бора	$2BN+2,5O_2 \rightarrow B_2O_3+2NO$	2,20	49,62	22,55
16	Нитрид кремния	$Si_3N_4+5O_2 \rightarrow 3SiO_2+4NO$	3,20	140,0	43,75
17	Нитрид титана	$TiN+1,5O_2 \rightarrow TiO_2+NO$	5,40	61,9	11,46
<b>Карбиды</b>					
18	Карбид бора	$B_4C+3,5O_2 \rightarrow 2B_2O_3+CO$	2,51	55,25	22,01
19	Карбид кремния	$SiC+1,5O_2 \rightarrow SiO_2+CO$	3,21	40,01	12,46
20	Карбид титана	$TiC+1,5O_2 \rightarrow TiO_2+CO$	4,93	59,96	12,16

Таблица 2

Продукты окисления веществ-антиоксидантов и их физические свойства

№ п/п	Реакция окисления вещества	Масса кислорода в оксиде(ах) $m_{кисл}$ , г	Плотность оксида $\rho_{окс}$ , г/см <sup>3</sup>	Относительная атомная масса оксида $m_{окс}$ , г/моль	Объём оксида $V_{окс}$ , см <sup>3</sup>
<b>Металлы</b>					
1	$2B+1,5O_2 \rightarrow B_2O_3$	48,0	1,84	69,62	37,84
2	$2Al+1,5O_2 \rightarrow Al_2O_3$	48,0	3,97	101,96	25,68
3	$Mg+0,5O_2 \rightarrow MgO$	16,0	3,60	40,30	11,20
4	$Ti+O_2 \rightarrow TiO_2$	32,0	4,24	79,88	18,84
5	$Zr+O_2 \rightarrow ZrO_2$	32,0	5,60	123,22	22,00
6	$2Cr+1,5O_2 \rightarrow Cr_2O_3$	48,0	5,21	152,00	29,17
7	$Si+O_2 \rightarrow SiO_2$	32,0	2,65	60,08	22,67
<b>Бориды</b>					
8	$TiB_2+2,5O_2 \rightarrow TiO_2+B_2O_3$	32,0/48,0	4,24/ 1,84	79,88/ 69,62	18,8/ 37,84
9	$ZrB_2+2,5O_2 \rightarrow ZrO_2+B_2O_3$	32,0/48,0	5,6/ 1,84	123,2/ 69,6	22,0/ 37,84
10	$2CrB_2+4,5O_2 \rightarrow Cr_2O_3+2B_2O_3$	48,0/96,0	5,2/ 1,84	152,0/ 139,2	29,2/ 75,67
11	$2AlB_2+4,5O_2 \rightarrow Al_2O_3+2B_2O_3$	48,0/96,0	3,97/ 1,84	102,0/ 139,2	25,69/ 75,67
12	$MgB_2+2O_2 \rightarrow MgO+B_2O_3$	16,0/48,0	3,60/ 1,84	40,30/ 69,6	11,20/ 37,84
<b>Нитриды</b>					
13	$2CrN+2,5O_2 \rightarrow Cr_2O_3+2NO$	48,0	5,21	152,00	29,17
14	$2AlN+2,5O_2 \rightarrow Al_2O_3+2NO$	48,0	3,97	101,96	25,68
15	$2BN+2,5O_2 \rightarrow B_2O_3+2NO$	48,0	1,84	69,62	37,84
16	$Si_3N_4+5O_2 \rightarrow 3SiO_2+4NO$	96,0	2,65	180,3	68,01
17	$TiN+1,5O_2 \rightarrow TiO_2+NO$	32,0	4,24	79,88	18,84
<b>Карбиды</b>					
18	$B_4C+3,5O_2 \rightarrow 2B_2O_3+CO$	96,0	1,84	139,24	75,67
19	$SiC+1,5O_2 \rightarrow SiO_2+CO$	32,0	2,65	60,01	22,65
20	$TiC+1,5O_2 \rightarrow TiO_2+CO$	32,0	4,23	79,96	18,90

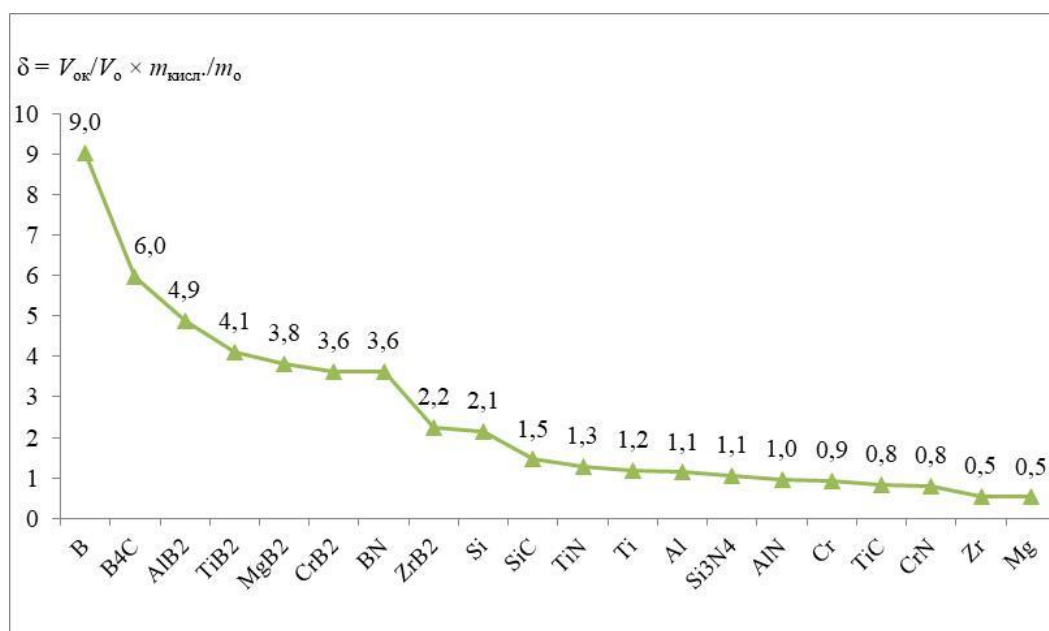


Рис. 1. Расчётные значения величины δ, характеризующей совместный эффект от изменения объёма и массы веществ при окислении

Более доступными являются композиционные борсодержащие антиоксиданты, полученные СВС-методом в условиях НТПФ «Эталон» (г. Магнитогорск) (табл. 3). Сплав марки НБ-1 представляет собой композит на основе нитрида бора и корунда ( $h\text{-BN}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ), полученный в результате азотного горения смесей алюминия и борного ангидрида. Готовый материал не содержит соединений бора с кислородом, последний присутствует исключительно в виде корунда, наличие которого в виде композиционного сплава улучшает однородность распределения активного BN в объёме шихты при перемешивании. Кроме того, образование шпинели в составе MgO-С-огнеупора способствует уплотнению и упрочнению контактной зоны огнеупора.

Другой антиоксидант марки VortiX MM является композиционным сплавом двойного диборида титана с его карбидом ( $2\text{TiB}_2\cdot\text{TiC}$ ). В сравнении с «чистым»  $\text{TiB}_2$  такой композит обладает более широким температурным интервалом защитного антиокислительного действия и в то же время отличается дешевизной, доступностью и безопасностью использования.

Наряду с представленными борсодержащими материалами для сравнительных лабораторных испытаний был также синтезирован композиционный нитрид кремния марки НК-2. Основой данного материала является высокотемпературный бета-нитрид ( $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ), своеобразной связкой которого служит свободный кремний. Такой комплекс может оказывать синергетическую защиту углерода огнеупора от окисления в результате образования газообразного азота при термическом разложении  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и протекания окислительно-восстановительных реакций с участием  $\text{Si}_{\text{св}}$ , сопровождающихся увеличением объёма.

Таблица 3

Композиционные бор и азотсодержащие материалы – перспективные антиоксиданты углеродсодержащих огнеупоров

Наименование материала	Химический состав, мас. %	Фазовый состав, мас. %	Дисперсный состав, мм
Композиционный материал Нитро-борал марки НБ-1	В (общий) – 14 Al (общий) – 43 $\text{B}_2\text{O}_3$ – 0,4	BN ~ 25 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ~ 65 Свободный бор и алюминий до 5% (каждого)	0-0,08
Композиционный материал на основе диборида титана марки VortiX <sup>®</sup> MM	В (общий) – 19 Ti (общий) – 69 Fe – 1,1	$\text{TiB}_2$ ~ 70 TiC ~ 25 $\text{TiO}_2$ – 1,1 $\text{B}_2\text{O}_3$ – 0,6	0-0,10
Нитрид кремния марки НК-2	$\text{Si}_{\text{общ.}}$ – 60,5 N – 32,8 Fe – 1,2 Al – 1,1	$\text{Si}_3\text{N}_4$ – 82 $\text{Si}_{\text{св.}}$ – 14	0-0,10

В первую очередь провели термогравиметрические исследования композиционных антиоксидантов, а также традиционной антиокислительной добавки – алюминиевого порошка марки АПВ-П и графитов марок ГО-1, ГЛ-1 и ГТ-1 (табл. 4), используемых при производстве корундографитовых и периклазуглеродистых изделий. Одним из важных служебных свойств потенциального вещества-антиоксиданта является температура, при которой оно начинает активно окисляться при нагреве в окислительной среде. Очевидно, что начало окисления – «работы» антиоксиданта – должно наступать при меньшей температуре, чем начнёт окисляться графит и дру-

гие углеродсодержащие вещества, содержащиеся в огнеупоре. При помощи анализатора «Setaram Setsys TGA» был проведён термогравиметрический анализ исследуемых веществ (рис. 4).

В результате проведённых исследований установили, что графит разных марок начинает интенсивно вступать в реакцию с кислородом воздуха уже при температуре 550-570°C, в то время как порошок алюминия марки АПВ-П начинает окисляться на воздухе при довольно высокой температуре – 800°C. Композиционные антиоксиданты обладают более низкой температурой начала окисления: BortiX® MM – 410°C, Нитро-борал (НБ-1) – 495°C, нитрид кремния (НК-2) – 600°C, что может косвенно говорить о лучших антиокислительных свойствах композиционных материалов. Далее провели лабораторные экспериментальные исследования новых материалов в составе огнеупоров периклазуглеродистого состава марки «ПУПК-Ш» производства ООО «Огнеупор», используемых в рабочей футеровке шлакового пояса сталеразливочных ковшей. Компонентный состав таких изделий включает порошки плавленного периклаза ( $MgO \geq 97$ ), графит природного происхождения, фенольное порошкообразное связующее (СФП), этиленгликоль и алюминиевый антиоксидант. Композиционные антиоксиданты вводили в шихту изделий «ПУПК-Ш» взамен или в соотношении 50/50 с серийным алюминиевым антиоксидантом марки АПВ-П.

Изготовление лабораторных образцов для испытаний проводили в следующем порядке. Исходные компоненты смешивали в лабораторном смесителе интенсивного действия «Айрих R02», формование готовой массы

после вылёживания осуществляли на двухстороннем прессе ИП-1000М в цилиндрические образцы  $\varnothing 50 \times 40$  мм при усилии 150 МПа. Термообработку изделий проводили в лабораторной муфельной печи с воздушной средой при температуре 220°C (нагрев до заданной температуры в течение 1ч. с последующей выдержкой в течение 2 ч). Для коксуемого обжига образцы предварительно помещали в мулитовый контейнер с коксовой засыпкой, а обжиг проводили в муфельной печи при температуре 1000°C с выдержкой в течение 3 ч. Физико-механические свойства термообработанных образцов и образцов после коксуемого обжига определяли по следующим методикам: открытую пористость и кажущуюся плотность – по ГОСТ 2409, предел прочности при сжатии – по ГОСТ 4071.1. Результаты проведённых испытаний представлены в табл. 5.

Видно, что образцы с добавкой композиционных антиоксидантов продемонстрировали лучшие показатели кажущей плотности, открытой пористости и механической прочности после коксуемого обжига в сравнении с контрольным образцом №К-1, содержащим 3% серийного Al-антиоксиданта. Наименьшую открытую пористость 9,3% продемонстрировали образцы, содержащие сплав на основе нитрида кремния НК-2 (3%  $Si_3N_4 \cdot Si$ ), наибольшую плотность 2,90 г/см<sup>3</sup> – образцы двух составов, включающие: 1) 3% BortiX MM; 2) 1,5% BortiX MM + 1,5% Al. Лучшую механическую прочность показали образцы, включающие 1% сплава на основе нитрида кремния НК-2 – 38,9 Н/мм<sup>2</sup> и образцы, содержащие сплав на основе диборида титана BortiX MM в количестве 3% – 33,6 Н/мм<sup>2</sup>.

Таблица 4

Химический и гранулометрический состав серийного алюминиевого антиоксиданта и графитов, используемых в производстве оксидуглеродистых огнеупоров

Наименование материала, марка	Нормативный документ	Массовая доля, %	Дисперсный состав, мм
Графит ГО-1	ТУ 5728-001-7420650-2005	Зольность – 5,5 $Fe_2O_3$ – 1,1	0-0,315
Графит ГЛ-1	ГОСТ 5279	Зольность – 9,5 $Fe_2O_3$ – 1,6	0-0,2
Графит ГТ-1	ГОСТ 4596	Зольность – 6,0 $Fe_2O_3$ – 1,2	0-0,2
Алюминий вторичный пассивированный АПВ-П	ТУ 1790-46652423-01-99	$Al_{св}$ – 91 Fe (общее) – 1,2	0-0,063

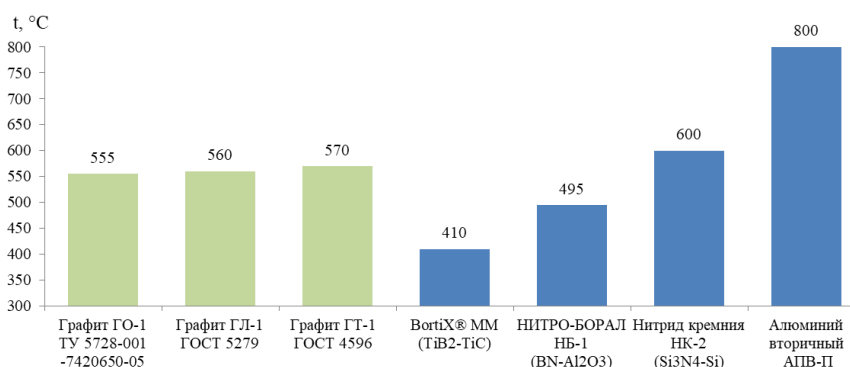


Рис. 4. Температуры, при которых вещества начинают интенсивно окисляться при нагреве в воздушной среде

Влияние антиоксидантов на физико-механические свойства ПУ-изделий марки «ПУПК-Ш»

Номер состава	Массовая доля добавки в составе изделия, %				Открытая пористость, %		Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup>		Кажущая плотность, г/см <sup>3</sup>	
	Al <sub>вт.</sub>	2TiB <sub>2</sub> ·TiC	BN·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ·Si	до коксующе­го обжига	после коксующе­го обжига	до коксующе­го обжига	после коксующе­го обжига	до коксующе­го обжига	после коксующе­го обжига
К-1	3	0	0	0	<b>4,3</b>	<b>13,4</b>	<b>39,0</b>	<b>26,8</b>	<b>2,89</b>	<b>2,82</b>
1	0	3	0	0	<b>3,0</b>	<b>12,5</b>	<b>44,8</b>	<b>33,6</b>	<b>2,96</b>	<b>2,90</b>
2	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	0	0	<b>3,8</b>	<b>12,6</b>	<b>41,6</b>	<b>31,7</b>	<b>2,92</b>	<b>2,90</b>
3	0	0	0	<b>1</b>	7,8	10,6	37,7	38,9	2,91	2,88
4	0	0	0	3	6,3	9,3	38,6	32,0	2,92	2,86
5	1,5	0	<b>1,0</b>	0	6,0	11,5	33,6	28,7	2,94	2,89
6	0	0	<b>2,3</b>	0	4,4	11,8	40,0	30,5	2,95	2,88

Также провели экспериментальную оценку окисляемости образцов путём их обжига в окислительной (воздушной) среде при температурах: 1000°C с выдержкой в течение 1 ч и 1200°C с выдержкой в течение 5 ч, потерю углерода рассчитывали по убыли веса образцов после обжига.

Измерение доли обезуглероженной зоны (слоя) образцов проводили по стандартной методике: после обжига их распиливали вдоль по оси цилиндра и с помощью штангенциркуля измеряли площадь распила  $S_1$  и площадь науглероженной зоны  $S_2$ . Долю обезуглероженного слоя вычисляли по формуле

$$D_0 = (S_1 - S_2) \cdot 100 / S_1. \quad (2)$$

В табл. 6 представлены результаты испытаний. Наименьшую окисляемость 9,5 и 9,7% продемонстрировали соответственно образцы № 1 и 2, содержащие сплав на основе диборида титана BortiX MM. У этих же образцов зафиксирована самая низкая доля обезуглероженного слоя – 58,5% в сравнении с 80,0% у контрольного образца К-1. У образцов остальных составов (№ 3-6) доля обезуглероженного слоя составила 70±2%. При этом отмечены различия в структуре обезуглероженного слоя: у контрольного образца К-1 обезуглероженный слой рыхлый и легко осыпается, а у образцов, содержащих композиционные материалы (№ 1-6), обезуглероженный слой приобрёл дополнительную прочность, не выкрашивается и не отслаивается от основы.

Затем провели оценку шлакоустойчивости образцов, для чего использовали статический тигельный метод. Сверху образцов высверливали отверстие диаметром и глубиной 20 мм, в углубление засыпали по 5 г разломленного высокоосновного сталеплавильного шлака следующего состава, мас. %: CaO – 54,5; SiO<sub>2</sub> – 14,5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,8; FeO – 5,8; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4,5; MgO – 9,7; MnO – 0,7. Далее образцы помещали в муфельную печь с воздушной средой и проводили нагрев до 1450°C в течение 2 ч, с последующей выдержкой также в течение 2 ч. После обжига образцы охлаждали до комнатной температуры и затем распиливали по оси цилиндра. Измеряли общую площадь распила  $S_p$  и площадь, разъеденную шлаком  $S_{ш}$ , после чего вычисляли степень шлакоразъедания, %, по формуле

$$C_{ш} = (S_{ш}/S_p) \cdot 100. \quad (3)$$

Результаты испытаний представлены в табл. 6. Наименьшую степень шлакоразъедания (10,5 и 14,0%) продемонстрировали соответственно образцы составов №2 и 1, включающие композиционный материал BortiX MM. «Третий» результат по стойкости к шлаку (16,0%) показали образцы состава №4, включающие 3% сплава на основе нитрида кремния НК-2. Наименьшую шлакоустойчивость продемонстрировали образцы, включающие алюминиевый антиоксидант (№ К-1) и образцы состава № 5, включающие смесь материалов 1,5% АПВ-П+1,0% Нитро-борал НБ-1.

Таблица 6

Влияние композиционных антиоксидантов на окисляемость, долю обезуглероженного слоя и шлакоустойчивость ПУ-изделий марки «ПУПК Ш»

Номер состава	Массовая доля добавки в составе изделия, %				Окисляемость, %		Доля обезуглероженного слоя $D_0$ , %	Степень шлакоразъедания $C_{ш}$ , %
	Al <sub>вт.</sub>	2TiB <sub>2</sub> ·TiC	BN·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ·Si	1000°C, 1 ч	1200°C, 5 ч		
<b>К-1</b>	<b>3</b>	0	0	0	<b>5,5</b>	<b>10,4</b>	<b>80,0</b>	<b>24,5</b>
1	<b>0</b>	3	0	0	<b>2,2</b>	<b>9,5</b>	<b>58,5</b>	<b>14,0</b>
2	1,5	1,5	0	0	<b>2,2</b>	<b>9,7</b>	<b>58,5</b>	<b>10,5</b>
3	0	0	0	1	<b>3,5</b>	<b>10,1</b>	<b>68,1</b>	<b>19,5</b>
4	0	0	0	3	<b>3,9</b>	<b>10,5</b>	<b>71,2</b>	<b>16,0</b>
5	<b>1,5</b>	0	<b>1,0</b>	0	<b>6,2</b>	<b>12,5</b>	<b>71,8</b>	<b>26,5</b>
6	<b>0</b>	0	<b>2,3</b>	0	5,3	11,7	69,3	18,5

**Заключение**

В результате проведенных лабораторных испытаний показано, что композиционные СВС-материалы на основе: диборида титана (BortiX MM), нитрида бора (Нитро-борал НБ-1) и нитрида кремния (НК-2) при введении в шихту периклазуглеродистых огнеупоров в количестве до 3% способны существенно влиять на их физико-механические и физико-химические свойства. Наиболее высокие результаты продемонстрировали опытные составы ПУ-изделий марки «ПУПК-Ш» № 1, 2, 4 и 6 (табл. 7). По комплексу свойств наилучшие результаты продемонстрировал состав №1, включающий 3% сплава на основе диборида титана марки BortiX MM. Рекомендуется провести опытно-промышленные испытания изделий марки «ПУПК-Ш» данного состава, а также составов №2, 4, 6 в рабочей футеровке сталеразливочных ковшей и сталеплавильных агрегатов – кислородного конвертера и дуговой сталеплавильной печи.

**Список литературы**

1. Кашеев И.Д., Серова Л.В., Чудинова Е.В. Зависимость служебных свойств углеродсодержащих материалов от процессов шпинелеобразования, протекающих в структуре огнеупора во время использования // Новые огнеупоры. №12. 2007. С. 65.
2. Ghosh A., Jena S., Tripathi H.S. etc. The Influence of Metallic Antioxidants on some Critical Properties of Magnesia-carbon Refractories // Refractories Worldforum. №5. 2013. С. 69-74.
3. <https://www.sbboron.com/refractory.html>.
4. Hongxia L., Bin Y., Jinshong Y. and Guoqi L. Improvement on CorrosionResistance of Zirconia-Graphite Material for Powder Line of SEN // UNITECR 2003, Osaka, Japan, 2003. С. 588-591.
5. Pagliosa C., Freire N., Cholodovskis G., Pandolfelli V.C. MgO-C Bricks Containing Nano-boron Carbide // Refractories Worldforum. №6. 2014. С. 89-92.

Таблица 7

Лабораторные показатели образцов ПУ-изделий марки «ПУПК-Ш» опытных составов с композиционными материалами в сравнении с серийным составом

Номер состава (см. табл. 5)	Наименование и количество в составе шихты	Какие лабораторные показатели ПУ-изделий марки «ПУПК-Ш» улучшились в сравнении с серийным составом, включающим 3% алюминиевого антиоксиданта марки АПВ-П
1	Сплав на основе диборида титана BortiX MM – 3%	1. Снижение доли безуглероджженного слоя после окислительного обжига при 1200°C в воздушной среде с 80,0 до 58,5%. 2. Увеличение кажущей плотности образцов после коксующегося обжига с 2,82 до 2,90 г/см <sup>3</sup> . 3. Снижение окисляемости образцов после обжига при 1200°C в окислительной (воздушной) среде с 10,4 до 9,5%. 4. Снижение степени шлакоразъедания образцов после испытаний статическим тигельным методом при 1450°C в окислительной среде с 24,5 до 14,0%. 5. Увеличение механической прочности образцов после коксующегося обжига с 26,8 до 33,6 Н/мм <sup>2</sup>
2	Сплав на основе диборида титана BortiX MM – 1,5%; серийный Al-антиоксидант АПВ-П – 1,5%	1. Снижение доли безуглероджженного слоя после окислительного обжига при 1200°C в воздушной среде с 80,0 до 58,5%. 2. Увеличение кажущей плотности образцов после коксующегося обжига с 2,82 до 2,90 г/см <sup>3</sup> . 3. Снижение окисляемости образцов после обжига при 1200°C в окислительной (воздушной) среде с 10,4 до 9,7%. 4. Снижение степени шлакоразъедания образцов после испытаний статическим тигельным методом при 1450°C в окислительной среде с 24,5 до 10,5%
4	Сплав на основе нитрида кремния марки НК-2 – 3%	1. Снижение доли безуглероджженного слоя после окислительного обжига при 1200°C в воздушной среде с 80,0 до 71,2%. 2. Снижение открытой пористости образцов после коксующегося обжига с 13,4 до 9,3%. 3. Увеличение механической прочности образцов после коксующегося обжига с 26,8 до 32,0 Н/мм <sup>2</sup> . 4. Снижение степени шлакоразъедания образцов после испытаний статическим тигельным методом при 1450°C в окислительной среде с 24,5 до 16,0%
6	Сплав на основе нитрида бора (Нитро-борал) марки НБ1 – 2,3%	1. Снижение доли безуглероджженного слоя после окислительного обжига при 1200°C в воздушной среде с 80,0 до 69,3%. 2. Увеличение кажущей плотности образцов после коксующегося обжига с 2,82 до 2,88 г/см <sup>3</sup> . 3. Снижение открытой пористости образцов после коксующегося обжига с 13,4 до 11,8%. 4. Увеличение механической прочности образцов после коксующегося обжига с 26,8 до 30,5 Н/мм <sup>2</sup> . 5. Снижение степени шлакоразъедания образцов после испытаний статическим тигельным методом при 1450°C в окислительной среде с 24,5 до 18,5%

6. Jansen H. Carbon-containing Refractories with Anti-oxidants in Laboratory and Practical Application // Refractories Worldforum. №4. 2012. С. 87-93.
7. Поморцев С.А. Разработка технологии модифицированных периклазоуглеродистых огнеупоров для сталеразливочных ковшей: дис. ... канд. техн. наук по специальности 05.17.11. Екатеринбург, 2017. 150 с.
8. The influence of B<sub>4</sub>C and MgB<sub>2</sub> additions on the behavior of MgO-C Bricks / K.S. Campos, F.B. Silva, E.H. Nunes [et al.] // Ceramics International. 2012. Vol. 38. С. 5661-5667.
9. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Шкиро В.М. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций. Диплом №287, СССР, Приоритет от 05.07.67, Бюл. изобр., 1984, №32, с.3; Вест. АН СССР, 1984, №10, с.141.
10. Мержанов А.Г., Шкиро В.М., Боровинская И.П. Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений // АС СССР № 2 552 21. 1967.
11. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР, 1972, 204, № 2, с. 366-369.
12. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения металлов. М.: Metallurgy, 1976. 557 с.
13. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов // М.: Metallurgy, 1976. 527 с.
14. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. Москва: ТОРУС ПРЕСС, 2007. 336 с.

### Сведения об авторах

**Манашев Ильдар Рауэфович** – кандидат технических наук, зам. директора по развитию производства композиционных материалов, ООО «НТПФ «Эталон», ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск, Россия. E-mail: mirney@ya.ru.

---

### INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

---

## THE POSSIBILITIES OF INCREASING THE LINING RESISTANCE OF METALLURGICAL AGGREGATES BY USING NEW COMPOSITE SHS MATERIALS IN THE REFRACTORIES PRODUCTION

**Manashev Ildar R.** – PHD (Eng.), Deputy Director of composite materials, NTPF Etalon LTD, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. E-mail: mirney@yandex.ru.

**Abstract.** Increasing the service life and reducing the expenses for refractories remains an actual task for metallurgical production. One of the ways to solve it is the use of new composite materials in the modern refractories production. In this work, studies were carried out under alloying of ladle periclase carbon shaped products "PUPK-Sh" by composite boron and nitrogen-containing antioxidants obtained by the SHS method.

As a result of laboratory tests it was found that periclase carbon refractories, containing one of composite additives: BortiX (2TiB<sub>2</sub>·TiC), Nitro-boral (BN·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and NK-2 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>·Si) compared with the same refractories, including a traditional antioxidant additive (aluminum powder), characterized by the better slag resistance, oxidation and physico-mechanical properties after coking firing. Based on the results obtained, the experienced staffs of the products "PUPK-Sh", containing composite SHS antioxidants, were recommended for pilot-industrial tests.

**Keywords:** carbon-oxide refractories, graphite, oxidation, antioxidants, aluminum powder, boron carbide, borides, nitrides, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), composite materials, working lining.

---

Ссылка на статью:

Манашев И.Р. Возможности повышения стойкости футеровок металлургических агрегатов путём применения в производстве огнеупоров новых композиционных СВС-материалов // Теория и технология металлургического производства. 2022. №2(41). С. 4-11.

Manashev I.R. The possibilities of increasing the lining resistance of metallurgical aggregates by using new composite SHS materials in the refractories production. *Teoria i tehnologija metallurgiceskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2022, vol. 41, no. 2, pp. 4-11.