

УДК 669.04: 532.696

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОГНЕУПОРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 С ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫМ РАСПЛАВОМ¹

©2024 г. С.Н. Анучкин^{1*}, А.А. Александров^{1*}, А.Г. Каневский^{1*}, С.Б. Румянцева^{1*},
К.В. Григорович^{1*}, Н.С. Съемщиков^{2*}

^{1*}ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: AnuchkinSN@yandex.ru, a.a.aleksandrov@gmail.com

^{2*}ООО «ВПО Сталь», Москва

Поступила в редакцию 25 апреля 2024 г.

После доработки 23 мая 2024 г. принята к публикации 11 июня 2024 г.

Методом лежащей капли исследовано взаимодействие железоуглеродистого расплава рельсовой стали с огнеупорной керамикой на основе Al_2O_3 в зависимости от длительности выдержки, температуры и состава газовой фазы. Проведены анализ микроструктуры и элементное картирование границ поперечных срезов металла и керамики. Отмечено уменьшение содержаний углерода и марганца и увеличение содержаний алюминия и хрома в металлическом расплаве после опытов. С помощью термодинамического анализа рассмотрено взаимодействие углерода стали с материалом керамики, восстановление элементов из оксидов керамики и их переход в расплав. Анализ керамики в области контакта с металлом показал снижение концентраций хрома и железа и их присутствие в керамике в виде металлических включений. Наблюдался рост «ворсинок» на грани керамической подложки при высоких температурах (≥ 1923 К), которые представляют собой нитевидные образования диаметром в несколько микрометров из чистого оксида алюминия Al_2O_3 .

Ключевые слова: огнеупорная керамика; рельсовая сталь; оксид алюминия; взаимодействие металл—керамика; термодинамика восстановления оксидов; «ворсинки» из чистого оксида алюминия.

Огнеупорная керамика — основа для изготовления футеровки сталеплавильных агрегатов, разливочных стаканов, продувочных пробок и желобов для слива металла. Керамика подвергается воздействию со стороны расплавленной стали, которое выражается в химической коррозии и механической эрозии [1]. Эти явления приводят к износу футеровки, образованию неметаллических включений в металле и, как следствие, к ухудшению качества стали. Также немаловажен срок службы огнеупоров, их замена приводит к увеличению производственных затрат и снижению эффективности производства. С каждым годом все больше ужесточаются требования к сталям и сплавам, содержанию в них вредных примесей и неметаллических включений. С этим напрямую связано повышение требований к огнеупорным материалам, их состав зависит от сортамента выплавляемых сталей и конкретных производственных условий. Поэтому рассмотрение взаимодействия огне-

упорной керамики с металлическим расплавом и изучение явлений, происходящих на поверхности раздела расплав/огнеупор, остаются важными и актуальными проблемами и в настоящее время.

Взаимодействию жидкой стали с керамическими материалами посвящено большое количество исследований, среди которых за последние годы, например, можно отметить работы [2—10]. Из них большая часть проведена с конкретными составами промышленных огнеупоров и сталей. Одним из способов исследования взаимодействия расплав—огнеупор является метод лежащей капли, где на подложку из огнеупорной керамики помещается небольшая капля металла. Например, в работах [7, 8] этим методом исследовано взаимодействие нержавеющей стали с керамикой на основе оксида магния в зависимости от газовой фазы. В работе [7] показано влияние состава огнеупора и длительности выдержки на изменение угла смачивания, а также рассчитаны поверхностное натяжение на границе металл/газ/керамика и работа адгезии. Отмечены измене-

¹Работа выполнена по государственному заданию 075-00320-24-00.

ние состава металла и керамики в результате взаимодействия и влияние материала огнеупора на глубину проникновения металла. При исследовании взаимодействия между сталью и огнеупором на основе MgO , содержащим SiO_2 , в работе [8] установлено, что увеличение содержания SiO_2 в керамике приводит к уменьшению угла смачивания и изменению межфазной границы в системе металл—огнеупор. Таким образом, данный метод позволяет исследовать поверхностное натяжение и угол смачивания в зависимости от изменения температуры, газовой фазы и длительности контакта капли расплава с подложкой во время опыта, а также изучить химическое взаимодействие металла и керамики и влияние данного взаимодействия на изменение поверхностных свойств расплава.

К важным аспектам металлургического производства относится продувка металла в различных металлургических агрегатах. Поэтому не менее важную роль играют продувочные пробки и их взаимодействие с жидкой сталью. Одной из причин выхода пробок из строя является проникновение стали в газовые каналы и их закупорка [11]. Глубина подобного проникновения зависит от ряда параметров, в том числе от поверхностного натяжения и угла смачивания. Поэтому для комплексного исследования взаимодействия сталей разных марок с огнеупорной керамикой, используемой для изготовления продувочных пробок, целесообразно использовать метод лежащей капли. Цель данной работы — исследование взаимодействия расплава углеродистой стали с огнеупорной керамикой и последующий анализ микро- и макроструктуры экспериментальных образцов металла и керамики в зависимости от состава газовой фазы, температуры и длительности взаимодействия в системе металл—керамика.

Материалы и методика эксперимента. В качестве исходных образцов системы металл—керамика выбраны углеродистая рельсовая сталь (состав²: Fe-основа; C 0,79%; Si 0,89%; Cr 0,55%; Mn 0,93%; O 0,0021%) и огнеупорный материал (Al_2O_3 91,77%; MgO 3,22%; Cr_2O_3 2,67%; CaO 0,8%; Fe_2O_3 0,15%; SiO_2 0,07%), используемый для изготовления продувочных пробок агрегата ковш-печь. Из ке-

рамики с помощью алмазного круга вырезали подложку размером 40×30 мм и высотой 5 мм. На нее помещали образец стали массой от 2,5 до 10 г. В случае образцов массой 10 г в керамической подложке высверливали небольшую лунку объемом ~0,2 см³, необходимую для фиксации капли на подложке.

Для проведения экспериментов использовали вакуумную печь сопротивления. Данная печь имеет графитовый нагреватель, внутри которого находится цельнокатаная молибденовая труба, что позволяет избежать попадания испаряющегося графита с нагревателя на металл. Труба жестко закреплена во фланце печи, по ней проходит инертный газ, который подается в торец печи. В центре трубы расположена вольфрам-рениевая термопара. На керамической подставке размещается подложка с образцом. Положение подложки в пространстве регулируется с помощью четырех болтов, что предусмотрено конструкцией печи. Центрирование подложки относительно внутреннего пространства печи осуществляется с помощью теодолита FET 500. Специальное оптическое устройство позволяет увеличивать изображение образца, которое фиксируют с помощью цифрового фотоаппарата для дальнейшей обработки на компьютере. Электрооборудование печи состоит из трансформатора ОСУ-20/0,5А и системы ВРТ-3, которая используется для регулирования температуры нагревателя. Подробная схема установки представлена в работе [12].

Эксперименты проводили следующим образом. Систему откачивали до остаточного давления 5 Па и нагревали образец до 1273 К, предварительно отградуировав термопару по точкам плавления чистых металлов. Опыты проводили в среде либо высокочистого аргона без геттера, либо смеси He-10% H_2 в присутствии титанового геттера. После расплавления образца и формирования капли металла следовали изотермическая выдержка при 1758 К, нагрев и охлаждение согласно режимам плавки, представленным в табл. 1. Конечные содержания кислорода и углерода определяли соответственно на газоанализаторах LECO TC-600 и CS-600. После окончания экспериментов были сделаны поперечные срезы металла и керамики в месте контакта и зону взаимодействия исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) с электронно-зондовым микроанализатором JEOL JXA-iSP100.

²Здесь и далее в статье содержание элементов в мас. %.

Режимы проведения экспериментов

Опыт	Режим плавки	Длительность контакта капли с подложкой, мин	Масса металла, г	Газовая среда
1-1	Выдержка при 1758 К (30 мин), нагрев до 1958 К (45 мин), выдержка при 1958 К (30 мин), охлаждение (45 мин)	150	2,5	Ar
1-2	Выдержка при 1758 К (30 мин), нагрев до 1958 К (45 мин), охлаждение (45 мин)	120	2,5	He+10% H ₂
1-3	Выдержка при 1758 К (30 мин), нагрев до 1958 К (45 мин), выдержка при 1958 К (30 мин), охлаждение (45 мин)	150	10	» » » »
1-4	Выдержка при 1758 К (45 мин)	45	2,5	» » » »
1-5*	То же	45	2,5	» » » »

*Опыт проведен на корундовой подложке (Al₂O₃ 99,7%; SiO₂ 0,3%).

Результаты экспериментов и их обсуждение. Проведена серия опытов при разных режимах нагрева и составах газовой фазы (см. табл. 1) с использованием керамики продувочных пробок (опыты 1-1—1-4) и корундовой подложки (опыт 1-5). Химический состав стали после опытов представлен в табл. 2. Посредством СЭМ исследовали срезы керамики исходной и в области взаимодействия с металлом после проведения всех опытов. В данной работе в качестве примера показаны снимки СЭМ-микроструктуры и результаты элементного картирования областей поперечных срезов металла и керамики после опыта 1-1. На фиг. 1 представлена керамическая подложка до и после эксперимента (опыт 1-1) и схема исследуемых областей 1—3 поперечных срезов металла и керамики, представленных на фиг. 2—5.

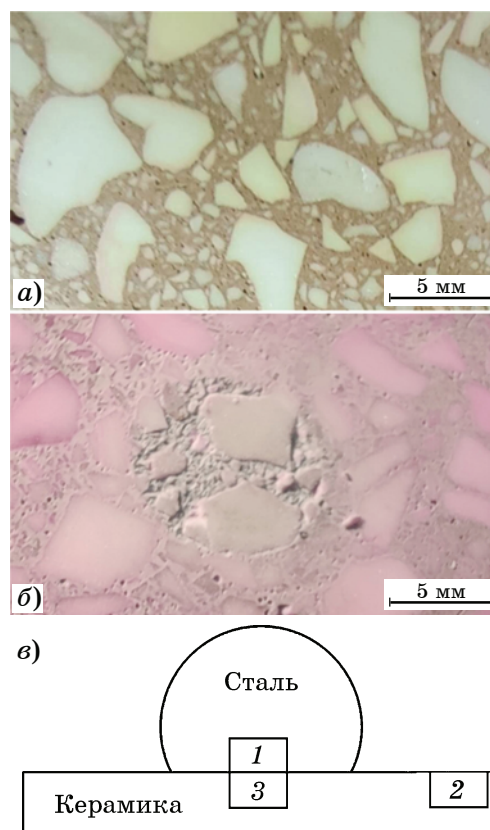
Результаты анализов (см. табл. 2) показали, что по сравнению с исходным составом стали во всех образцах уменьшилось

содержание углерода. Это может указывать на взаимодействие углерода стали с материалом керамики, на восстановление элементов из оксидов керамики с их переходом в расплав. Этот процесс на примере реакции взаимодействия углерода с оксидом алюми-

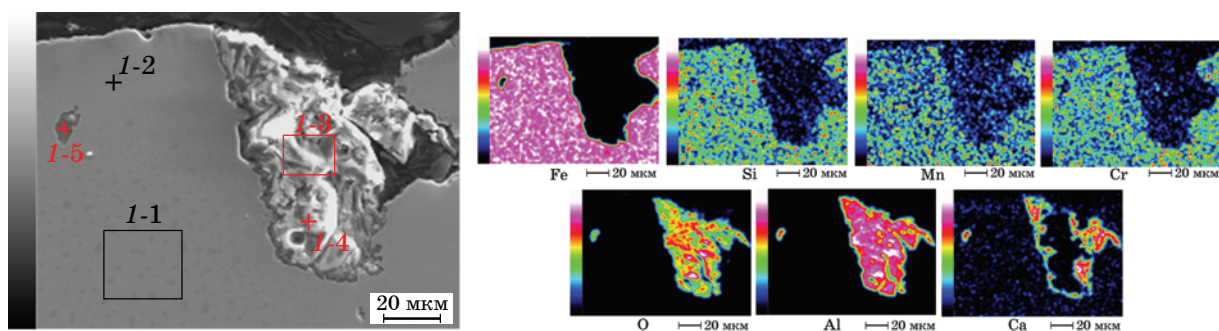
Таблица 2

Химический состав рельсовой стали до (Исх.) и после опытов, % (Fe — основа)

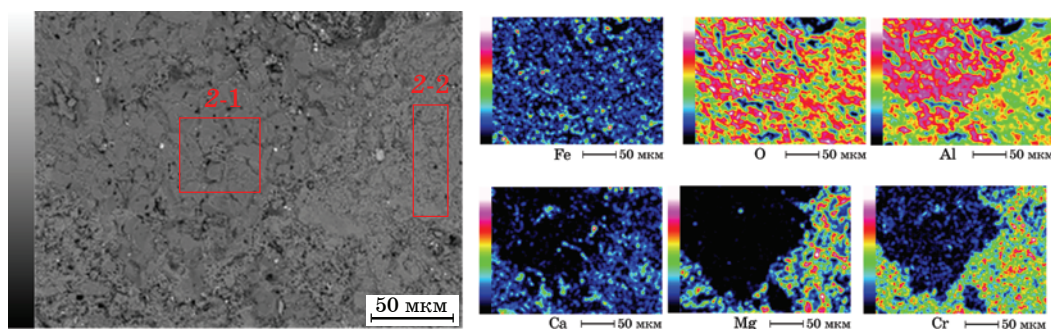
Номер опыта	C	O	Al	Si	Cr	Mn
0 (Исх.)	0,79	0,0021	—	0,89	0,55	0,93
1-1	0,54	0,0050	0,20	0,87	0,78	0,33
1-2	0,39	0,0049	0,10	0,86	0,97	0,42
1-3	0,44	0,0049	0,17	0,87	0,99	0,71
1-4	0,30	0,0015	0,07	0,86	0,74	0,60
1-5	0,40	0,0028	0,04	0,87	0,56	0,77



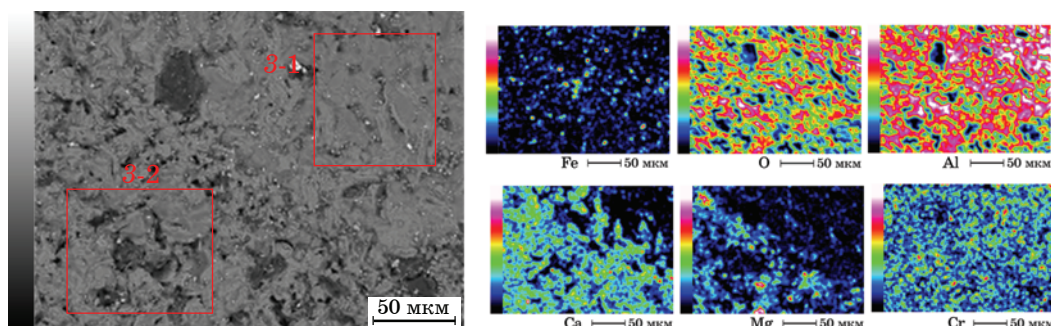
Фиг. 1. Результаты взаимодействия керамики с каплями металла: а — керамика до опыта; б — зона взаимодействия керамики с каплями рельсовой стали; в — схема областей исследуемых поперечных срезов в участках 1—3



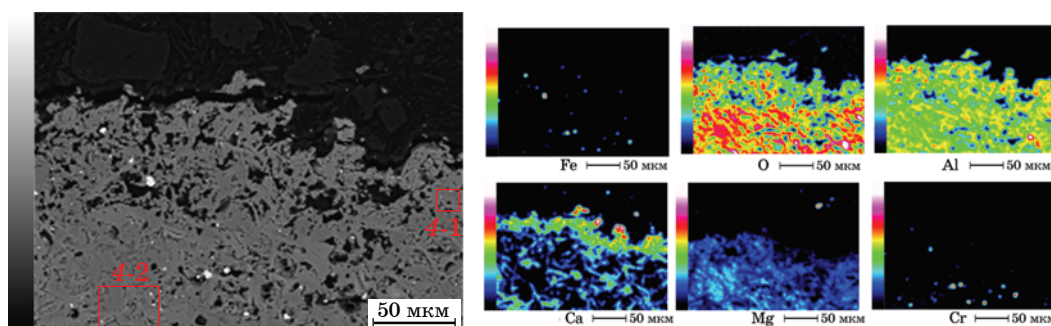
Фиг. 2. Микроструктура и элементное картирование границы поперечного среза металла опыта 1-1 (участок 1 на фиг. 1, в). Элементный анализ спектров 1-1—1-5 представлен в табл. 3



Фиг. 3. Микроструктура и элементное картирование границы поперечного среза керамики до опыта. Элементный анализ всей области и спектров 2-1 и 2-2 представлен в табл. 3



Фиг. 4. Микроструктура и элементное картирование границы поперечного среза керамики после опыта в области контакта с газовой фазой (участок 2 на фиг. 1, в). Элементный анализ всей области и спектров 3-1 и 3-2 представлен в табл. 3



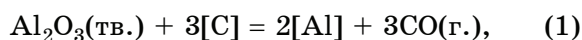
Фиг. 5. Микроструктура и элементное картирование границы поперечного среза керамики после опыта в области контакта с металлом (участок 3 на фиг. 1, в). Элементный анализ всей области и спектров 4-1 и 4-2 представлен в табл. 3

Таблица 3

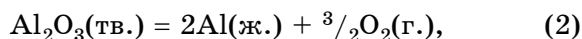
**Элементные составы металла и керамики в областях срезов,
представленных на фиг. 2—5**

Номер спектра	Содержание элемента, мас. %							
	O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ca	Mg
Фиг. 2: 1-1	—	0,19	0,85	0,75	0,35	осн.	—	—
1-2	—	0,24	0,87	0,79	0,36	осн.	—	—
1-3	46,39	52,21	0,27	0,27	—	0,86	—	—
1-4	50,68	49,12	0,20	—	—	—	—	—
1-5	44,26	44,24	0,66	0,17	—	4,88	5,79	—
Фиг. 3: вся область	40,43	48,18	0,53	3,95	—	2,33	1,64	2,94
2-1	41,07	56,20	0,33	0,65	—	0,96	0,69	0,10
2-2	37,95	44,33	0,44	6,54	—	1,63	1,83	7,28
Фиг. 4: вся область	40,33	49,08	0,73	1,52	—	2,58	4,60	1,16
3-1	39,60	54,22	0,65	1,61	—	2,25	1,51	0,16
3-2	39,88	48,47	0,63	1,63	—	2,32	5,53	1,54
Фиг. 5: вся область	44,61	45,73	0,19	0,42	—	0,79	2,79	5,47
4-1	43,73	48,60	0,13	—	—	0,38	3,4	3,76
4-2	43,44	45,16	0,11	1,06	—	0,61	1,91	7,71

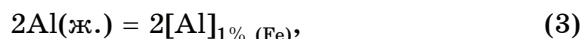
ния керамики описывается следующей реакцией восстановления:



которую можно представить как сумму реакций:



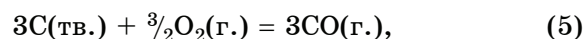
$$\Delta G_{(2)}^\circ = 1\,688\,369 - 327,03T, \text{ Дж/моль [13];}$$



$$\Delta G_{(3)}^\circ = -114,63T \text{ Дж/моль [14];}$$



$$\Delta G_{(4)}^\circ = 92,01T \text{ Дж/моль [15];}$$



$$\Delta G_{(5)}^\circ = -343\,401 - 257,49T, \text{ Дж/моль [13].}$$

Энергия Гиббса реакции (1) описывается выражением

$$\Delta G_{(1)}^\circ = 1\,344\,968 - 607,14T, \text{ Дж/моль.}$$

Используя данные работ [13—18], аналогичным образом рассчитали стандартные энергии Гиббса реакций восстановления углеродом других элементов из их оксидов керамики (табл. 4). Видно, что протекают реакции восстановления хрома, железа и кремния. Химический анализ образцов металла после опытов (см. табл. 2) показал, что в них значительно возросло содержание хрома (до

Таблица 4

**Реакции восстановления углеродом стали металлов из их оксидов керамики
и значения стандартных энергий Гиббса данных реакций**

Реакция	$\Delta G_T^\circ = f(T)$	$\Delta G_{1873\text{K}}^\circ, \text{ Дж/моль}$
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 3[\text{C}] = 2[\text{Al}] + 3\text{CO}(\text{г.})$	$1\,344\,968 - 607,14T$	207795
$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 3[\text{C}] = 2[\text{Cr}] + 3\text{CO}(\text{г.})$	$767\,483 - 486,17T$	-143313
$\text{MgO}(\text{тв.}) + [\text{C}] = [\text{Mg}] + \text{CO}(\text{г.})$	$494\,294 - 201,03T$	117765
$\text{CaO}(\text{тв.}) + [\text{C}] = [\text{Ca}] + \text{CO}(\text{г.})$	$651\,445 - 198,23T$	280160
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 3[\text{C}] = 2\text{Fe}(\text{ж.}) + 3\text{CO}(\text{г.})$	$479\,389 - 418,95T$	-305304
$\text{SiO}_2(\text{тв.}) + 2[\text{C}] = [\text{Si}] + 2\text{CO}(\text{г.})$	$720\,770 - 397,02T$	-22848

1%). Также в металле после проведения экспериментов выявлено присутствие алюминия. При этом наибольшие концентрации алюминия в металле (до 0,2%) наблюдали в опытах 1-1 и 1-3, соответствующих наибольшей длительности контакта капли с подложкой, включая в том числе и изотермическую выдержку при 1958 К в течение 30 мин. В то же время в опыте 1-5 с корундовой подложкой и выдержкой только при 1758 К анализ показал наименьшее количество алюминия в металле (0,04%). Увеличение концентрации алюминия наблюдалось и в других работах, например при исследовании смачиваемости оксидных подложек расплавом железа с разным содержанием углерода и алюминия [19] при пониженных давлениях. При этом отмечено, что в металле Fe-0,76% C после 30 мин взаимодействия с подложкой из Al_2O_3 концентрация алюминия возросла с 0,117 до 0,540%. В работе [20] при исследовании смачиваемости подложки из Al_2O_3 с углеродным покрытием жидкой сталью (C 0,39%; Al 0,04%; Si 0,20%; Cr 1%; Mo 0,2%; O 0,003%) при 1793 К указывается увеличение содержания алюминия в металле после опытов как на подложках без покрытия (до 0,10% Al), так и с углеродным покрытием (до 0,31% Al). Авторы работ [19–23] рассматривают разные механизмы взаимодействия алюминия с углеродом, в том числе образование таких соединений, как оксикарбиды, карбиды и субоксиды алюминия (соответственно $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_2OC , Al_4C_3 , Al_2O , AlO). Авторами [20] рассчитаны значения энергий Гиббса для ряда реакций взаимодействия оксида алюминия Al_2O_3 с углеродом (с образованием Al, AlO, Al_2O и Al_4C_3) в неравновесных условиях и показаны отрицательные значения энергий Гиббса данных реакций. Если рассматривать реакцию (1) в случае отклонения системы от состояния равновесия, то значения изменения энергии Гиббса можно оценивать по уравнению:

$$\Delta G_{(1)} = \Delta G_{(1)}^\circ + RT \ln K_{(1)} = \Delta G_{(1)}^\circ + RT \ln \frac{([\% \text{Al}] f_{\text{Al}})^2 p_{\text{CO}}^3}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3} ([\% \text{C}] f_{\text{C}})^3}, \quad (6)$$

где f_i — коэффициент активности компонентов при выражении их концентрации в мас. %: $\lg f_{\text{Al}} = e_{\text{Al}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}] + e_{\text{Al}}^{\text{C}} [\% \text{C}]$, $\lg f_{\text{C}} = e_{\text{C}}^{\text{C}} [\% \text{C}] + e_{\text{C}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}]$; e_i^j — параметр взаимодействия первого порядка при выражении кон-

центрации компонента в мас. % [24]. Значения e_i^j [25] при 1873 К составили: $e_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 0,043$; $e_{\text{Al}}^{\text{C}} = 0,091$; $e_{\text{C}}^{\text{C}} = 0,243$; $e_{\text{C}}^{\text{Al}} = 0,043$.

Важную роль в расчете имеет значение p_{CO} . Если рассматривать локальную область взаимодействия углерода с Al_2O_3 , то она может быть либо в жидком металле, либо на границе металл/керамика. В первом случае в момент образования газового пузыря CO в расплаве значение p_{CO} в данной локальной области будет равно 1 атм (~0,1 МПа) [26]. Во втором случае взаимодействие идет на границе металла с пористой керамикой и значение $p_{\text{CO}} < 1$ атм. Если рассматривать изменение энергии Гиббса по формуле (6), то при 1873 К значения ΔG становятся отрицательными при $p_{\text{CO}} \approx 0,25$ атм. Однако при повышении температуры до 1958 К (температура изотермической выдержки в опытах 1-1 и 1-3) $\Delta G < 0$ уже при значениях $p_{\text{CO}} \approx 0,95$ атм. Все это подтверждает возможность карботермического восстановления алюминия из оксида и его перехода из керамики в металл.

Также следует отметить увеличение общего содержания кислорода в металле (см. табл. 2). Это может быть связано как с переходом оксидных частиц из керамики в расплав, так и с возможным переходом кислорода из газовой фазы. В работе [27] исследовано взаимодействие рельсовой стали Э76Ф с огнеупорной футеровкой патрубков вакууматора. С помощью фракционного газового анализа установлено присутствие неметаллических включений в металле в виде алюминатов. Авторы отмечают, что одной из возможных причин их образования могло быть взаимодействие расплава рельсовой стали с огнеупорной футеровкой, в составе которой содержится 88–90% Al_2O_3 [27]. Таким образом, в нашем случае возрастание концентрации кислорода в металле может указывать на возможность образования неметаллических включений в виде алюминатов, что в дальнейшем приводит к ухудшению свойств стали.

Уменьшение содержания марганца в стали (см. табл. 2), вероятно, связано с его испарением с поверхности металла при высоких температурах [28–30]. Наименьшие изменения в концентрации марганца наблюдали в опытах с образцами металла массой 10 г, что, по всей видимости, обусловлено разным соотношением объема расплава к площади поверхности по сравнению с образцами массой 2,5 г.

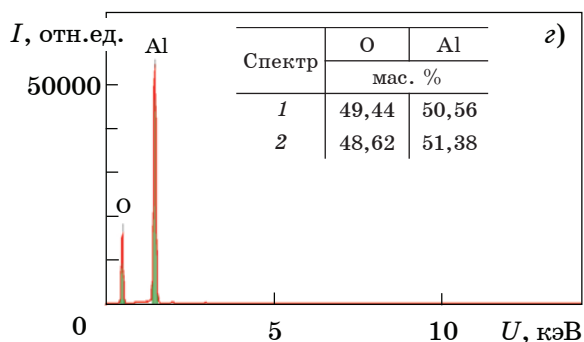
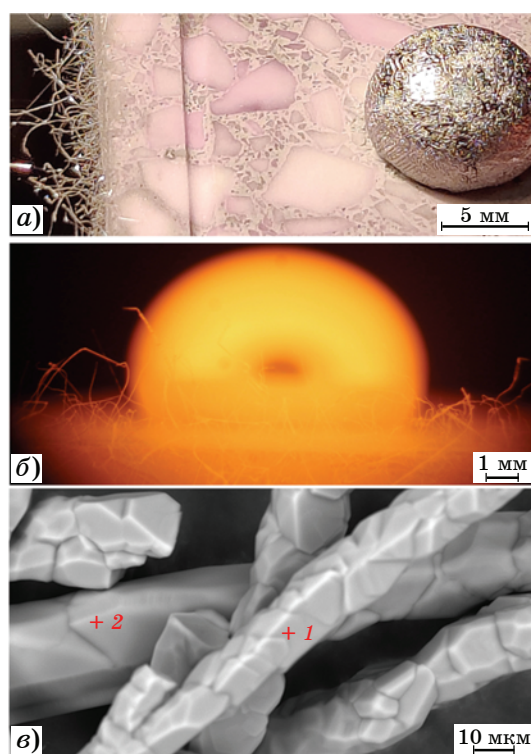
На фиг. 2 наряду с микроструктурой в области границы поперечного среза металла (опыт 1-1) представлено элементное картирование в этой области. Элементный анализ разных зон металла (см. табл. 3) подтверждает повышенные содержания хрома и алюминия в металле. Анализ граничащей с жидким металлом области керамики на фиг. 2 показал наличие алюминия и кальция при обеднении по содержанию хрома в сравнении с составом исходной керамики. Аналогичная картина выявлена анализом поперечных срезов металла остальных опытов. Элементный анализ состава металла всех опытов (1-1—1-5) показал присутствие алюминия, что подтверждает восстановление углеродом алюминия из оксида алюминия в условиях эксперимента.

На фиг. 3—5 представлены поперечные срезы исходной керамики и после опыта 1-1: в областях контакта с газовой фазой (участок 2 на фиг. 1, в) и металлом (участок 3 на фиг. 1, в). Следует отметить, что фракционный состав данной керамики характеризуется различием размеров фракций Al_2O_3 от крупной (3—5 мм, см. на фиг. 1, а) до мелкой (<0,1 мм). Взаимодействие металла с керамикой происходило в области мелких фракций Al_2O_3 и других оксидов. На фиг. 3—5 рассматриваются именно данные области, поэтому элементный анализ свидетельствует о высоких концентрациях компонентов по сравнению с усредненным составом керамики.

Результаты элементного картирования исходной керамики (см. фиг. 3) показали присутствие мелких фракций как Al_2O_3 , так и других оксидов в данной зоне. Анализ керамики после опыта в области контакта с газовой фазой (см. фиг. 4) не выявил существенного отличия, а разница концентраций магния, кальция и хрома связана с неравномерностью распределения оксидов данных элементов в керамике. Анализ керамики в области контакта с металлом (см. фиг. 5) показал снижение концентраций хрома, железа и кремния (см. табл. 3) по сравнению с другими областями (см. фиг. 3 и 4). По результатам картирования железо и хром присутствуют в виде светлых включений (см. фиг. 5), которые являются восстановленными металлами. При анализе поперечных срезов керамики остальных опытов получена аналогичная картина — снижение концент-

раций хрома, железа и кремния в области контакта с металлом и их присутствие в керамике в виде металлических включений. Все это согласуется с результатами термодинамического анализа и еще раз подтверждает влияние углерода на процесс восстановления металлов из оксидов.

Следует отметить, что в ходе проведения опытов было обнаружено образование на керамике «ворсинок» (фиг. 6, а, б). Их образование преимущественно происходило на ближайшей к обзору фотокамеры грани керамической подложки при высоких температурах (≥ 1923 К). В процессе эксперимента наблюдали их рост. Анализ данных «ворсинок» показал, что они представляют собой



Фиг. 6. «Ворсинки», образованные на керамике: а — «ворсинки» на грани керамической подложки; б — снимок «ворсинок» во время опыта (фокус на грани подложки); в — «ворсинки», состоящие из Al_2O_3 ; г — элементный состав «ворсинок»

нитевидные образования диаметром в несколько микрометров из чистого оксида алюминия Al_2O_3 (фиг. 6, в, г). Проведенная нами «холостая» плавка (по режиму, аналогичному представленным ранее экспериментам) с нагревом в печи только керамической подложки (без металла) не привела к образованию «ворсинок» на керамике.

Появление «ворсинок» во время экспериментов отмечалось также в других работах [31–33] при изучении взаимодействия металла с керамикой методом лежащей капли. В работе [31] при исследовании взаимодействия жидкой стали с огнеупорными подложками из Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3+12\%\text{C}$ при 1823 К в среде аргона и длительности выдержки до 3 ч в обоих случаях отмечено образование «ворсинок» из оксидов алюминия. В системе $\text{Al}_2\text{O}_3-12\%\text{C}/\text{Fe}$ через 30 мин от момента расплавления капли железа начала терять симметричную форму, далее отмечалось интенсивное образование тонких «ворсинок» оксида алюминия на поверхностях капли и огнеупорной подложки. Авторы [31] предположили, что «ворсинки» могли быть комбинацией различных субоксидов алюминия. При этом они отметили, что выдержка керамики $\text{Al}_2\text{O}_3-12\%\text{C}$ без металла в течение 8 ч не привела к образованию «ворсинок» на ее поверхности. В работе [32] также изучалось взаимодействие чистого железа с подложками из Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{C}$ при 1898 К в среде аргона. При этом указывается на присутствие «ворсинок» только в системе $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{C}/\text{Fe}$, что, по их мнению, связано с образованием во время опыта как субоксидов алюминия, так и его оксикарбидов. Помимо этого отмечено существенное увеличение содержаний углерода и алюминия в железе после опыта с подложкой из $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{C}$.

Таким образом, эти данные еще раз подтверждают взаимодействие углерода расплава с оксидом алюминия керамики и позволяют предположить, что в результате такого взаимодействия, как отмечено в работах [20, 31], могут также образовываться субоксиды алюминия, которые конденсируются в более холодной части печи на грани подложки из керамики с последующим образованием «ворсинок» из Al_2O_3 .

Выводы. 1. Исследовано взаимодействие расплава рельсовой стали с керамикой на основе оксида алюминия. Показано, что по сравнению с исходной сталью во всех опы-

тах происходило уменьшение концентрации углерода и увеличение содержания хрома в металле. Это может указывать на взаимодействие углерода расплава стали с материалом керамики, восстановление элементов из оксидов керамики и их переход в расплав. Выявленное уменьшение содержания марганца в стали, вероятно, связано с его испарением с поверхности металла при высоких температурах.

2. Отмечено увеличение содержания алюминия в металле после опытов. Проведен термодинамический анализ восстановления углеродом алюминия из его оксидов в керамике и с учетом отклонения системы от состояния равновесия показана возможность перехода алюминия из керамики в металл. Увеличение общего содержания кислорода в стали может указывать на образование неметаллических включений на основе алюминия.

3. Проведен анализ структуры и выполнено элементное картирование границ поперечных срезов металла и керамики. Элементный анализ разных зон металла показал увеличение содержаний хрома и алюминия в металле. Анализ керамики в области контакта с металлом выявил снижение концентраций хрома, железа и кремния по сравнению с исходной керамикой. Результаты элементного картирования в зоне контакта огнеупора с металлом показали, что в керамике присутствуют металлические частицы железа и хрома, восстановленные из их оксидов.

4. В процессе эксперимента отмечено образование «ворсинок», которое происходило преимущественно на грани керамической подложки при высоких температурах ($\geq 1923\text{ К}$). Анализ «ворсинок» показал, что они представляют собой нитевидные образования диаметром в несколько микрометров из чистого оксида алюминия Al_2O_3 . Формирование данных «ворсинок», вероятно, является результатом конденсации разных соединений алюминия, что также подтверждает взаимодействие углерода расплава с оксидом алюминия из керамики.

Авторы выражают благодарность А.А. Ракитину, К.Ю. Демину и Б.А. Румянцеву за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fruhstorfer, J.* Erosion and corrosion of alumina refractory by ingot casting steels / J. Fruhstorfer, L. Schottler, S. Dudczig, G. Schmidt, P. Gehre, C.G.

- Aneziris // J. Europ. Ceram. Soc. 2016. V.36. P.1299—1306.
2. *Sarkar, R.* Interactions of alumina-based and magnesia-based refractories with iron melts and slags : A review / R. Sarkar, H.Y. Sohn // Metall. Mater. Trans. B. 2018. V. 49B. P. 1860—1882.
3. *Wang, L.* Steel/refractory/slag interfacial reaction and its effect on inclusions in high-Mn high-Al steel / L. Wang, H. Zhu, J. Zhao, M. Song, Z. Xue // Ceram. Intern. 2022. V.48. P.1090—1097.
4. *Alhussein, A.* Effect of interactions between Fe-Al alloy and MgO-based refractory on the generation of $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ spinel / A. Alhussein, W. Yang, L. Zhang // Ironmaking & Steelmaking. 2020. V.47. №4. P.424—431.
5. *Huang, A.* Dynamic interaction of refractory and molten steel: Corrosion mechanism of alumina-magnesia castables / A. Huang, Y. Wang, Y. Zou, H. Gu, L. Fu // Ceram. Intern. 2018. V.44. P.14617—14624.
6. *Michelic, S.K.* Significance of nonmetallic inclusions for the clogging phenomenon in continuous casting of steel : A review / S.K. Michelic, C. Bernhard // Steel Res. Intern. 2022. V.93. P.1—18. Art.2200086.
7. *Cheng, L.* Wettability between 304 stainless steel and refractory materials / L. Cheng, L. Zhang, Y. Ren // J. Mater. Res. Tech. 2020. V.9. №3. P.5784—5793.
8. *Cheng, L.* Wettability between Si-Mn-killed steel and MgO-based refractory containing SiO_2 impurities / L. Cheng, Y. Ren, T. Liu, L. Zhang // Steel Res. Intern. 2022. V.93. P.1—12. Art.2100703.
9. *Park, H.S.* A study on the wetting behavior of liquid iron on forsterite, mullite, spinel and quasi-corundum substrates / H.S. Park, Y. Kim, S. Kim, T. Yoon, Y. Kim, Y. Chung // Ceram. Intern. 2018. V.44. №15. P.17585—17591.
10. *Shen, P.* The effect of Al content on the wettability between liquid iron and $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ binary substrate / P. Shen, L. Zhang, J. Fu, H. Zhou, Y. Wang, L. Cheng // Ceram. Intern. 2019. V.45. P.11287—11295.
11. *Шварц, К.* Изучение проникновения жидкого металла в продувочные пробки / К. Шварц, О. Краус // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. №4—5. С.52—56.
12. *Анучкин, С.Н.* Исследование поверхностных свойств расплавов на основе никеля методом большой капли. I. Поверхностное натяжение / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, М.В. Загуменников, В.В. Сидоров, В.Е. Ригин // Металлы. 2010. №1. С.15—20.
13. *Туркдоган, Е.Т.* Физическая химия высокотемпературных процессов / Е.Т. Туркдоган. — М. : Металлургия, 1985. 344 с.
14. *Александров, А.А.* Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих алюминий / А.А. Александров, В.Я. Дашевский // Металлы. 2014. №2. С.16—22.
15. *Александров, А.А.* Растворимость кислорода в расплавах Fe-Ni, содержащих углерод / А.А. Александров, М.А. Макаров, В.Я. Дашевский // Металлы. 2006. №4. С. 3—10.
16. *Куликов, И.С.* Раскисление железа щелочноземельными металлами / И.С. Куликов // Металлы. 1985. №6. С.9—15.
17. *Куликов, И.С.* Раскисление металлов / И.С. Куликов. — М. : Металлургия, 1975. 504 с.
18. *Buzek, Z.* Fundamental thermodynamic data on metallurgical reactions and interactions of elements in system significant for metallurgical theory and practice / Z. Buzek. — Ostrava : Vyzkumny ustav hutnictvi zeleza, 1979. 110 с.
19. *Nogi, K.* Wettability of solid oxides by liquid iron alloys under reduced pressure / K. Nogi, K. Ogino, T. Kurachi // Tetsu-to-Hagane. 1988. V.74. №4. P.648—655.
20. *Yan, W.* Wettability phenomena of molten steel in contact with alumina substrates with alumina and alumina-carbon coatings / W. Yan, A. Schmidt, S. Dudczig, T. Wetzig, Y. Wei, Y. Li, S. Schaffoner, C.G. Aneziris // J. Europ. Ceram. Soc. 2018. V.38. P.2164—2178.
21. *Fukuda, Y.* Mechanism of alumina deposition nozzle in continuous caster / Y. Fukuda, Y. Ueshima, Sh. Mizoguchi // ISIJ Intern. 1992. V.32. №1. P.164—168.
22. *Halmann, M.* Carbothermal reduction of alumina : Thermochemical equilibrium calculations and experimental investigation / M. Halmann, A. Frei, A. Steinfeld // Energy. 2007. V.32. P.2420—2427.
23. *Рябков, Ю.И.* Последовательность химических и фазовых превращений в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}$ / Ю.И. Рябков, П.А. Ситников, В.Э. Грасс // Огнеупоры и техническая керамика. 2006. №3. С.8—22.
24. *Вагнер, К.* Термодинамика сплавов / К. Вагнер. — М. : Металлургиздат, 1957. 179 с.
25. *Steelmaking data sourcebook : handbook.* — N.Y.-Tokyo : Gordon & Breach Science Publ., 1988. 325 p.
26. *Красовский, П.В.* Термодинамика процессов неизо-термического восстановления оксидных включений в насыщенных углеродом расплавах / П.В. Красовский, К.В. Григорович // Металлы. 2002. №2. С.10—16.
27. *Григорьев, А.М.* Взаимодействие расплава рельсовой стали с огнеупорной футеровкой / А.М. Григорьев, К.В. Григорович, А.Ю. Ем, А.О. Морозов // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2021. Т.64. №7. С.484—487.
28. *Klapczynski, V.* Temperature and time dependence of manganese evaporation in liquid steels. Multiphysics modelling and experimental confrontation / V. Klapczynski, M. Courtois, R. Meillour, E. Bertrand, D. Le Maux, M. Carin, T. Pierre, P. Le Masson, P. Pailard // Scripta Materialia. 2022. V.221. P.1—6. Art.114944.
29. *Rafiei, A.* Argon-oxygen decarburization of high manganese steels : Effect of temperature, alloy composition, and submergence depth / A. Rafiei, G.A. Irons, K.S. Coley // Metall. Mater. Trans. B. 2021. V.52B. P.2509—2525.
30. *Chu, J.* Kinetic study of Mn vacuum evaporation from Mn steel melts / J. Chu, Y. Bao, X. Li, M. Wang, F. Gao // Separation and Purification Techn. 2021. V.255. P.1—9. Art.117698.
31. *Khanna, R.* Chemical interactions of alumina—carbon refractories with molten steel at 1823 K (1550 °C) : Implications for refractory degradation and steel quality / R. Khanna, M. Ikram-Ul Haq, Y. Wang, S. Seetharaman, V. Sahajwalla // Metall. Mater. Trans. B. 2011. V.42B. P.677—684.
32. *Wei, X.* Phenomenon of whiskers formation in $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}$ refractories / X. Wei, A. Yehorov, E. Storti, S. Dudczig, O. Fabrichnaya, C.G. Aneziris, O. Volkova // Adv. Eng. Mater. 2022. V.24. P.1—11. Art. 2100718.
33. *Wei, X.* The interaction of carbon-bonded ceramics with Armco iron / X. Wei, E. Storti, S. Dudczig, A. Yehorov, O. Fabrichnaya, C.G. Aneziris, O. Volkova // J. Europ. Ceram. Soc. 2022. V.42. P.4676—4685.