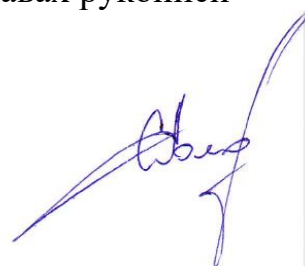


На правах рукописи



ПОМОРЦЕВ Сергей Анатольевич

**Разработка технологии модифицированных периклазоуглеродистых
огнеупоров для сталеразливочных ковшей**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2017

Работа выполнена на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Кащеев Иван Дмитриевич

Официальные оппоненты: **Шаяхметов Ульфат Шайхизаманович,**
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», г. Уфа, заведующий кафедрой инженерной физики и физики материалов;

Гаркави Михаил Саулович,
доктор технических наук, профессор, ЗАО «Урал-Омега», г. Магнитогорск, заместитель главного инженера по науке и инновациям

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», г. Москва

Защита состоится 19 декабря 2017 г. в 14:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, зал ученого совета (ауд. И-402).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=273114>

Автореферат разослан «_____» октября 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Семенищев Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Интенсивное развитие науки и техники, внедрение новых производственных процессов в металлургии требуют создание высококачественных огнеупорных материалов, к которым предъявляются повышенные требования. Для обеспечения работоспособности футеровки сталеразливочных ковшей недостаточно добиться только повышения механической прочности периклазоуглеродистых огнеупоров. Необходимо, чтобы периклазоуглеродистый композиционный материал обладал также способностью противостоять агрессивному химическому воздействию среды, имел высокие показатели теплофизических свойств, эрозионную устойчивость, отвечал ряду других требований, определяющих критерии работоспособности в процессе длительной эксплуатации, а, следовательно, влияющих на технико-экономические показатели сталеплавильного производства.

Степень разработанности темы. Началом возникновения вопроса формирования износостойкой структуры и регулирования свойств оксидноуглеродистых огнеупоров является «мировой» переход с мартеновского способа производства стали на электродуговой и конвертерный. Главными огнеупорами стали оксидноуглеродистые материалы (периклазографитовые, периклазокорундографитовые, корундографитовые и т.п.).

Для всех углеродсодержащих огнеупоров (магнезиальнографитовых, корундографитовых) существует проблема сохранения углерода за счет применения природного качественного графита с высоким содержанием углерода и введения антиокислительных добавок. Решению этой проблемы применительно к магнезиальнографитовым огнеупорам посвящены труды И. Д. Кашеева, В. Г. Бамбурова, Г. Д. Семченко, Ю.А. Пирогова, С. А. Суворова, Л.Б. Хорошавина, В.А. Перепелицына и др.

В производстве стали периклазоуглеродистые изделия являются одними из наиболее высокоогнеупорных и химически стойких материалов, обладающие высокими прочностными и коррозионностойкими свойствами. Однако термостойкость периклазоуглеродистых изделий не отвечает требованиям производства. Это объясняется значительным температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) и, как следствие, высокими температурными деформациями, вызывающими напряжение в материале при нагреве и охлаждении футеровки.

Одним из известных способов повышения термостойкости и прочности является метод армирования огнеупорных изделий волокнистыми материалами. Например, японские ученые Yoshinori Matsuo, Masato Tanaka, Jyouki Yoshitomi и другие, из лаборатории технических исследований компании «Krosaki Harima Co., Ltd» установили, что введение углеродных волокон в шихту MgO–C огнеупоров способствует повышению прочности изделий на изгиб и сжатие. Китайские ученые из государственной главной лаборатории огнеупоров и металлургии Уханьского университета науки и технологии исследовали влияние армирования углеродными нанотрубками на увеличение термостойкости периклазоуглеродистых огнеупоров.

В процессе службы огнеупоров наблюдается опережающий износ формованных изделий по шовным поверхностям, так называемый «износ бульжником». Формированием монолитного слоя рабочей части футеровки сталеразливочного ковша на протяжении последних десятилетий изучали многие ведущие ученые – огнеупорщики Японии, Германии, России и т.д.

Объект исследования – композиционный периклазоуглеродистый материал с повышенной износостойкостью, применяемый для изготовления формованных изделий для футеровки сталеразливочных ковшей.

Предмет исследования – состав шихты, способ изготовления периклазоуглеродистых материалов и влияние их на физико-химические и эксплуатационные свойства огнеупорных изделий.

Цель диссертационной работы – разработка композиционного периклазоуглеродистого формованного изделия с высокими эксплуатационными свойствами для футеровки сталеразливочных ковшей.

Для достижения цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Исследовать влияние состава периклазоуглеродистого материала на его физико-химические свойства.
2. Изучить влияние вида графита на свойства оксидноуглеродистых огнеупоров.
3. Исследовать влияние антиокислительных добавок на коррозионную и термическую стойкость и формирование структуры периклазоуглеродистых изделий.
4. Разработать технологию подготовки и введения углеродных волокон в структуру периклазоуглеродистых огнеупоров.

5. Разработать состав периклазоуглеродистых огнеупоров с повышенной износостойкостью.

6. Выпустить и испытать опытные партии периклазоуглеродистых огнеупоров в футеровках сталеразливочных ковшей.

Научная новизна работы:

1. Установлены физико-химические и технологические закономерности модифицирования периклазоуглеродистых огнеупоров при введении в их состав углеродных волокон и карбидкремниевое антиоксиданта.

2. Впервые установлено влияние свойств графитов (структуры, дисперсности, удельной поверхности, размеров областей когерентного рассеивания и т.д.) на физико-химические свойства периклазоуглеродистых огнеупоров. Показано, что наиболее совершенной кристаллической структурой обладают графиты, у которых размер областей когерентного рассеивания составляет 70 нм. Такие графиты имеют наименьшую скорость потери массы при нагревании в окислительной среде (2,16 %/мин).

3. Разработаны качественные критерии для оценки основных компонентов шихты (периклаза, графита, связующего), применяемых в производстве периклазоуглеродистых огнеупоров для футеровки сталеразливочных ковшей. Предложена обработка углеродных волокон ПАВ для равномерного распределения в шихте периклазоуглеродистых огнеупоров. Установлено, что углеродные волокна формируют армированную структуру матрицы огнеупора и предотвращают высокотемпературную усадку изделий. При этом повышаются термостойкость, пределы прочности на сжатии, изгиб и растяжение (соответственно на 13, 20 и 13 %), уменьшается скорость износа футеровки сталеразливочного ковша на 0,2 мм/за плавку.

4. Введение карбидкремния в качестве антиоксиданта формирует плотную и монолитную структуру шва и периклазоуглеродистых изделий с повышенными прочностью и эксплуатационными свойствами, увеличивая их стойкость в сталеразливочных ковшах кислородно-конверторного цеха ПАО «Магнитогорского металлургического комбината» на 11 %.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработаны состав и технология изготовления периклазоуглеродистых формованных огнеупоров, армированных углеродными волокнами. Изготовлены и испытаны опытные партии изделий для футеровки сталеразливочных ковшей. Показано, что разработанные периклазоуглеродистые

огнеупоры обладают повышенными эксплуатационными характеристиками по сравнению с серийно производимыми в ООО «Огнеупор» изделиями марок ПУПК-С и ПУПК-Ш, что подтверждается актами промышленных испытаний в условиях кислородно-конверторного цеха ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат».

Совместно с предприятием ООО «Завод углеродных и композиционных материалов» (г. Челябинск) разработаны и оптимизированы параметры дискретных углеродных волокон, выпускаемых по СТО 94812603-032-2016, составленному с учетом результатов выполненных исследований.

Методология работы и методы исследования. Методологической основой диссертационного исследования послужили физико-химические положения модифицирования огнеупорных материалов путем целенаправленного регулирования их структуры и фазового состава. В работе использовали современные методы химического и минерального состава, формы, состояния и структуры поверхности дисперсных материалов и определения керамических и эксплуатационных свойств огнеупорных материалов и изделий на их основе. Применяли статистическую обработку данных, а также пакеты прикладных программ MathCAD, SIAMS Fotolab, Crystal Impact Match версии 1.11, PDXL Basic, Proteus Analysis 5.2.

Положения, выносимые на защиту:

- составы и способы изготовления шихты периклазоуглеродистых огнеупоров с повышенной износостойкостью, содержащих углеродные волокна и антиоксиданты;
- механизмы высокотемпературного взаимодействия углеродных волокон и связующего в периклазоуглеродистой шихте;
- закономерности формирования структуры периклазоуглеродистых огнеупоров при введении углеродных волокон;
- результаты испытаний опытно-промышленных партий износостойких периклазоуглеродистых огнеупоров в футеровке сталеразливочных ковшей.

Степень достоверности. Достоверность результатов базируется на современных методах физико-химических исследований с использованием специальных пакетов прикладных программ, а также промышленно реализуемых технологических решений с эффективностью, подтвержденной актами промышленных испытаний.

Личный вклад автора. Автору принадлежит обоснование цели и задач работы, выбор методов исследования, проведение экспериментов, научные (анализ, обобщение и

выводы) и прикладные результаты, а также их внедрение в промышленность. Экспериментальные результаты, используемые в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии.

Реализация результатов работы. На основании положительных результатов испытаний ресурс стойкости сталеразливочных ковшей ККЦ ПАО «ММК», в соответствии с износом огнеупоров, составляет 90 плавов, что на 10 плавов выше серийно используемых футеровок.

Апробация результатов. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на 70-ой межрегиональной научно-технической конференции «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования» (Магнитогорск, 2012 г.); ежегодных международных конференциях огнеупорщиков и металлургов «Формованные изделия и неформованные огнеупорные материалы: сырье, производство, служба в металлургических агрегатах» (Москва, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017 гг.); ежегодной международной конференции «Огнеупоры для промышленности» (Москва, 2017 г.).

Публикации. Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы, опубликованы в 9 научных статьях, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК РФ; 2 статьи в международных журналах, индексируемых в базах данных Scopus; подана заявка на патент РФ «Состав шихты и способ изготовления углеродсодержащих огнеупоров».

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 150 страницах машинописного текста, включая 57 рисунков, 56 таблиц, состоит из введения, 5 глав, основных выводов, списка литературы из 146 наименований и 2 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе рассмотрены основные факторы, ограничивающие ресурс периклазоуглеродистой футеровки, которыми являются недостаточная термостойкость, трещиностойкость, коррозионная устойчивость. Эффективным способом увеличения ресурса огнеупора является формирование новых структур с повышенными прочностными и коррозионными характеристиками. Проведена оценка влияния различных антиок-

сидантов на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров. Проанализировано влияние микроармирования матрицы изделия углеродными волокнами на физико-химические показатели формованных огнеупоров.

Во второй главе описаны основные методы анализа и приборы для определения различных свойств материалов и огнеупоров на их основе, а также представлена характеристика исходных материалов, использованных в работе.

В третьей главе проведена критериальная оценка плавленного периклаза ряда поставщиков на основе ключевых показателей: макро- и микроструктуры порошков; химического и минерального состава кристаллов, слагающих зерна, и минеральной примеси между ними; выявлена взаимосвязь этих параметров с физическими свойствами сырья. Установлено, что химический состав периклазовых порошков не является однозначным показателем качества, так как при этом существенную роль на срок эксплуатации оказывают: плотность, размер кристаллов и тип связки между ними.

Стойкость футеровки сталеразливочного ковша в разных местах кладки (шлаковый пояс, зоны стали, дна) из опытных изделий различна. Наибольшая скорость износа периклазоуглеродистых изделий происходит в футеровке дна ковша (от 4,8 до 5,5 мм/за плавку), в то время как в футеровке зоны стали – от 1,3 до 1,6 мм/за плавку.

Минимальная стойкость футеровки, выполненная из изделий на основе плавленных порошков, в условиях ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» составила: зоны стали – 81 плавка, шлаковый пояс / дно – 42,8 (в кислородно-конверторном цехе) и 27,5 плавки (в электросталеплавильном цехе). Для обеспечения эксплуатационных параметров стойкости сталеразливочных ковшей свойства плавленных порошков периклаза должны удовлетворять данным, приведенным в таблице 1.

Таблица 1 – Требования к порошкам плавленного периклаза

Наименование показателя	Показатель
Массовая доля, %	
MgO	Не менее 97
SiO ₂	Не более 0,7
CaO	Не более 1,6
Fe ₂ O ₃	Не более 0,6
Соотношение CaO/SiO ₂	Не менее 2
Потери массы при прокаливании, %	Не более 0,3
Влажность, %	Не более 0,3
Кажущаяся плотность, г/см ³	Не менее 3,45

Проведены исследования трех марок фенольных связующих для изготовления периклазоуглеродистых огнеупоров и установлены свойства образцов до и после коксования. Показано, что коксование связующего увеличивает открытую пористость образцов ($P_{отк}$) с 5-7 до 13-15 % и уменьшает прочность при сжатии ($\sigma_{сж}$) примерно в 2 раза. Скорость износа опытных изделий всех зон футеровки сталеразливочных ковшей оставалась примерно одинаковой для всех связок. Требования к фенольно-формальдегидному связующему приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Требования к фенолформальдегидной связке

Наименование показателя	Показатель
Массовая доля свободного фенола, %, не более	2,0
Остаток на сетке 01К, %, не более	5,0
Массовая доля коксового остатка, %, не менее	55,0

Впервые комплексно изучены углеродные материалы, применяемые при производстве периклазоуглеродистых огнеупоров: графиты марок ГЭ-1 (Кыштымского месторождения), Falke 94100 (Бразилии), «+592» (КНР), «+595» (Мадагаскар), FLS 897 (Норвегия). По дисперсному составу исследованные графиты можно условно разделить на две группы: мелкодисперсные, с преобладающим размером $\leq 0,15$ мкм и крупнодисперсные, с размером частиц $> 0,15$ мкм, свойства которых различаются.

Структура исследованных графитовых материалов также различается. Так, у графита FLS 897 ОКР размером 70 нм, свидетельствует о совершенстве его структуры. Наименьшую величину ОКР имеет графит марки «+592», она равна 36,3 нм, что хорошо коррелирует с показателями скорости окисления 2,16 и 2,41 %/мин соответственно.

Исследованием кинетики окисления графитов при различных скоростях нагрева установлена определенная закономерность: чем выше потери массы (меньше зольность) графита, тем выше температуры начала окисления (начала потерь массы и теплового эффекта). Энергия активации процесса окисления, вычисленная по уравнению Аррениуса, составила, кДж/г: наименьшая 96,57 (графит марки «+592») и наибольшая – 155,56 (графит марки «+595»).

Показано, что окисление графитсодержащих материалов является сложным физико-химическим процессом. Вид графита влияет на свойства углеродсодержащих изде-

лий и их стойкость к окислению. У периклазоуглеродистых огнеупоров при окислении выделяется инкубационный период, соответствующий температуре нагрева до 150-200 °С. Интенсивные потери массы наблюдаются при нагреве с 400 °С, связанные с деградацией полимерной связки, а выше 800 °С – происходят потери массы вследствие окисления смолы. При температуре 1050 °С процесс окисления периклазоуглеродистых изделий переходит из кинетического в диффузионный, что характерно для масс, содержащих крупнодисперсный графит (> 0,15 мм). Для мелкодисперсных графитов процесс перехода окисления из кинетического в диффузионный начинается с 800 °С.

Установлено, что армирование матрицы периклазоуглеродистых огнеупоров углеродными волокнами повышает прочность на изгиб на 20 % и на растяжение на 13 %, предотвращают их усадку при нагреве выше 1200 °С, повышает термостойкость с 9 до 13 теплосмен и прочность на сжатие после коксующего обжига с 25,9 до 36,2 МПа.

В четвёртой главе приведены разработки состава и технологии производства изделий армированных углеродными волокнами для рабочей футеровки сталеразливочных ковшей кислородно-конверторного цеха ПАО «ММК». В качестве сырьевых материалов для производства опытных изделий использовали периклазовый плавный порошок Fu-97, графит природный крупночешуйчатый ГЭ-1, связующее фенольное порошкообразное СФПР-050, этиленгликоль высшего сорта, антиоксидант алюминиевый АПВ-П, дискретное углеродное волокно марки РУВ-4 с техническими характеристиками, согласно таблице 3.

Таблица 3 – Технические характеристики волокна марки РУВ-4

Технические характеристики	Нормируемые показатели
Объемная плотность исходного жгута, г/см ³	1,78
Массовая доля золы, % не более	0,3
Прочность элементарного волокна исходного жгута, ГПа	2,5
Удлинение при разрыве, %, не менее	0,1

Опытное изготовление огнеупоров производили в условиях ООО «Огнеупор» (г. Магнитогорск), углеродные волокна перед введением в шихту предварительно обрабатывали этиленгликолем для гомогенного распределения в шихте. Благодаря смачиванию этиленгликолем снимается статический заряд, и волокна не спутываются, равно-

мерно распределяются в формовочной массе, без комков. Состав шихты указан в таблице 4.

Таблица 4 – Составы шихт экспериментальных огнеупоров

Наименование материала	Зона применения огнеупоров, масс. %	
	Зона стали	Шлаковая зона
Периклазовый порошок фракции 3-1 мм	55	55
Периклазовый порошок фракции 1-0 мм	19,2	17,9
Периклазовый порошок фракции менее 0,063мм	13,3	10,3
Графит	8	10
СФПР-050	3	3
Этиленгликоль, высшего сорта	1,5	1,5
Антиоксидант АПВ-П	-	2,3
Дискретное волокно РУВ-4 (сверх 100 %)	0,05	0,05

Опытные изделия отличались от серийных повышенными средними показателями предела прочности при сжатии 59,4 МПа против 52,4 МПа соответственно, благодаря высокому показателю предела прочности на разрыв у волокон (2,5 ГПа). Адгезия углеродных волокон в структуре матрицы периклазоуглеродистого изделия обеспечивалась смачиванием их этиленгликолем. Основным механизмом торможения трещины и улучшения предела прочности при сжатии явилось диссипация энергии, сконцентрированной в устье трещины по сдвиговому механизму.

Опытными изделиями была выполнена футеровка части зоны стали и шлакового пояса сталеразливочного ковша №33 ККЦ ПАО «ММК», причем левая сторона от сливной – опытные изделия, правая сторона – серийные. Сравнительные показатели серийных и опытных изделий в таблице 5.

Ковш был остановлен на промежуточный ремонт по замене шлакового пояса и дна после 42-х наливов стали. Визуально правая сторона ковша не отличалась от левой, разгары отсутствовали.

Сталеразливочный ковш выведен из эксплуатации на стойкости рабочей футеровки зоны стали 82 плавки по причине вертикальных разгаров в зоне, футерованной серийными изделиями.

Таблица 5 – Показатели серийных и опытных периклазоуглеродистых изделий

Наименование показателя	Опытные изделия	Серийные изделия
Предел прочности при сжатии, $\frac{\text{мин.} - \text{макс.}}{\text{средн.}}$, МПа	$\frac{57,5 - 63,7}{59,4}$	$\frac{49,2 - 57,4}{52,4}$
Открытая пористость, $\frac{\text{мин.} - \text{макс.}}{\text{средн.}}$, %	$\frac{3,8 - 4,3}{4,0}$	$\frac{4,1 - 4,4}{4,2}$
Содержание MgO, %	96,0	95,9
Содержание C, %	9,33	10,0

При демонтаже футеровки по центральной части ковша (серийные изделия) отмечено 5 разгаров, наибольший глубиной 35 мм, шириной 20 мм и длиной 2000 мм. В зоне опытных изделий отмечен один небольшой разгар. Для оценки состояния опытной футеровки были выполнены замеры ее остаточных толщин по всей высоте кладки. Остаточная толщина футеровки и износ различных зон приведены в таблице 6.

Таблица 6. Остаточная толщина футеровки и износ экспериментального ковша

Зона футеровки	Вид изделий	Ковш № 33	
		Остаточные, мм	Износ, мм/за плавку
Зона стали	Опытные	100-110	1,2-1,1
	Серийные	80-90	1,5-1,3
Шлаковый пояс	Опытные	80-90	2,9-2,6
	Серийные	80-90	2,9-2,6

Таким образом, разработанная промышленная технология армирования ковшевых периклазоуглеродистых изделий углеродными волокнами показала, что введение армирующих волокон в структуру ковшевых изделий позволяет повысить физико-механические свойства изделий, снизить износ на 0,2 мм за одну плавку и повысить стойкость футеровки на 5-7 плавков. На разработанный состав шихты и способ изготовления подана заявка на патент РФ № 2017126522 (приоритет от 24.07.2017).

В пятой главе представлена разработка технологии производства и результаты промышленных испытаний периклазоуглеродистых изделий с добавлением карбид-кремниевых антиоксидантов.

В периклазоуглеродистых изделиях с содержанием MgO более 97 масс. %, жидкая фаза появляется при более высоких температурах, ее количество образуется меньше, и она обладает повышенной вязкостью. Контролируемое формирование износостойкого расплава на рабочей поверхности периклазоуглеродистой футеровки путём выбора вида и количества антиоксиданта является актуальной задачей и позволяет дополнительно повысить эксплуатационную стойкость изделий в службе.

В практике производства периклазоуглеродистых изделий получили распространение в основном два антиоксиданта: металлический алюминий и карбид кремния гексагональной (высокотемпературной) модификации: α -SiC. Первый (металлический алюминий марки АПВ-II) с оксидом магния при эксплуатации образует шпинель, карбид кремния (SiC) – форстерит и клиноэнстатит. В присутствии SiO₂ (в периклазовом порошке) шпинель образует легкоплавкие расплавы с низкой вязкостью, которые легко удаляются в процессе службы, в то время как с форстеритом и клиноэнстатитом легкоплавких эвтектик не образуется, а расплав с повышенным содержанием SiO₂ обладает высокой вязкостью.

Таким образом, для дальнейшего повышения стойкости периклазоуглеродистых огнеупоров в качестве антиоксиданта принято введение карбида кремния. Так как твердофазные процессы (в нашем случае окисление SiC и образование новых соединений) во многом зависят от дисперсности реагирующих веществ, требуется оптимизация содержания SiC и его дисперсности в шихте периклазоуглеродистых изделий. Исследования влияния зернового состава SiC на свойства периклазоуглеродистых изделий проведены с использованием плавленного периклаза, графита марки ГЭ-1, СФПР 050 и SiC, свойства которого приведены в таблицах 7, 8.

Таблица 7 – Качественные показатели SiC-97

Наименование материала	Химический состав, %			Содержание магнитной фракции, %
	SiC	Fe	C	
Карбид кремния SiC-97	97,8	0,42	0,2	0,08

Таблица 8 – Зерновой состав антиоксидантов

Наименование анти- оксиданта	Проход через сито №, %				
	0,5	0,315	0,2	0,1	0,063
SiC (проба 1)	99,9	99,8	99,7	57,4	15,5
SiC (проба 2)	100,0	99,9	99,8	41,8	10,6
SiC (проба 3)	99,7	99,6	99,4	73,3	25,8
SiC (проба 4)	99,9	81,5	41,3	10,5	3,3
SiC (проба 5)	99,9	93,9	86,1	82,7	61,4
АПВ-П (проба бк)	99,7	99,1	96,1	66,3	20,1

Лабораторные образцы с SiC по окисляемости, величине обезуглероженного слоя и физическим показателям до и после коксования показывают свойства, аналогичные образцам с добавлением алюминиевого антиоксиданта. Чем выше дисперсность карбид-кремниевого антиоксиданта, тем меньше доля обезуглероженного слоя (таблица 9).

Таблица 9 – Свойства периклазоуглеродистых образцов с добавлением антиоксидантов АПВ-П и SiC

Номер пробы	SiC, %	АПВ-П, %	Окисляе- мость при 1200 °С, %	Доля обезугле- роженного слоя при 1450 °С, %	Свойства					
					до коксования			после коксования		
					Потк, %	$\rho_{\text{каж}}^*$, г/см ³	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа	Потк, %	$\rho_{\text{каж}}^*$, г/см ³	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа
1	2,3	-	7,7	36,7	4,8	2,95	42,8	12,3	2,91	20,7
2	2,3	-	7,5	32,1	5,0	2,97	35,4	12,8	2,89	19,0
3	2,3	-	7,8	42,0	4,2	2,97	42,8	12,4	2,90	20,7
4	2,3	-	8,0	32,7	4,5	2,96	35,4	12,4	2,91	18,8
5	2,3	-	7,5	30,4	4,9	2,98	32,7	12,4	2,90	22,7
бк	-	2,3	7,9	33,4	6,0	2,94	36,7	11,8	2,90	19,5

*Кажущаяся плотность

Периклазоуглеродистые образцы пробы №5, содержащие карбидкремниевый антиоксидант с проходом через сито № 0,5 мм – 61,49 %, имели долю обезуглероженного слоя 30,4 %, предел прочности при сжатии после коксующего обжига при 1000 °С – 22,7 МПа. Причем изменение предела прочности при сжатии до и после коксования у образцов с SiC (проба №5) составляет 30 %, соответственно 32,7 и 22,7 МПа, а у образцов с АПВ-П (проба №6к) – 47 % соответственно 36,7 и 19,5 МПа. Таким образом, введение SiC в шихту периклазоуглеродистых огнеупоров не ухудшает коррозионную стойкость образцов в сравнении с антиоксидантом АПВ-П, лучшие свойства показали образцы с добавлением карбида кремния фракцией 0-1 мм, в том числе проход через сито № 0,063 – 61,4 % (проба №5, таблица 8), который рекомендован для дальнейших испытаний.

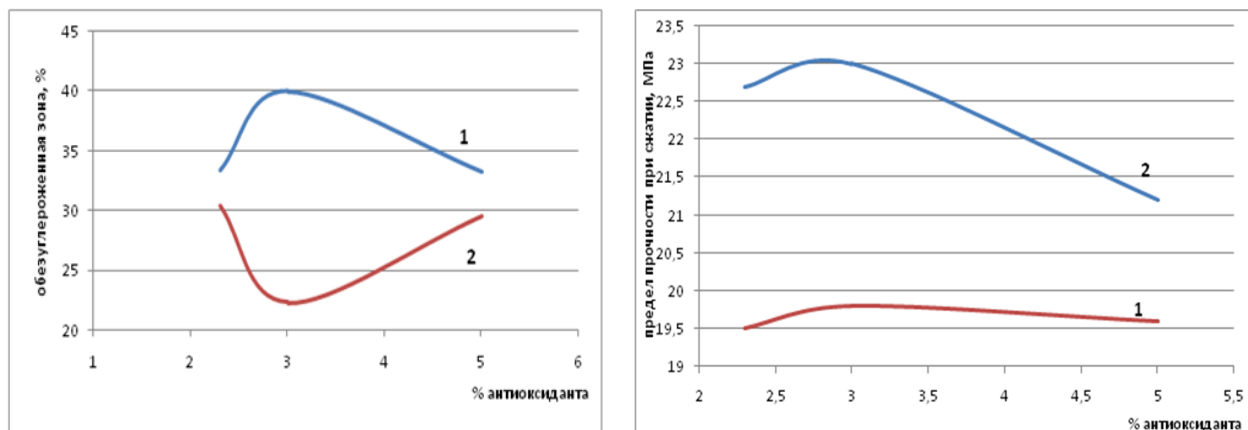
В лабораторных условиях изготовлены образцы изделий, содержание SiC и АПВ-П в которых приведено в таблице 10.

Таблица 10 – Свойства лабораторных периклазоуглеродистых образцов с различным количеством антиоксидантов

Номер состава	SiC, %	АПВ-П, %	Окисляемость при 1200 °С, %	Доля обезуглероженного слоя при 1450 °С, %	Свойства					
					до коксования			после коксования		
					П _{отк} , %	ρ _{каж} , г/см ³	σ _{сж} , Н/мм ²	П _{отк} , %	ρ _{каж} , г/см ³	σ _{сж} , Н/мм ²
1к	-	2,3	7,9	33,4	6,0	2,94	36,7	11,8	2,90	19,5
2к	-	3,0	7,5	40,0	7,0	2,88	35,4	12,7	2,84	19,8
3к	-	5,0	7,3	33,2	7,0	2,88	38,5	13,5	2,83	19,6
4	2,3	-	7,8	30,4	4,9	2,98	32,7	12,4	2,90	22,7
5	3,0	-	6,5	22,3	5,0	2,97	39,6	13,1	2,88	23,0
6	5,0	-	6,6	29,5	5,2	2,93	34,3	13,3	2,84	21,2

Введение α-SiC в виде дисперсного порошка (содержание фракции < 0,063 мм – 61,49 %, таблица 8) способствует снижению величины обезуглероженного слоя (рисунок 1, а) и повышению прочности после коксующего обжига (рисунок 1, б). Таким образом, с учетом полученных результатов, для изготовления периклазоуглеродистых изделий футеровки сталеразливочных ковшей и испытаний их в условиях кислородно-

конверторного цеха ПАО «ММК» рекомендован состав 5 (таблица 10), содержащий 3 масс. % SiC в качестве антиоксиданта.



а б
Рисунок 1 – Влияние содержания антиоксидантов на свойства периклазоуглеродистых образцов: а – величина обезуглероженного слоя; б – предел прочности после коксующего обжига для: 1 – АПВ-П; 2 – SiC

В качестве сырьевых материалов для промышленного испытания периклазоуглеродистых изделий использовали периклазовый плавленный порошок марки Fu-97, графит элементный ГЭ-1, связующее фенольное порошкообразное СФПР-050, этиленгликоль высшего сорта, карбидкремниевый антиоксидант SiC-97. При осмотре сталеразливочного ковша после службы был зафиксирован меньший, по сравнению с серийным, износ «булыжником» и установлено образование монолитной футеровки. Во время разрушения кладки, были выполнены замеры остаточных толщин по всей высоте футеровки сталеразливочного ковша (таблица 11). Для сравнения приведены средние замеры остаточных величин серийных изделий в период работы экспериментального сталеразливочного ковша.

Таблица 11 – Скорость износа различных футеровок ковшей

Марка изделий	Зона футеровки	Стойкость, плавков	Остаточные толщины, мм	Скорость износа, мм/за плавку
ПУПК-Ш (серийные)	Шлаковый пояс	41,8	60-70	3,5-3,3
ПУПК-Шк (опытные)		40,5	90-100	2,7-2,4
ПУПК-С (серийные)	Зона стали	80,0	60-70	1,8-1,6
ПУПК-Ск (опытные)		81,0	90-100	1,4-1,2

Как следует из данных таблицы 11, износ экспериментальных огнеупоров был меньше. Так, в шлаковом поясе он составил 2,7-2,4 мм/за плавку, в то время как серийные – 3,5-3,3 мм/за плавку. Износ в зоне стали составил 1,4-1,2 и 1,8-1,6 мм/за плавку соответственно опытных и серийных изделий, причем износ в зоне стали периклазоуглеродистых огнеупоров был примерно в 2 раза меньше, чем в шлаковом поясе, что характерно для данных огнеупоров. Следует отметить повышенное значение остаточной толщины опытных изделий после эксплуатации, что свидетельствует о значительном резерве стойкости футеровки.

На основании результатов промышленных испытаний опытных партий изделий шлакового пояса и зоны стали сталеразливочных ковшей, отмечено, что скорость износа опытных изделий ПУПК-Шк в зоне шлакового пояса сталеразливочных ковшей ККЦ на 15-20 % ниже, чем у серийных, износ изделий марки ПУПК-Ск в зоне стали на 15-20 % ниже скорости износа серийных изделий.

Ковшевые изделия шлаковой зоны после эксплуатации были отобраны для анализа минерального состава (таблица 12) и внутренней структуры (рисунки 2,3).

Таблица 12 – Минеральный состав изделий после эксплуатации

Наименование	Содержание, %
Периклаз*	83-86
Графит	10-11
Кремний кристаллический	0,5-1
Карбид кремния	1
Железо металлическое	<0,1
Силикаты	1,0-1,5
Органическое связующее**	1,5-2
Шпинель	0,1-0,5

*Размер кристаллов 1000-2000 мкм

**Коксовый остаток 50 %

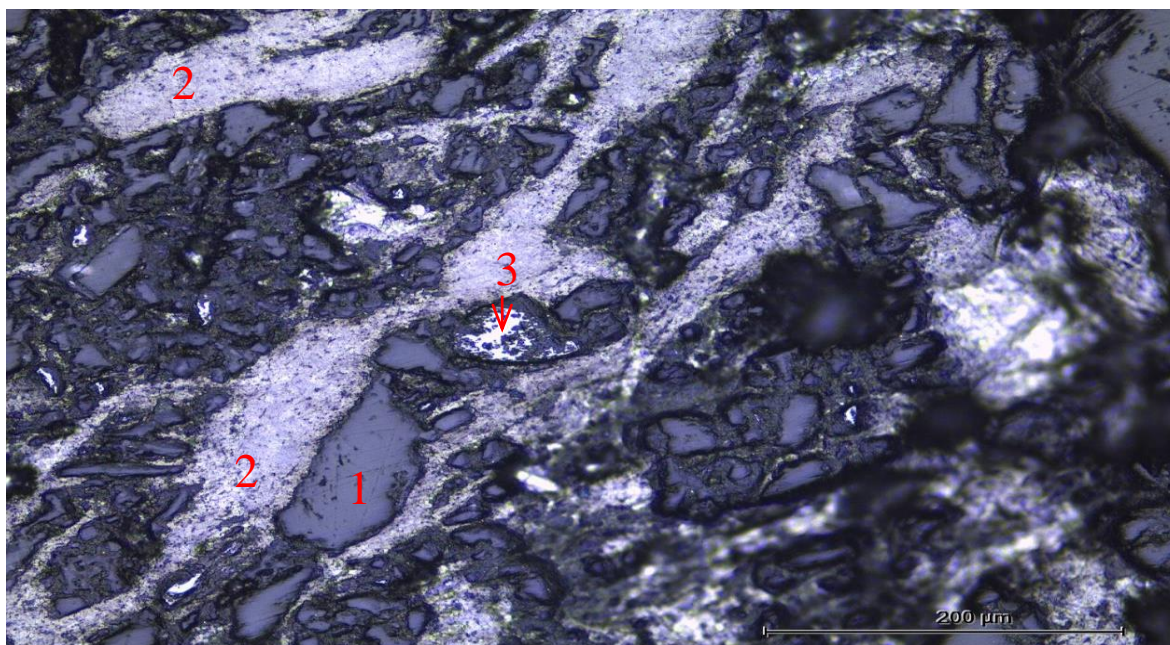


Рисунок 2 – Микроструктура изделий после эксплуатации:
1 – плавленный периклаз; 2 – графит; 3 – карбидкремния окисленный

Анализ структуры проводили на образцах – шлифах. В основном периклаз крупнокристаллический с содержанием MgO – 98 %. Наличие силикатов обусловлено присутствием в образцах (не более 10 %) периклаза с размером кристалла 200-300 мкм с содержанием MgO 96 % из корковой зоны плавленного блока. Графит крупночешуйчатый с размером чешуек в среднем от 120 до 500 мкм. Остаточный кремний имеет размер частиц 10-20 мкм. Карбид кремния практически не встречается, почти весь окислился с образованием на месте карбида кремния силикатов магнезия.

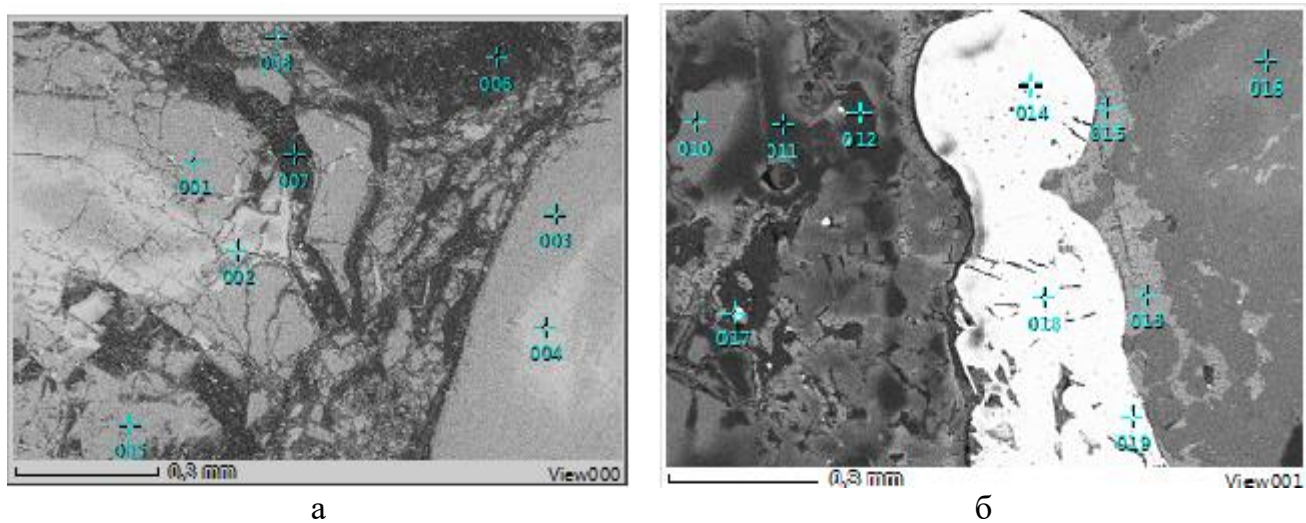


Рисунок 3 – Шовная часть образцов изделий и точки анализа химического состава: а – образец №1 (с АПВ-П), б – образец №2 (с SiC)

Для проведения анализа взаимодействия изделий со шлакометаллическим расплавом с добавкой АПВ-П (образец №1) и SiC (образец №2) были подготовлены шлифы таким образом, чтобы в зону изучения попали шовные поверхности изделий и проникший в шовную часть шлак (рисунок 3).

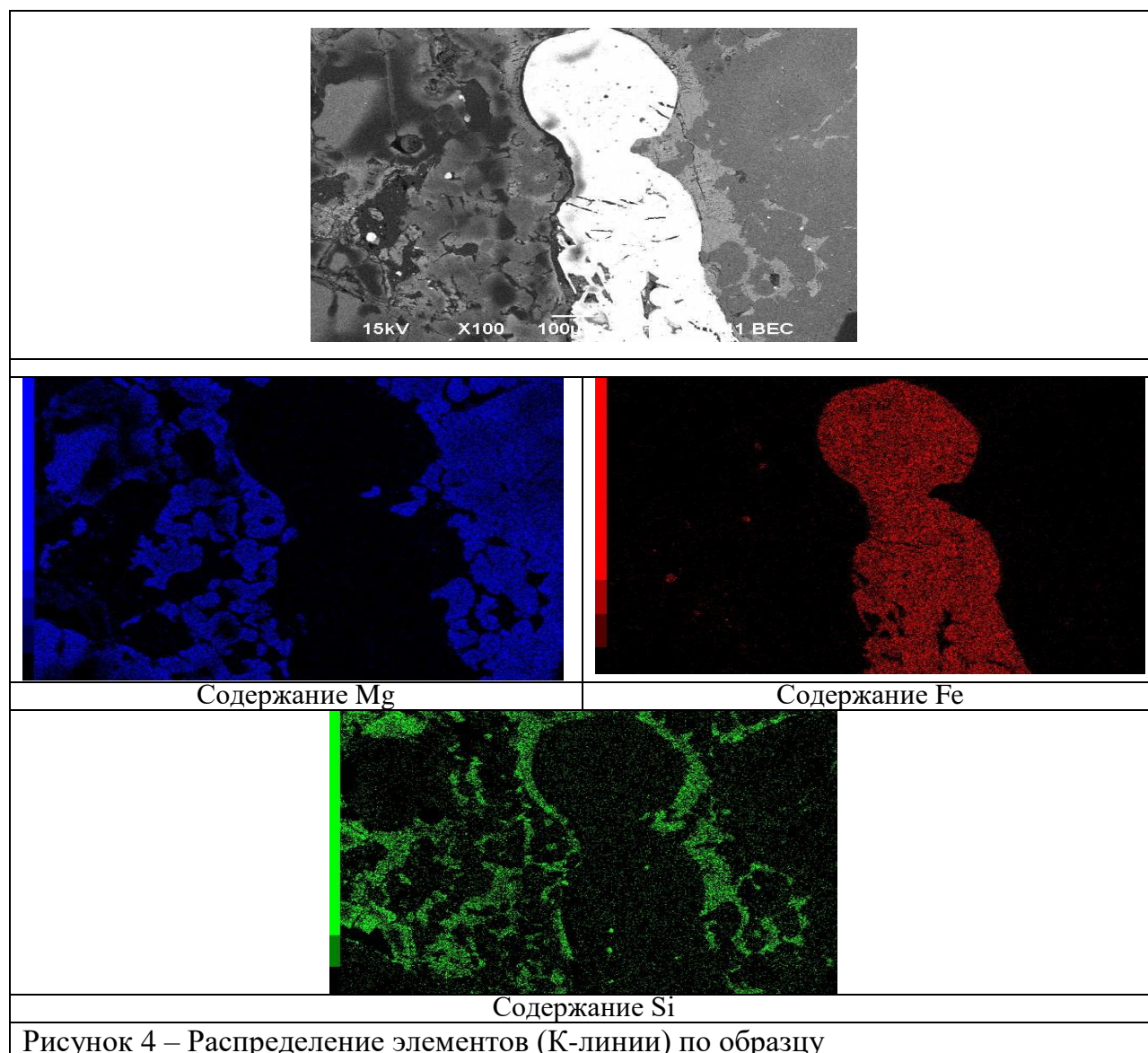
Результаты химического анализа шовных поверхностей представлены в таблице 13. Износ огнеупора на границе со шлаком у изделий, содержащих различные антиоксиданты, происходит по-разному. Износ изделий с алюминиевым антиоксидантом характеризуется проникновением шлакометаллического расплава (точка 007) внутрь огнеупора по границе с углеродной составляющей (точка 008) с отслоением зерен периклаза (точка 005) и последующим их растворением в шлаке. Поэтому у изделий с алюминиевым антиоксидантом ярко выражен опережающий износ шовных поверхностей. Изделия с карбидкремниевым антиоксидантом имеют четкую границу раздела шлак – огнеупор (точки 012 и 014 соответственно) с небольшой зоной шлакопропитки (точка 015).

Таблица 13 – Химический состав шовных поверхностей изделий

Элемент	Содержание, масс. %, в точке №, для образца								
	рис. 3, а				рис. 3, б				
	003	005	007	008	012	014	015	016	019
C	13.86	8.25	19.8	25.39	90.91	4.43	4.11	20.5	3.37
O	31.54	27.5	23.56	0.35	6.44	21.58	0.77	25.35	13.15
Mg	52.63	64.25	1.2	68.09	2.65	0.7	6.29	54.15	-
Al	1.98	-	18.4	-	-	19.31	20.92	-	-
Si	-	-	8.36	-	-	10.55	12.02	-	-
S	-	-	-	-	-	2.26	-	-	-
Ca	-	-	25.11	-	-	41.18	29.99	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	90.15
P	-	-	-	-	-	-	-	-	1.29
K	-	-	-	-	-	-	-	-	17.71
Mn	-	-	3.58	-	-	-	-	-	5.23
V	-	-	-	-	-	-	-	-	1.26

Для анализа распределения элементов и определения точного химического состава были сняты изображения в рентгеновском излучении при сканировании по поверхно-

сти образца. Цветовая шкала соответствует содержанию элемента в данной точке поверхности в атомных % (рисунок 4).



Элементный анализ поверхности шва и изделий, содержащих SiC в качестве антиоксиданта, показывает образование оксидной пленки кремния на границе огнеупор-шлак, чем объясняется низкий, равномерный износ огнеупора и шовной поверхности.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана технология модифицированных периклазоуглеродистых огнеупоров для рабочей футеровки сталеразливочных ковшей с использованием периклаза (82,7-84,7 %), графита (8-10 %), комплексного связующего (СФП и этиленгликоль (4,3 %) ан-

тиоксиданта (3 %) и углеродсодержащих волокон (0,05 %), отличающихся повышенными эксплуатационными характеристиками.

2. Исследовано влияние структуры и свойств исходных компонентов шихты и оптимизированы физико-химические параметры:

- изучены пять различных видов плавящихся периклазовых порошков, путем выпуска опытно-промышленных партий периклазоуглеродистых изделий и испытаний в службе. На основании проведенных исследований периклазовых порошков и опытно-промышленных испытаний партий изделий сформулированы требования к периклазовому порошку: содержание MgO не менее 97 %; SiO₂ не более 0,7 %; CaO не более 1,6 %; Fe₂O₃ не более 0,6 %; соотношение CaO/SiO₂ не менее 2; плотность не менее 3,45 г/см³.

- исследованы графиты марок ГЭ-1, Falke 94100; «+592», «+595» и FLS 897. Наиболее совершенную структуру имеет графит FLS 897 (наименьшая полуширина пика 0,122 градуса и наибольший размер областей когерентного рассеивания – 70 нм), наиболее низкие значения ОКР у графита марки «+592», соответственно, 0,235 градуса и 36,3 нм. Выявлена обратная зависимость между размером ОКР и скоростью окисления графита.

3. Разработаны технологические параметры изготовления модифицированных периклазоуглеродистых огнеупоров с использованием волокон углеродного типа, путем их введения по двум вариантам в количестве 0,05 %:

- предварительным смачиванием волокон этиленгликолем и последующим смешением с периклазоуглеродистой шихтой;

- введением в сухом виде в периклазоуглеродистую шихту.

4. Исследована структура углеродного волокна и совместно с предприятием ООО «Завод углеродных и композиционных материалов» разработаны и оптимизированы технологические параметры производства дискретных углеродных волокон, выпускаемых по СТО 94812603-032-2016. Волокна имеют диаметр в пределах 6-9 мкм, плотность 1,68-1,8 г/см³, прочность при растяжении одиночного волокна – 2500 МПа. Длина волокон составляет от 0,9 до 4 мм.

5. Установлено, что введение волокон в состав шихты существенно снижают высокотемпературную усадку изделий. Так, величина термического расширения периклазоуглеродистых изделий при 1400 °С равна 1,1 %. На контрольных образцах (без добав-

ки волокон) обнаруживается усадка при нагреве свыше 1200 °С. Армирование матрицы периклазоуглеродистых огнеупоров углеродными волокнами повышает прочность на изгиб на 20 %, на растяжение – 13 %, термостойкость с 9 до 13 воздушных теплосмен и предел прочности на сжатие после коксующего обжига с 25,9 до 36,2 МПа.

6. Модифицированные периклазоуглеродистые изделия с добавкой 0,05 масс. % углеродных волокон имели следующие свойства: содержание масс. % MgO – 96 %; C – 12,6 %, пористость – 4,0 %, предел прочности при сжатии – 59,4 МПа, термостойкость 12 воздушных теплосмен. Скорость износа опытных изделий на 15 % ниже серийных, что позволило увеличить стойкость футеровки на 10 наливов.

7. Изготовлены периклазоуглеродистые изделия с введением в качестве модификатора и антиоксиданта SiC в количестве 3 масс. %. Опытные изделия испытаны в футеровке сталеразливочного ковша. Установлено, что износ футеровки на 15-20 % меньше, чем у серийных огнеупоров. При этом износ происходит равномерно, без образования характерной поверхности «булыжником» и появления трещин. Разработанные составы шихт с добавкой SiC обладают лучшими эксплуатационными характеристиками по сравнению с антиоксидантом АПВ-П.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК

1. **Поморцев, С. А.** Влияние алюмомагниевого антиоксиданта на свойства периклазоуглеродистых изделий / С. А. Поморцев, И. Д. Кащеев // Новые огнеупоры. – 2012. – № 8. – С. 17-21 (0,51 п.л./0,25 п.л.).

2. **Поморцев, С. А.** Формирование структуры и свойств периклазоуглеродистых изделий для сталеразливочных ковшей ОАО «ММК» / С. А. Поморцев, И. Д. Кащеев, Е.В. Мурашко, Ю.А. Борисова // Новые огнеупоры. – 2013. – № 3. – С. 73-74 (0,47 п.л./0,12 п.л.).

3. **Pomortsev, S. A.** Study of the structure and properties of graphites for refractories production. Part 1. Physicochemical study of graphites from different deposits / S. A. Pomortsev, I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, V. M. Ustyantsev // Refractories and Industrial Ceramics. – 2014. – Vol. 56. – № 6. – P. 577-582 (0,7 п.л./0,15 п.л.).

4. **Поморцев, С. А.** Армирование углеродистыми волокнами периклазоуглеродистых огнеупоров / С. А. Поморцев, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, А. А. Ряплова, Ю. А. Борисова // Новые огнеупоры. – 2015. – № 12. – С. 18-20 (0,32 п.л./0,16 п.л.).

5. **Pomortsev, S. A.** Study of the Structure and Properties of Graphites for Refractory Production. Part 2. Properties of Periclase and Corundum-Graphite Refractories with Introduction into Their Composition of Graphite from Different Producers // S. A. Pomortsev, I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2015. – Vol. 57. – № 1. – P. 22-26 (0,55 п.л./0,08 п.л.).

6. **Поморцев, С. А.** Армирование углеродистыми волокнами периклазоуглеродистых огнеупоров / С. А. Поморцев, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, А. Г. Валуев, Ю. А. Борисова // *Новые огнеупоры*. – 2016. – № 6. – С. 19-22 (0,45 п.л./0,15 п.л.).

7. **Поморцев, С. А.** Применение дискретных углеродных волокон в огнеупорных материалах / С. А. Поморцев, С. А. Подкопаев, Е. Б. Корсуков, Ю. А. Балахонов, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // *Новые огнеупоры*. – 2016. – № 11. – С. 24-28 (0,53 п.л./0,07 п.л.).

8. **Поморцев, С. А.** Свойства периклазоуглеродистых огнеупоров, сформованных новым способом / С. А. Поморцев, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, А. В. Чевычелов, А. Г. Валуев // *Новые огнеупоры*. – 2017. – № 4. – С. 17-19 (0,45 п.л./0,31 п.л.).

Другие публикации

9. **Поморцев, С. А.** Производство периклазоуглеродистых изделий с добавкой алюминия для футеровки сталеразливочных ковшей ЭСПЦ / С. А. Поморцев, А. А. Батурина, Ю. А. Борисова, Э. А. Корчагина // *Актуальные проблемы современной науки, техники, образования: материалы 70 межрегиональной научно-технической конференции*. – Магнитогорск, 2012. – С. 106-107. (0,12 п.л./0,03 п.л.).