

Ministry of Education and Science of the Russian Federation  
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education  
"National Research Tomsk Polytechnic University" (TPU)  
30, Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia  
Tel. +7-3822-606333, +7-3822-701779,  
Fax +7-3822-563865, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru  
OKPO (National Classification of Enterprises and Organizations):  
02069303,  
Company Number: 1027000890168,  
VAT / KPP (Code of Reason for Registration)  
7018007264/701701001, BIC 046902001

Министерство образования и науки Российской Федерации  
федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет» (ТПУ)  
Ленина, пр., д. 30, г. Томск, 634050, Россия  
тел.: +7-3822-606333, +7-3822-701779,  
факс +7-3822-563865, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru  
ОКПО 02069303, ОГРН 1027000890168,  
ИНН/КПП 7018007264/701701001, БИК 046902001

07.09.2015 № 01.01-191

на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_



УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по научной  
работе и инновациям  
А.Н. Дьяченко  
«07» сентября 2015 года

**ОТЗЫВ**  
ведущей организации  
на диссертационную работу  
Яговцева Александра Владимировича  
«Разработка и исследование цирконистого оксидноуглеродистого  
огнеупорного материала, модифицированного карбидами кремния и  
бора, для шлакового пояса погружаемого стакана»,  
представленную на соискание ученой степени  
кандидата технических наук по специальности  
05.17.11 – *Технология силикатных и тугоплавких неметаллических  
материалов*

На отзыв представлена диссертация объёмом 145 страниц, включая 45 рисунков, 31 таблицу и автореферат диссертации.

Список литературы – 212 наименований (13 стр.).

Приложения (5 стр.) включают документы, подтверждающие использование результатов диссертационной работы (3 документа).

1. Актуальность темы диссертационной работы.

Актуальность работы заключается в развитии научных исследований, обеспечивающих стойкость сталеразливочных стаканов на основе огнеупорного материала, содержащего оксид циркония и графит, что является развитием достигнутых научных и практических результатов в данном направлении российскими и зарубежными учеными (Суворов С.А., Вихров В.А., Бамбуров В.Г., Семченко Г.Д., Кащеев И.Д., Д. Йошитсугу (Япония), Ли Хонгсиа (Китай) и др.).

Вх. № 05-191-436  
от 07.09.15г.

## 2. Научная новизна работы.

2.1. Установлено, что при окислении на воздухе цирконистографитовых материалов, модифицированных SiC и B<sub>4</sub>C, в интервале температур 600-1000 °С карбид бора замедляет процесс ввиду образования расплавленного B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Карбид кремния не оказывает влияния на процесс окисления до 1200 °С. При температурах выше 1200 °С карбид кремния оказывает защитное действие вследствие интенсивного образования на поверхности огнеупора кремнезема, в то же время оксид бора в этих условиях обладает повышенной летучестью, и карбид бора не может служить антиоксидантом.

2.2. Установлено, что при введении добавок обоих карбидов SiC и B<sub>4</sub>C значение энергии активации процесса окисления резко увеличивается и достигает 700 кДж/моль, в то же время эта величина без добавок SiC и B<sub>4</sub>C составляет 95 кДж/моль. Совместное введение антиоксидантов карбида кремния и карбида бора способствует повышению прочности, термической стойкости и газообразивной стойкости огнеупоров, хотя при этом наблюдается некоторое снижение устойчивости их к оксиднофторидному расплаву шлакообразующей смеси.

2.3. Установлено, что введение в цирконистый оксидноуглеродистый материал диоксида циркония частично стабилизированного оксидом кальция фракции (0,1-0,5) мм способствует повышению термостойкости, увеличению содержания диоксида циркония фракции менее 45 мкм в огнеупорах ведет к повышению их механической прочности.

2.4. Установлено, что образование ZrC в цирконистом оксидноуглеродистом огнеупоре в процессе эксплуатации ведет к его ускоренному износу, а модифицирование материала карбидами бора и кремния препятствует образованию циркония, что повышает долговечность.

2.5. Установлено, что в процессе эксплуатации при высокой температуре происходит дестабилизация диоксида циркония, а именно, снижается количество кубической и увеличивается моноклинной модификации ZrO<sub>2</sub>. Образующийся моноклинный ZrO<sub>2</sub> занимает большой объем, что ведет к разрыхлению структуры огнеупора. Показано, что разрыхление происходит также вследствие окисления карбида кремния монооксидом углерода с образованием газообразного монооксида кремния.

## 3. Теоретическая и практическая значимость результатов работы.

Теоретическая значимость работы заключается в формировании новых научных данных о процессах формирования структуры оксидноуглеродистого огнеупорного материала на основе диоксида циркония модифицированного

добавками карбида кремния (SiC) и карбида бора (B<sub>4</sub>C) и процессах их окисления при службе изделий (погружаемые стаканы при непрерывной разливке стали).

Практическая значимость работы заключается в разработке составов и технологии изготовления погружаемых стаканов с вставкой из цирконистографитового огнеупора, модифицированного SiC и B<sub>4</sub>C, разработке рекомендаций изготовления погружаемых стаканов для непрерывной разливки стали различных марок на ОАО «ЕВРАЗ-НТМК». Разработанный цирконистый оксидноуглеродистый материал обладает лучшими эксплуатационными характеристиками по сравнению с серийно производимым на ОАО «ДИНУР», а также аналогичными материалами зарубежного производства.

Как следствие на защиту выносятся:

- закономерности влияния состава цирконистого оксидноуглеродистого материала на комплекс его физико-химических свойств;
- закономерности процессов взаимодействия цирконистого оксидноуглеродистого материала при высоких температурах с расплавленным шлаком и воздушной средой;
- оптимальные составы цирконистографитовых материалов;
- результаты испытаний опытно-промышленной партии погружаемых стаканов со шлаковым поясом из цирконистого оксидноуглеродистого материала и их последующих исследований.

#### 4. Достоверность результатов работы.

Достоверность результатов подтверждается использованием адекватных методов исследования (РФА, дериватография, химический анализ, микротоки) и методов определения характеристик материалов, а также практической реализацией полученных результатов.

#### 5. Общая характеристика диссертационной работы.

Диссертационная работа выполнена по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. Соответствует формуле специальности, а именно физико-химические принципы технологии материалов и изделий из SiТНМ, включая стадии подготовки исходных материалов, смешивания и гомогенизации компонентов, формования заготовок или изделий, их упрочнения, высокотемпературные процессы обработки материалов и изделий для придания им требуемых свойств, формы и размеров.

*Объектом исследования* является модифицированный карбидом кремния и бора композиционный цирконистый оксидноуглеродистый огнеупорный

материал, применяемый для изготовления погружаемых стаканов, используемых при непрерывной разливке стали.

*Предмет исследования* – физико-химические процессы формирования фазового состава, структуры и свойств цирконистографитовых материалов и влияние состава на комплекс физико-химических свойств. исследование свойств разработанных новых цирконистографитовых огнеупорных материалов после эксплуатации.

*Основные результаты диссертационной работы следующие:*

- Анализ научно-технической и патентной литературы по оксидноуглеродистым огнеупорным материалам позволил предложить для повышения эксплуатационных характеристик этих материалов, используемых в качестве шлаковых поясов погружаемых стаканов, материалы на основе диоксида циркония, модифицированные карбидами кремния и бора.

- Термический анализ цирконистых оксидноуглеродистых материалов с добавками SiC и B<sub>4</sub>C показал, что карбид кремния, обладая высокой устойчивостью к окислению на воздухе до 1200 °С, в этих условиях не проявляет свойства антиоксиданта, в то время как при окислении карбида бора при температуре 600 °С за счет образования расплавленного В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> происходит заполнение поверхностных пор, что способствует замедлению процесса окисления цирконистого оксидноуглеродистого материала.

- Исследование кинетики окисления цирконистых оксидноуглеродистых материалов показали, что в первую очередь в интервале температур 500-600 °С окисляется углерод коксового остатка от фенолформальдегидной смолы, а затем при 700-800 °С – графит.

- Определена величина энергии активации процесса окисления цирконистых оксидноуглеродистых материалов. Ее значение для цирконистого оксидноуглеродистого материала без добавок SiC и B<sub>4</sub>C составляет величину 95 кДж/моль и практически не меняется при введении карбида кремния. Добавки карбида бора в свою очередь существенно увеличивают энергию активации процесса окисления огнеупорного материала. Установлено, что при введении добавок обоих карбидов SiC и B<sub>4</sub>C значение энергии активации увеличивается и достигает 700 кДж/моль.

- Введение антиоксидантов карбида кремния и карбида бора способствует повышению прочности огнеупоров, но, в то же время, снижают устойчивость к оксиднофторидному расплаву шлакообразующей смеси.

- Повышение содержания графита цирконистых оксидноуглеродистых материалах снижает величины открытой пористости, так как графит играет

роль твердой смазки в процессе прессования огнеупоров. Установлено, что содержание связующего – фенолформальдегидной смолы при синтезе цирконистых оксидноуглеродистых материалов во многом определяет их поровую структуру, а именно, увеличение связки способствует снижению среднего размера пор.

Поставленная цель диссертационной работы автором достигнута, что подтверждается актами испытания опытной партии погружаемых стаканов марки КгС1Ц1-1 производства ОАО «ДИНУР».

Научная новизна, практическая значимость и выводы являются результатами анализа проведенных исследований. Материалы диссертации в достаточном объеме опубликованы: 12 печатных работ, из них 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК Минобрнауки РФ.

Автореферат диссертации полностью отражает ее содержание, выводы, научную новизну и практическую значимость.

#### 6. Замечания по диссертационной работе.

6.1. В диссертации приводится заключение (стр. 124-126), которое трансформируется в автореферате в виде основных выводов (стр. 19-22). Изложение в диссертации заключения (приказ Министерства образования и науки РФ № 1560 от 09.12.2014 г.) не освобождает соискателя от изложения в диссертации и автореферате основных выводов (п. 23 Положения о присуждении ученых степеней от 24.09.2013г. № 843).

6.2. В диссертации не приводятся выводы по 2, 3, и 4 главам. В первой главе нет обоснования (постановки) цели и задач работы. Не ясно, откуда они взялись во введении и в автореферате.

6.3. Пункт 1 Научной новизны (стр. 7 диссертации, стр. 5 автореферата) не отражает научную новизну, а декларирует практический результат.

6.4. Во введении и автореферате диссертации автор приводит только методы исследования и обходит более важную информацию по методологии работы (Приказ министерства образования и науки РФ № 1560 от 09.12.2014 г.).

Указанные замечания не ставят под сомнение основные научные и практические результаты диссертационной работы.

#### Заключение.

Диссертационная работа Яговцева Александра Владимировича «Разработка и исследование цирконистого оксидноуглеродистого огнеупорного

материала, модифицированного карбидами кремния и бора, для шлакового пояса погружаемого стакана» является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения по совершенствованию состава и технологии получения изделий из цирконистого оксидноуглеродистого огнеупорного материала повышенной стойкости в агрегатах непрерывной разливки стали, имеющие существенное значение для развития страны (П. 9, аб. 2 Положения о присуждении ученых степеней от 24.09.2013 № 843), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – *Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.*

Отзыв подготовлен профессором кафедры технологии силикатов и наноматериалов ТПУ Верещагиным Владимиром Ивановичем, обсужден и одобрен на заседании научного семинара кафедры технологии силикатов и наноматериалов (ТСН), протокол № 47 от 04.09.2015.

Профессор кафедры технологии силикатов и наноматериалов, д.т.н., Заслуженный деятель науки РФ

Верещагин В.И.

Председатель научного семинара кафедры технологии силикатов и наноматериалов, зав. кафедрой ТСН, профессор, д.т.н.

Погребенков В.М.

Верещагин Владимир Иванович, д.т.н. (05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов), профессор кафедры технологии силикатов и наноматериалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»  
634050, г. Томск, проспект Ленина, д. 30  
E-mail: [vver@tpu.ru](mailto:vver@tpu.ru)  
Конт. телефоны:  
Сл. (3822)563-169  
Моб. 8-983-235-65-90