

ОТЗЫВ

официального оппонента 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.

Актуальность темы диссертационной работы Яговцева Александра Владимировича определяется необходимостью повышения эксплуатационных характеристик погружаемых стаканов, использующихся в процессе непрерывной разливки стали. Одной из важнейших характеристик погружаемых стаканов является длительность их службы, которая напрямую влияет на издержки производства. Для обеспечения долговременной работы погружаемых стаканов в настоящее время используется цирконистографитовый композиционный материал, состоящий из диоксида циркония и графита, на основе которого выполняют так называемый «шлаковый пояс». Цирконистографитовый материал состоит из зерен диоксида циркония и чешуек графита скрепленных между собой коксовым остатком от фенолформальдегидной смолы. При разливке стали раскаленный цирконистографитовый материал контактирует воздухом, расплавленным шлаком и жидкой сталью с температурой приблизительно 1550°C. При взаимодействии цирконистографитового материала с воздухом происходит окисление коксового остатка и графита. При контакте огнеупора с расплавленным шлаком происходит растворение диоксида циркония, а при контакте со сталью графит растворяется в стали. Для защиты углерода от окисления кислородом воздуха в оксидноуглеродистые огнеупоры вводят антиокислительные добавки (антиоксиданты). В качестве антиоксидантов применяют металлы, карбиды, нитриды.

Вх. № 05-19/1-734
от 08.09.15г.

В рецензируемой работе исследовано влияние добавок карбидов бора и кремния к цирконистому оксидноуглеродистому материалу на его физико-химические свойства в качестве шлакового пояса погружаемых стаканов с целью повышения эксплуатационных характеристик и долговечности.

Диссертация состоит из введения на 7 стр., в состав которого входят 14 разделов: актуальность темы, степень разработанности темы, объект исследования, предмет исследования, цель работы, научная новизна работы, практическая ценность работы, методы исследования, на защиту выносятся, личный вклад автора, реализация результатов работы, апробация работы, сведения о количестве публикаций, данные о структуре и объеме диссертации. Основной материал размещен в 5 главах, из которых первая представляет собой литературный обзор, в котором проанализированы физико-химические свойства компонентов цирконистографитовых огнеупорных материалов – диоксида циркония, графита, фенолформальдегидной смолы, каменноугольного пека, технического углерода (сажи). Детально рассмотрены свойства различных антиоксидантов – веществ, способствующих замедлению процесса окисления углерода, образованию поверхностных защитных пленок и повышению прочности материала. В их числе – карбид кремния, нитриды бора, алюминия, циркония и кремния. Проанализированы технологические вопросы получения материалов на основе диоксида циркония и графита, а также их свойства по данным различных источников. Целый раздел посвящен анализу механизма разрушения цирконистографитового материала и пути повышения его устойчивости с целью выявления путей модификации для увеличения долговечности погружаемого стакана. В заключении данной главы сделано заключение о перспективах повышения эксплуатационных характеристик погружаемого стакана за счет модифицирования материала антиокислительными добавками – карбидами кремния и бора.

Во второй главе описаны методические особенности экспериментов – методики получения огнеупорных композиций, термического анализа, исследование микроструктуры и термостойкости, шлакоустойчивости и

механических свойств материалов, коэффициента линейного расширения, газообразивной стойкости. Исследования проведены с использованием современных приборов и установок физического и физико-химического эксперимента. С целью уменьшения количества опытов и получения максимальной информации о материале использован дробный факторный эксперимент.

Третья глава посвящена исследованию процессов окисления цирконистографитовых материалов на воздухе в зависимости от состава. Детально проанализированы термогравиметрические кривые окисления графита. Если в материале нет антиоксиданта, то на кривой убыли масс наблюдаются две ступени. Первая соответствует окислению коксового остатка от фенолформальдегидной смолы, а вторая - окислению графита. Введение карбида кремния немного замедляет процесс окисления. Карбид бора начинает окисляться при 600°C и это отражается на кривых изменения веса - наблюдается прирост массы. На основании экспериментов сделан вывод о необходимости модифицирования используемого графита веществом, который будет при высоких температурах способствовать закупорке и изоляции пор. Анализ процессов окисления образцов без антиоксидантов, а также с добавками карбида кремния SiC , карбида бора B_4C по отдельности и при совместном присутствии позволил диссертанту сделать заключение о целесообразности модифицирования цирконистографитового материала карбидом кремния при условии введения карбида бора до 3%. Такой материал обладает наивысшей стойкостью к окислению при высоких температурах. Эти выводы были подкреплены масс-спектрометрическим методом и рентгенографическими исследованиями. Обнаружен интересный факт: в образцах изначально содержащих карбид бора, после окисления отсутствует кубический диоксид циркония, что объясняется образованием при окислении оксида бора, который связывает оксид кальция, выполняющий роль стабилизатора кубической модификации диоксида циркония.

Таким образом, в данной главе установлен механизм воздействия допантов B_4C и SiC на повышение устойчивости материала к окислению на воздухе.

В четвертой главе изложены результаты анализа свойств модифицированного материала. Исследована микроструктура, сделана оценка прочности материала при изгибе, определены пористость и поровая структура, оценена шлакоустойчивость и стойкость к окислению на воздухе при высоких температурах и ряд других характеристик.

В частности, установлено, что карбид бора способствует повышению прочности материала, снижению пористости. Карбид бора снижает потери массы при коксовании. Отмечается совместное влияние двух карбидов на прочность материала. Результаты исследований позволили выработать рекомендации по оптимальному вещественному составу цирконистографитовых материалов применительно к различным условиям эксплуатации. Эти составы приведены в табл. 4.9.

Пятая глава посвящена опытно-промышленному испытанию выпущенной опытной партии погружаемых стаканов с шлаковым поясом из нового разработанного цирконистографитового материала. При сравнительных испытаниях с серийно производимыми изделиями стаканы из опытных партий показали себя лучше. Аналогичные результаты получены при сравнении с китайскими огнеупорами.

Показательно, что в работе проведено обстоятельное исследование изделий после их эксплуатации при высоких температурах. При изучении микрошлифов разработанного цирконистографитового материала присутствия в нем карбида циркония практически не обнаружено, в отличие от китайского изделия после эксплуатации. Это позволяет сделать вывод, что меньшая стойкость китайского огнеупора обусловлена присутствующим карбидом циркония. В разработанном материале образование карбида циркония, возможно, затруднено по причине допирования его карбидом кремния.

По результатам этих исследований предложено дальнейшее

совершенствование состава оксидно-углеродистых материалов – путем дополнительного модифицирования их добавками кремния, нитрида бора и боридами циркония, титана и хрома.

В заключении диссертации приведено обобщение основных результатов работы.

Все научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, базируются на экспериментально-теоретических положениях современного уровня и являются достоверными и обоснованными. Работа выполнена с привлечением широко распространенных и признанных методов, таких как рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ, металлографический анализ, масс-спектрометрия и др.

Научная новизна работы состоит в теоретико-экспериментальном обосновании нового состава цирконистографитового материала, обладающего повышенными физико-химическими свойствами, для шлакового пояса погружаемых стаканов.

Практическая ценность полученных в диссертации результатов заключается в отработке и опытно-промышленной партии погружаемых стаканов с улучшенным шлаковым поясом.

По диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. Подробное обоснование цели и задач работы целесообразно было бы сделать после литературного обзора и выводов по нему на стр. 48.
2. Какой химический процесс преимущественно определяет деструкцию цирконистого оксидноуглеродистого материала? Какова роль V_4C в улучшении свойств материала? Доказано ли его окисление?
3. Какова длительность эксплуатации модифицированного материала по сравнению с используемым в настоящее время?
4. Рис. 3.8 низкого качества: не все кривые пропечатаны.

Заключение

Диссертация В.А. Яговцева представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой изложены **новые научно-обоснованные**

технические и технологические решения задачи повышения эксплуатационной стойкости цирконистого углероднографитового материала для шлакового пояса погружаемых стаканов в процессе непрерывной разливки стали. Тема и содержание диссертации соответствуют специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Работа написана литературным языком, грамотно, стиль изложения доказательный. Диссертационная работа содержит достаточное количество исходных данных, имеет пояснения, рисунки, графики, выводы. Основные этапы работы, выводы и результаты представлены в автореферате. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. Диссертация соответствует критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842.

Автор диссертационной работы, Яговцев Александр Владимирович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Базуев Геннадий Васильевич,
доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник
лаборатории неорганического синтеза
Института химии твердого тела УрО РАН

04.09.2015г.

ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.
Тел. (343)3745219; e-mail: server@ihht.uran.ru

Подпись Г.В. Базуева
Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, т.ч.н.

Т.А. Денисова