

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



ЯГОВЦЕВ Александр Владимирович

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИРКОНИСТОГО
ОКСИДНОУГЛЕРОДИСТОГО ОГНЕУПОРНОГО МАТЕРИАЛА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО КАРБИДАМИ КРЕМНИЯ И БОРА,
ДЛЯ ШЛАКОВОГО ПОЯСА ПОГРУЖАЕМОГО СТАКАНА**

05.17.11 — Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор,
Обабков Николай Васильевич

Екатеринбург – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 5 |
| ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ РАЗРАБОТКИ ЦИРКОНИСТОГРАФИТОВЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ..... | 12 |
| 1.1. Термодинамический анализ процессов взаимодействия в системе ZrO_2-C | 13 |
| 1.2. Свойства исходных компонентов для цирконистографитовых материалов..... | 15 |
| 1.3. Технология получения цирконистографитовых материалов..... | 30 |
| 1.4. Свойства цирконистографитовых материалов..... | 31 |
| 1.5. Шлакообразующие смеси..... | 34 |
| 1.6. Механизм разрушения цирконистографитового материала..... | 34 |
| 1.7. Методы оценки шлакоустойчивости..... | 39 |
| 1.8. Пути повышения устойчивости огнеупоров..... | 40 |
| 1.9. Методы оценки термостойкости..... | 44 |
| 1.10. Пути повышения термостойкости огнеупоров..... | 47 |
| Выводы..... | 48 |
| ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ..... | 49 |
| 2.1. Подготовка составов цирконистографитовых материалов для исследований их свойств..... | 49 |
| 2.2. Получение заготовок и образцов для исследований из цирконистографитовых материалов..... | 50 |
| 2.3. Методы исследования свойств цирконистографитовых огнеупорных материалов..... | 53 |
| ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ЦИРКОНИСТОГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ВОЗДУХЕ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ..... | 60 |

| | |
|---|----|
| 3.1. Исследование кинетики окисления цирконистографитовых материалов..... | 61 |
| 3.2. Анализ процессов окисления графита, используемого для получения цирконистографитовых материалов..... | 63 |
| 3.3. Анализ процессов окисления графита с добавлением смолы..... | 69 |
| 3.4. Анализ процессов окисления цирконистографитовых образцов без антиоксидантов..... | 70 |
| 3.5. Анализ процессов окисления цирконистографитовых образцов с добавкой SiC..... | 71 |
| 3.6. Анализ процессов окисления цирконистографитовых образцов с добавкой B ₄ C..... | 72 |
| 3.7. Анализ процессов окисления цирконистографитовых образцов с добавками SiC и B ₄ C..... | 75 |
| 3.8. Определение энергии активации процесса окисления цирконистографитовых материалов..... | 77 |
| 3.9. Оценка величины тепловых эффектов реакции окисления цирконистографитовых материалов..... | 80 |
| 3.10. Исследования газовой фазы при окислении цирконистографитовых материалов..... | 82 |
| 3.11. Исследование фазового состава твердых продуктов окисления цирконистографитовых материалов..... | 83 |
| ГЛАВА 4. КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦИРКОНИСТОГРАФИТОВЫХ ОГНЕУПОРОВ..... | 88 |
| 4.1. Исследование микроструктуры полученных цирконистографитовых материалов..... | 88 |
| 4.2. Оценка предела прочности материалов при изгибе..... | 89 |
| 4.3. Кажущаяся плотность и открытая пористость материала..... | 91 |
| 4.4. Поровая структура материалов..... | 92 |

| | |
|---|------------|
| 4.5. Исследование шлакоустойчивости цирконистографитового огнеупорного материала..... | 94 |
| 4.6. Оценка стойкости цирконистографитовых материалов к окислению на воздухе при высоких температурах..... | 99 |
| 4.7. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР)..... | 101 |
| 4.8. Потери массы цирконистографитовых огнеупоров при бакелизации и коксовании..... | 102 |
| 4.9. Оценка термостойкости материалов..... | 104 |
| 4.10. Исследование эрозионной стойкости цирконистографитовых материалов..... | 106 |
| ГЛАВА 5. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЕ ИСПЫТАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГРУЖАЕМЫХ ПРЯМОТОЧНЫХ СТАКАНОВ ИЗ ЦИРКОНИСТОГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ..... | 113 |
| 5.1. Проведение опытно-промышленных испытаний..... | 114 |
| 5.2. Исследование материала после эксплуатации..... | 115 |
| Выводы..... | 123 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 124 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 127 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ..... | 140 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А. Акт выпуска опытной партии..... | 141 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Акт испытания..... | 142 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В. Заключение о производстве погружаемых стаканов..... | 145 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Одним из высокопроизводительных и высокотехнологичных процессов в черной металлургии является непрерывная разливка стали, позволяющий из жидкой стали получать заготовку квадратного, прямоугольного и даже круглого сечения. Составными элементами непрерывной разливки стали являются защитная труба (корундографитовая или кварцевая), промежуточный ковш, погружаемый стакан, кристаллизатор, зона вторичного охлаждения. Согласно «Стратегии развития черной металлургии России на 2014-2020 год и на перспективу до 2030», утвержденной Приказом Минпромторга России от 05.05.2014 №839, доля разливки стали на машинах непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) будет увеличиваться.

Погружаемый стакан необходим для транспортировки стали из промежуточного ковша в водоохлаждаемый кристаллизатор. Металл в кристаллизаторе защищен от окисления шлакообразующей смесью, которая состоит преимущественно из оксидов и имеет температуру плавления в интервале 1200-1400°C. Шлакообразующая смесь при попадании на жидкий металл плавится и покрывает его пленкой, которая защищает металл от окисления, участвует в теплопередаче между формирующейся корочкой металлического слитка и кристаллизатором, а также снижает трение между заготовкой и кристаллизатором. Для обеспечения вышеназванных свойств в шлакообразующую смесь вводят фториды и щелочи, которые ускоряют коррозию погружаемого стакана. С целью продления службы погружаемого стакана область контакта с шлакообразующей смесью выполняют из композиционного материала: диоксид циркония – графит. Для повышения эффективности процесса непрерывной разливки стали необходимо как можно реже производить замену погружаемых стаканов. Замена стакана приводит к временному замедлению вытягивания заготовки, что способствует

образованию на слитке области, которая подлежит выбраковке [1]. Совершенствование цирконистографитового материала позволит продлить время эксплуатации погружаемого стакана и тем самым снизить издержки при непрерывной разливке стали.

Степень разработанности темы

Первые публикации про цирконистографитовый материал принадлежат японским исследователям Masuo Sugie, Yoshinobu Tanada, Yukifumi Sakai [2].

Проблемам повышения шлакоустойчивости цирконистографитового материала посвящены труды авторов Д. Йошитсугу (Япония), Ли Хонгсиа (Китай). Йошитсугу основное внимание уделял соотношению диоксида циркония и графита, пористости цирконистографитового материала. Хонгсиа делала акцент на антиокислительных добавках. Она вводила в состав кремний, карбид кремния, карбид бора по отдельности.

Индийские авторы А. Сен и Б. Прасад применили одновременно два антиоксиданта карбид кремния и карбид бора в составе корундографитовой защитной трубы [3].

Один из путей повышения продления службы погружного стакана – это разработка менее агрессивных шлакообразующих смесей. Этому пути придерживаются Суворов С.А. и Вихров Е.А. [4]

Для всех углеродсодержащих огнеупоров (магнезиальнографитовых, корундографитовых) существует проблема сохранения углерода за счет введения антиокислительных добавок. Решению этой проблемы применительно к магнезиальнографитовым огнеупорам посвящены труды В.Г. Бамбурова [5], Г.Д. Семченко [6], И.Д. Кашеева

Объект исследования – модифицированный композиционный цирконистый оксидноуглеродистый огнеупорный материал, применяемый для изготовления погружаемых стаканов, используемых при непрерывной разливке стали.

Предмет исследования – состав цирконистографитовых материалов и его влияние на комплекс физико-химических свойств. Свойства разработанных новых цирконистографитовых огнеупорных материалов после эксплуатации. Определение оптимального состава и технологии получения.

Цель диссертационной работы: разработка модифицированного композиционного цирконистографитового материала с повышенными эксплуатационными характеристиками для погружаемых стаканов при непрерывной разливке стали.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Исследование влияния состава цирконистографитового материала на его физико-химические свойства.
2. Исследование влияния антиокислительных добавок на устойчивость к высокотемпературному окислению на воздухе.
3. Исследование взаимодействия материала с шлакообразующей смесью.
4. Проведение термического анализа различных составов цирконистографитового материала.
5. Разработка состава цирконистографитового материала с повышенными эксплуатационными свойствами.
6. Производство и испытание опытной партии погружаемых стаканов.
7. Исследование материала после эксплуатации при непрерывной разливке стали.

Научная новизна

1. Впервые предложено для повышения эксплуатационных характеристик оксидноуглеродистых огнеупорных материалов, используемых в качестве шлаковых поясов погружаемых стаканов, на основе композиции диоксид циркония – графит, модифицировать их карбидами бора и кремния.

2. Показано, что при окислении на воздухе цирконистографитовых материалов, модифицированных SiC и B₄C, в интервале температур 600-1000°С карбид бора замедляет этот процесс ввиду образования расплавленного B₂O₃. Карбид кремния не оказывает влияния на процесс окисления до 1200°С. При температурах выше 1200°С карбид кремния оказывает защитное действие в следствии 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.

3. Установлено, что при введении добавок смеси карбидов SiC и B₄C значение энергии активации процесса окисления резко увеличивается и достигает 700 кДж/моль, в тоже время эта величина без добавок SiC и B₄C составляет 95 кДж/моль.

4. Показано, что совместное введение антиоксидантов карбида кремния и карбида бора способствует повышению прочности, термической стойкости и газоабразивной стойкости огнеупоров, хотя при этом наблюдается некоторое снижение устойчивости их к оксиднофторидному расплаву шлакообразующей смеси.

5. Впервые установлено, что введение в цирконистый оксидноуглеродистый материал диоксида циркония частично стабилизированного оксидом кальция фракции 0,1-0,5 мм способствует повышению термостойкости. В то же время увеличение содержания диоксида циркония фракции менее 45 мкм в огнеупорах ведет к повышению их механической прочности.

6. Показано, что образование ZrC в цирконистом оксидноуглеродистом огнеупоре в процессе эксплуатации ведет к его ускоренному износу, а модифицирование материала карбидами бора и кремния способствует тому, что в нем не происходит образование карбида циркония, что делает его более долговечным.

Практическая ценность работы

На основании проведенных исследований разработаны состав и технология изготовления погружаемых стаканов с цирконистографитовой вставкой. В соответствии с разработанными рекомендациями изготовлена и испытана опытная партия погружаемых стаканов в условиях непрерывной разливки стали различных марок на ОАО «ЕВРАЗ-НТМК». Проведены исследования стаканов после эксплуатации. Показано, что разработанный цирконистый оксидноуглеродистый материал обладает лучшими эксплуатационными характеристиками по сравнению с серийно производимым на ОАО «ДИНУР», а также аналогичными материалами зарубежного производства.

Методы исследования

Для исследования влияния состава цирконистого оксидноуглеродистого огнеупора на его свойства использовали современные методы физико-химического анализа: рентгено-структурный, дифференциально-термический, ртутную порометрию, дилатометрию. Для минимизации эксперимента проводилось математическое планирование эксперимента. Реализован дробный факторный эксперимент 2^{5-1} . В качестве функций отклика выбраны следующие характеристики: предел прочности при изгибе, кажущаяся плотность, открытая пористость, поровая структура, глубина окисления, глубина взаимодействия со шлаком, температурный коэффициент линейного расширения. Проведен термический анализ цирконистографитовых материалов.

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 испытания опытно-промышленной партии погружаемых стаканов с шлаковым поясом из цирконистого оксидноуглеродистого материала и их последующих исследований.

Личный вклад автора состоит:

- в организации и проведении исследований по разработке цирконистого оксидноуглеродистого материала, модифицированного карбидами кремния и бора;

- в организации и проведении опытных работ по внедрению цирконистого оксидноуглеродистого огнеупора и технологии производства из него погружаемых стаканов на ОАО «ДИНУР»;

- в проведении испытаний погружаемых стаканов в условиях конвертерного цеха ОАО «ЕВРАЗ-НТМК»;

- в обработке и обобщении результатов исследований и написании статей и диссертации.

Реализация результатов работы

На основании положительных результатов испытания опытной партии увеличена доля производства погружаемых стаканов с улучшенным шлаковым поясом.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на:

- XXI Молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии (Екатеринбург, 2011);

- I Международной научно-практической конференции «Теория и практика внедрения новых технологий и материалов в производстве и строительстве» (Москва, 2012);
- I Научно-технической конференции «Химия в федеральных университетах» (Екатеринбург, 2013);
- V Международной научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» (Тамбов, 2013);
- Международной молодежной научной конференции, посвященной 65-летию основания Физико-технологического института (Екатеринбург, 2014)

Публикации

Основные положения диссертации опубликованы в 12 статьях, из них 6 размещены в изданиях, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения по работе, списка литературы из 121 наименования и трех приложений. Работа изложена на 145 страницах, содержит 45 рисунков, 31 таблицу.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ РАЗРАБОТКИ ЦИРКОНИСТОГРАФИТОВЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В современной черной металлургии одним из высокоэффективных методов является непрерывная разливка стали. Для обеспечения бесперебойной работы этого процесса требуются огнеупоры, обладающие повышенной механической прочностью, термостойкостью, коррозионной и эрозионной стойкостью. Одним из наиболее ответственных узлов футеровки являются погружаемые стаканы, через них металл из промежуточного ковша подается в кристаллизатор. В кристаллизаторе жидкий металл, защищен сверху от окисления агрессивным шлаком, который образуется вследствие плавления шлакообразующей смеси (ШОС), периодически подаваемой в кристаллизатор.

Первоначально при непрерывной разливке применялись погружаемые стаканы из непрозрачного кварцевого стекла. Впоследствии их стали заменять корундографитовыми на глинистой связке. Корундографитовые огнеупоры представляют собой композиционные материалы, основными компонентами которых являются корунд и графит [7].

Более высокой стойкостью к шлаку обладает цирконистографитовый материал по сравнению с корундографитовым [2]. Из цирконистографитового материала выполняют так называемый «шлаковый пояс» погружаемого стакана [8]. С целью улучшения служебных характеристик и определения оптимального состава цирконистографитового материала необходимо комплексное изучение его свойств.

При непрерывной разливке стали наиболее важной характеристикой является длительность службы погружаемого стакана. При замене погружаемого стакана на отливаемой заготовке образуется область, которая подлежит выбраковке [1].

В России в 2005 году два предприятия приобрели европейскую технологию производства корундографитовых изделий: ОАО «БКО» и ОАО «ДИНУР». Для формования изделий, как правило, используют способ изостатического прессования. В качестве связующего вместо глинистой и пекоэтилсиликатной связки применяется фенолформальдегидная смола, что значительно улучшает характеристики производимых изделий и приближает их к зарубежным аналогам.

В первые секунды подачи металла в погружаемый стакан корундографитовый и цирконистографитовый материал стакана испытывает значительный термический удар, приводящий в ряде случаев к образованию трещин и его разрушению. Для снижения термического воздействия расплавленного металла часто применяют предварительный нагрев стакана. Погружаемые стаканы перед применением разогревают в печи в течение 1 часа до 1000-1200°C и только после этого их устанавливают в кристаллизатор и подают расплавленный металл с температурой 1540-1560°C через внутренний канал стакана [9].

В настоящее время имеются разработки материалов погружаемых стаканов, которые не требуют предварительного нагрева. Такие стаканы обладают высокой термостойкостью и выдерживают так называемый «холодный старт», но обладают невысокой коррозионной стойкостью. Гарантированное время работы таких стаканов 1 час, что достаточно для разогрева обычного стакана [10].

1.1. Термодинамический анализ процессов взаимодействия в системе ZrO_2-C

Основные компоненты цирконистографитового материала – это диоксид циркония и графит. Реакции, которые могут протекать в системе ZrO_2-C : восстановление диоксида до металлического циркония, образование карбида циркония.



Восстановление оксида твердым углеродом происходит через газовую фазу с участием монооксида углерода [11].

В соответствии с правилом фаз число компонентов 4 (ZrO_2 , C, Zr, CO_2), число фаз 4 (ZrO_2 , C, Zr, газообразный CO_2), число независимых реакций 1.

$$C = (K-1) + 2 - \Phi = 3 + 2 - 4 = 1$$

Одна степень свободы – это давление CO (монооксида углерода). Поэтому при фиксированном давлении температура, при которой реакция находится в равновесии, имеет строго определенное значение.

Реакция (1) является суммой реакций (2) и (3)



В системе углерод – кислород при температуре эксплуатации 1550°C в газовой фазе находится преимущественно CO.

Температура начала восстановления оксида (Т) при давлении $p(\text{CO}) = 100$ кПа определяли следующим образом [11]:

$$\text{для реакции } \text{Zr} + \text{O}_2 = \text{ZrO}_2 \quad \Delta G^0 = M1 + N1 \cdot T = -1092754 + 183,80 \cdot T \text{ (кДж/моль)}$$

$$\text{для реакции } 2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO} \quad \Delta G^0 = M2 + N2 \cdot T = -221120 - 179,75 \cdot T \text{ (кДж/моль)}$$

$$T = (M2 - M1) / (N1 - N2) = (1092754 - 221120) / (183,80 + 179,75) = 2398 \text{ К.}$$

С понижением общего давления в системе равновесие реакции (1) будет сдвигаться вправо. С уменьшением давления монооксида углерода температура начала восстановления будет снижаться.

По данным авторов [12], температура начала взаимодействия в смеси порошков диоксида циркония и углерода составляет 1400°C .

Образование карбида циркония



Расчет по методу Темкина и Шварцмана показывает, что изменение изобарно-изотермического потенциала реакции образования карбида циркония при 1900K становится ниже нуля [13], а это ниже температуры

начала реакции восстановления оксида до металлического циркония. Этот факт позволят предположить, что в процессе эксплуатации погружных стаканов из цирконистографитового материала наиболее вероятной будет реакция образования карбида циркония.

В системе Zr-C-N-O при температуре до 1520°C устойчив оксид циркония, в интервале от 1520°C до 1690°C нитрид циркония, и выше 1690°C карбид циркония [14]. Нитрид циркония начинает окисляться при 600°C, и наиболее активно процесс окисления идет при 800°C.

По данным авторов [15], при температуре 1560°C реакция (4) протекает в прямом направлении при давлении монооксида углерода менее 35 кПа.

При температурах 1500-1700°C и давлении 20-133 кПа образуется оксикарбид состава $ZrC_{0,71}O_{0,08}$ с периодом решетки 0,4665 нм. Отмечена стойкость ZrC против действия расплавленных металлов [16].

1.2. Свойства исходных компонентов для цирконистографитовых материалов

1.2.1. Диоксид циркония

Диоксид циркония известен как огнеупорный оксид, имеющий несколько полиморфных превращений [17, 18]. Для снижения объемных эффектов в диоксид циркония вводят стабилизаторы. Широко распространенные стабилизаторы – это оксиды кальция, магния и иттрия. Стабилизацию диоксида циркония осуществляют различными методами: высокотемпературный обжиг брикетов из смеси оксидов (спекание) при 1700°C, плавление и совместное химическое осаждение [19]. Самый плотный продукт образуется при стабилизации плавлением. По данным различных источников температура плавления диоксида циркония составляет 2600-2750°C [18]. Диоксид циркония – химически стойкое соединение, он не взаимодействует с кислотами и щелочами при комнатной температуре.

По классификации Перепелицына В.А., диоксид циркония по энергоплотности находится на четвертом месте, после графита, карбида кремния и цирконата кальция. Значение энергоплотности для графита 131,6 кДж/см³ [20].

Диоксид циркония – это главный компонент цирконистографитового материала. В основном применяют плавленный материал, частично стабилизированный оксидом кальция. Известна также комплексная стабилизация смесью оксидов кальция и иттрия [21]. В литературе также приводятся данные по стабилизации диоксида циркония диоксидом церия [22]. Основанием для применения диоксида церия в качестве стабилизатора послужило то, что при использовании стабилизатора оксида кальция и в качестве антиоксиданта кремния в процессе службы огнеупора, кремний окислялся и взаимодействовал с оксидом кальция, тем самым дестабилизировал диоксид циркония [22].

Твердые растворы диоксида циркония с оксидами кальция и иттрия более стабильны по сравнению с оксидом магния [23]. Примеси диоксида титана и кремния могут связывать стабилизатор и ускорять процесс дестабилизации [17].

При применении диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, повышается устойчивость к шлаку [24, 25].

Плавленный диоксид циркония получают плавлением циркона с восстановителем и добавлением оксида-стабилизатора. Диоксид кремния, выделившийся при разложении циркона, восстанавливается до SiO и улетучивается [18]. Типичный химический состав диоксида циркония, применяемого для производства цирконистографитовых огнеупорных материалов, приведен в таблице 1.1

Известны работы [10, 21], где в цирконистографитовый материал вводят чистый диоксид циркония (бадделеит) до 40% мас. в виде тонкой фракции для повышения термостойкости и шлакоустойчивости огнеупора.

Таблица 1.1 – Химический состав диоксида циркония [26]

| Наименование показателя | Норматив |
|---|----------|
| Массовая доля ZrO_2+HfO_2 , %, не менее | 94 |
| Массовая доля CaO, %, в пределах | 3,7..4,5 |
| Массовая доля Al_2O_3 , %, не более | 0,4 |
| Массовая доля SiO_2 , %, не более | 0,4 |
| Массовая доля TiO_2 , %, не более | 0,3 |
| Массовая доля Fe_2O_3 , %, не более | 0,15 |
| Массовая доля MgO, %, не более | 0,1 |
| Массовая доля влаги, %, не более | 0,25 |
| Содержание кубической фазы, %, в пределах | 68..85 |

В работе [21] исследовали влияние зернового состава на свойства цирконистографитового огнеупора. Повышенное количество тонкозернистого материала оказывает негативный эффект на шлакоустойчивость из-за высокой удельной поверхности и реакционной способности. Авторами [27] также сообщается о влиянии зернового состава на термостойкость и шлаковую устойчивость огнеупоров. Снижение количества крупных зерен и тонких при повышении содержания средних ведет к увеличению термостойкости из-за снижения модуля упругости. Как отмечается в данной работе, коррозионная стойкость материалов повышается при снижении количества крупной фракции ZrO_2 , хотя по данным других авторов [28], наличие крупных зерен способствует повышению устойчивости материала к шлаку.

В работе [29] описана попытка создать плотный цирконистографитовый огнеупор с минимальной пористостью путем введения мелкой фракции, используя уравнение Андреасена. Получившийся огнеупор обладал пониженной коррозионной стойкостью.

1.2.2. Графит

Графит – природный материал, который широко используется при производстве оксидуглеродистых огнеупоров, таких как

периклазографитовых, корундографитовых. Введение графита в огнеупор позволяет повысить теплопроводность, тем самым повысить термостойкость по сравнению с просто оксидным огнеупором. С увеличением доли графита уменьшается термическое расширение материала, что также положительно влияет на термостойкость огнеупора [30].

Кроме природного чешуйчатого графита в оксидоуглеродистых огнеупорах перспективным является применение графита из графитсодержащих металлургических отходов [31]. Данный графит имеет невысокую зольность 1,3% и количество фракции крупнее 0,2 мм 20-25%.

Графит – слоистый материал, расстояние между слоями составляет 0,335 нм [12]. Связь между слоями относится к типу Ван-дер-Ваальсовых и составляет примерно 16,7 кДж/(г*атом). Прочность графита невелика и составляет, МПа : при сжатии 98/471; при изгибе 98/11 и растяжении 4,7/103 (числитель – измеренная параллельно оси С, знаменатель – перпендикулярно). Модуль Юнга графита также низкий и его максимальное значение составляет 10,8 ГПа. Предел прочности при сжатии поликристаллического графита с повышением температуры испытания увеличивается с 9,7 при комнатной температуре до 23,2 МПа при 1600°С. С повышением температуры теплопроводность графита и графитовых материалов уменьшается, а теплопроводность неграфитированных углеродистых материалов повышается [32].

Благодаря высокой энергии связи графит остается в твердом состоянии даже при очень высоких температурах.

Графит начинает окисляться при 460-500°С [33]. Чешуйчатый графит интенсивно начинает окисляться при температуре 720°С, что выше, чем для поликристаллического и искусственного графита. Графит менее реакционноспособный по сравнению с остальными углеродистыми материалами [34]. На окисление графита сильное действие оказывают примеси: щелочные металлы, щелочноземельные, переходные металлы,

такие как железо и их оксиды [34]. Фосфаты и бораты замедляют окисление графита [30]. Углеродистые материалы растворяются или реагируют с расплавленными металлами с образованием карбидов.

В работе [35] приводится график, из которого более понятной становится роль графита в оксидоуглеродистых огнеупорах, на примере периклазоуглеродистого. С повышением в материале содержания графита снижается модуль Юнга (Рисунок 1.1), повышается теплопроводность при 1000°C с 4 до 10 Вт/(м*К) (Рисунок 1.2), уменьшается глубина проникновения шлака (Рисунок 1.3)

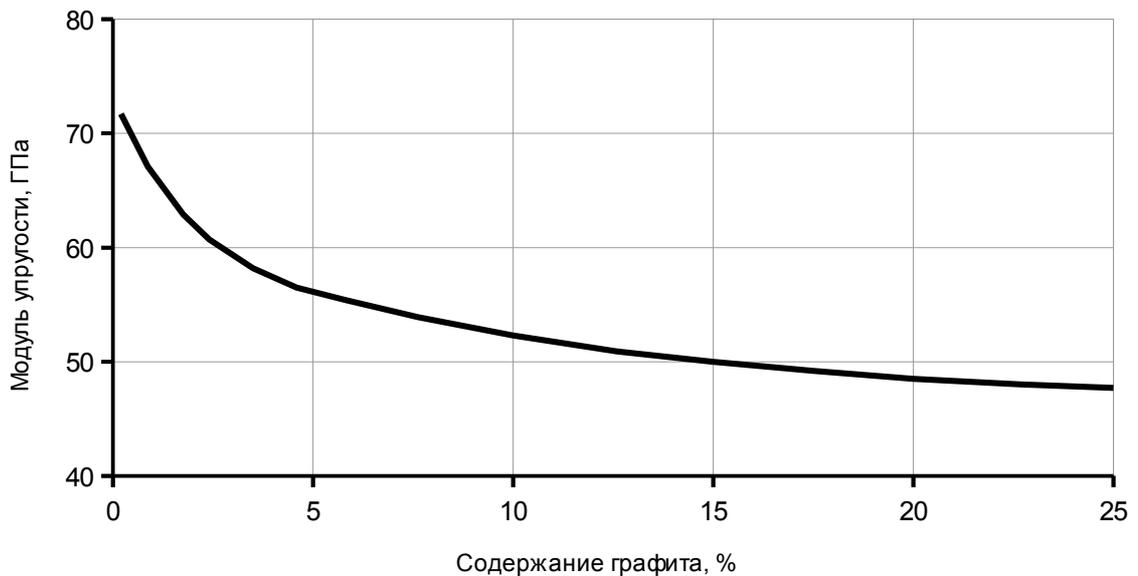


Рисунок 1.1 – Влияние концентрации графита на модуль упругости оксидоуглеродистых материалов

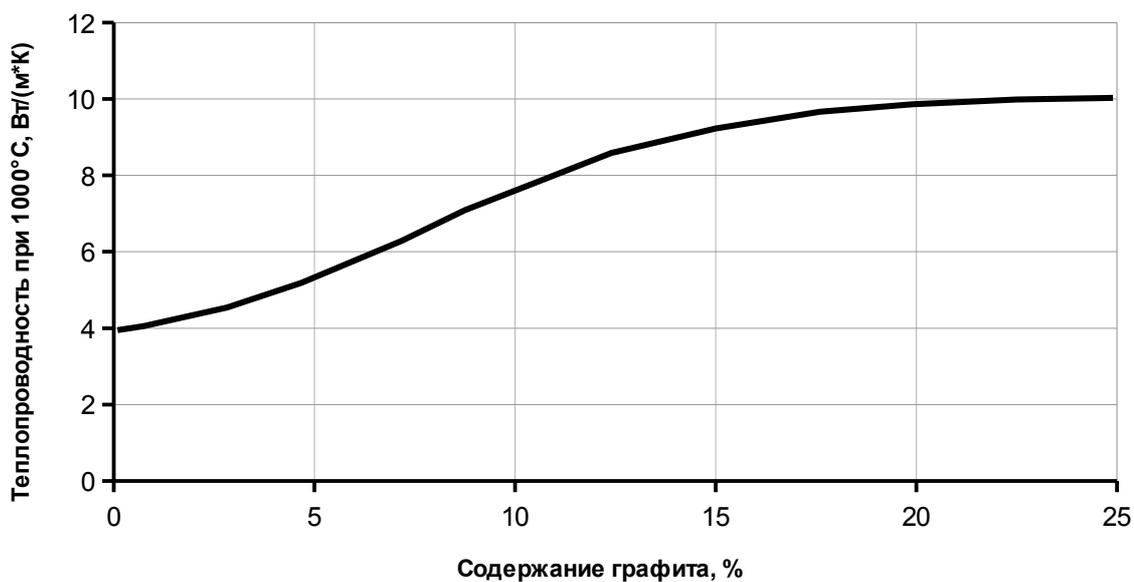


Рисунок 1.2 – Влияние концентрации графита на теплопроводность оксидноуглеродистых материалов

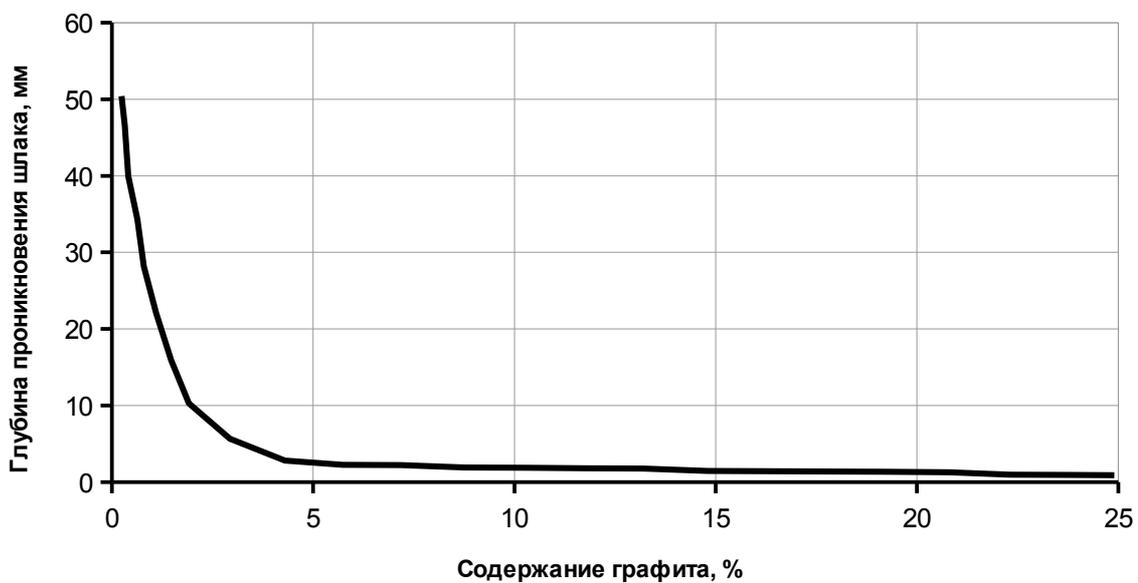


Рисунок 1.3 – Влияние концентрации графита на глубину проникновения шлака в оксидноуглеродистый огнеупор

При производстве цирконистографитового материала используется крупночешуйчатый графит с размером пластинок 200-500 мкм, содержание углерода в графите находится в пределах 85-99 % [36].

Количество графита влияет на механическую прочность оксидоуглеродистого огнеупора [37], большое количество графита уменьшает прочность, возможно, из-за противодействия спеканию оксидных компонентов. Также в источнике [37] сообщается, что применение мелкозернистого графита приводит к повышению прочности корундографитового материала. Авторы [38] установили, что применение менее чистого графита (содержание углерода 90 %) сильнее влияет на разрушение твердых растворов диоксида циркония (дестабилизацию) в цирконистографитовом материале.

В работе [39] описаны исследования зол природных графитов с содержанием углерода 94 и 98 % масс. Химический состав золы графитов близок к химическому составу полукислой глины. Содержание железа в золе находится в пределах 15-19 % масс. Дифференциальным термическим методом анализа определены температуры начала плавления зол 1130-1150°C. Полное расплавление зол наблюдается при 1340°C.

Графит адсорбирует щелочные металлы [34], образуя слоистые соединения, тем самым защищая оксиды, у которых малая сопротивляемость к щелочным металлам.

Уменьшение содержания графита с 15 до 10 % способствует снижению эрозии цирконистографитового материала со 100 до 79 %, а применение смеси природного и специального графита снижает индекс эрозии до 58 % [40].

В статье [41] описано использование тонкочешуйчатого графита. Если у обычного чешуйчатого графита толщина чешуйки составляет 25-36 мкм, то у тонкого 9-10 мкм. В результате при применении тонкого графита для обеспечения того же уровня термостойкости необходимо его меньшее

количество. В статье [34] также сообщается о предпочтительном использовании для огнеупоров тонкодисперсного графита.

Помимо повышения теплопроводности оксидоуглеродистых огнеупоров чешуйчатый графит способствует также увеличению плотности при прессовании, так как он играет роль твердой смазки между зернами оксидного наполнителя [42, 43].

В статье [44] определили влияние зернового состава наполнителя (корунда) на свойства безуглеродистого огнеупора и с содержанием графита до 20 % масс. В огнеупорах с графитом средний диаметр пор ниже, чем в безуглеродистом огнеупоре. В образцах с графитом средний диаметр пор почти не зависит от зернового состава оксидного наполнителя и составляет 0,3-0,8 мкм, в то время как для безуглеродистого огнеупора изменения среднего диаметра пор от 2 до 6 мкм.

В оксидоуглеродистом огнеупоре применили графит разных фракций. При одинаковом содержании графита применение трех фракций графита повышает термостойкость огнеупора и уменьшает ТКЛР материала [45].

1.2.3. Фенолформальдегидная смола

Фенолформальдегидные смолы (ФФС) широко используются при производстве оксидоуглеродистых огнеупоров. После термообработки ФФС превращается в коксовый остаток с аморфной неграфитизируемой структурой. Также коксовый остаток от фенолформальдегидной смолы называют стеклоуглеродом [120]. Количество и качество коксового остатка зависит от свойств смолы. Преимущество фенольной смолы: образовывать углеродную связку, в ФФС отсутствует бензапирен по сравнению с традиционными каменноугольными пеками и смолами, ФФС совместима со многими огнеупорными материалами, благодаря хорошей адгезии к графиту и оксидам.

Фенольную смолу используют там, где можно наиболее эффективно реализовать ее положительные свойства – главным образом в углеродсодержащих изделиях ($MgO-C$, Al_2O_3-C) в пластичных и набивных массах [46]. Фенольная смола имеет высокое содержание углерода и вполне подходит для образования углеродистой связи. Фенольная смола имеет ряд положительных свойств, но с ней связаны и некоторые сложности: карбидная структура (турбостатная), получаемая при карбонизации фенола, содержит труднографитизируемый углерод и является хрупкой, не обладающей достаточной стойкостью к растрескиванию и окислению. Этот недостаток влияет на стойкость огнеупора. Для устранения недостатка предпринимают попытки применения смолы совместно с каменноугольным пеком, который образует легкографитизируемую структуру, и получения эластичной углеродной связи за счет создания внутри карбидной структуры тонких мозаичных структур [46, 47].

По сравнению с обычным коксовым остатком (стеклоуглеродом) от фенолформальдегидной смолы графитизированный остаток улучшает стойкость к окислению, механические свойства при повышенной температуре, а при обычной температуре улучшений практически не наблюдается [48]. Графитизированный коксовый остаток согласно [49] можно получить при добавлении в огнеупор вместе со смолой металлоценов (ферроценов), бензоатов, нафтенатов d-элементов (медь, хром, никель, железо). Более упорядоченный графит более стоек к окислению [33]. Графитизации углерода способствуют железо, марганец, хром [34]

При производстве огнеупоров изостатическим прессованием применяют водную резольную смолу со следующими характеристиками [50]:

| | |
|---|----------------|
| Сухой остаток (Non-Volatile, ISO 8618) | 77,5±1,5% |
| Свободный фенол (Free Phenol, ISO 8974) | макс 4,9% |
| Вязкость при 20°C (ISO 12058) | 2600±200 мПа·с |

Распространен метод применения в качестве связки порошковой фенолформальдегидной смолы с гексаметиленetetрамином (уротропином) и фурфуролом. Из-за токсичности фурфурола эти связки заменяют более экологичными.

1.2.4. Пек (каменноугольный)

Каменноугольный пек широко применялся при производстве углеродистых огнеупоров. С развитием производства фенолформальдегидных смол пек стал вытесняться из огнеупорной промышленности. Основным недостатком каменноугольного пека – это наличие в его составе канцерогенных веществ (бензапирен) [30]. У каменноугольного пека по сравнению со смолами имеется преимущество – это образование при коксовании графитизируемого остатка, который является более пластичным и устойчивым к окислению по сравнению с остатком от фенолформальдегидной смолы. Фирмой «Рутгерс» (Германия) разработан и производится каменноугольный пек без бензапирена в виде растворов и гранул.

Авторы [51] провели термический анализ композиции фенольной смолы-пек. Добавка пека в фенольную смолу уменьшает интенсивность газовыделения при термообработке, что может использоваться для уменьшения пор в углеродистых огнеупорах. Пек характеризуется высоким выходом коксового остатка при карбонизации и упорядоченной кристаллической структурой кокса, в отличие от СФП (смола фенольная порошкообразная), конечным твердым продуктом термообработки которого является дисперсно-коллоидальный углерод. Введение пека в состав углеродистых огнеупоров изменяет поведение СФП при карбонизации и химическом взаимодействии с огнеупорным наполнителем.

В работе [47] исследовали влияние количества смол резольной и новолачной, а также пеков низкотемпературного и высокотемпературного на

предел прочности при изгибе при 1400°C и модуль упругости корундографитового материала. Термостойкость оценивали по отношению предела прочности при изгибе к модулю упругости. В результате обнаружено, что с увеличением количества жидкой резольной смолы и уменьшением новолачной термостойкость материала падает. Оптимальное отношение смол резольная/новолачная=2, что обеспечивает максимальную термостойкость. С увеличением количества высокотемпературного пека термостойкость повышается, что можно объяснить появлением упорядоченного графитоподобного углерода.

Для получения плотного коксового остатка необходима смесь фенолформальдегидной смолы с пеком в массовом соотношении 20/80 [52].

1.2.5. Сажа (технический углерод)

Сажа образуется при неполном сгорании или термическом разложении углеродсодержащих материалов. Сажа классифицируется по методам ее производства, которые определяют свойства получаемого продукта. Сажу иногда называют «коллоидным углеродом»

В статье [53] описано: в периклазоуглеродистый огнеупор вводят газовую сажу и гибридную графитированную сажу (hybrid graphite carbon). Небольшая добавка этих материалов позволяет повысить термостойкость и другие свойства огнеупора.

С увеличением содержания сажи в периклазоуглеродистом огнеупоре снижается модуль упругости, пористость при этом не изменяется [54]. Мелкие частицы сажи препятствуют спеканию периклаза, вследствие этого снижается модуль упругости, что приводит к повышению термостойкости огнеупора.

Для композиций, в состав которых входит сажа, теплопроводность понижается [32].

1.2.6. Антиоксиданты

Антиоксидант – важный компонент углеродсодержащих огнеупоров. Основное назначение антиоксидантов – это вступить в реакцию с окислителем раньше углерода.

В статье [55] описаны материалы, которые могут использоваться в качестве антиоксидантов в углеродсодержащих огнеупорах (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Антиоксиданты для оксидноуглеродистых огнеупоров

| Металл | Сплав | Карбид | Комплексный карбид | Окси-карбид | Нитрид | Окси-нитрид | Борид |
|--------|-------|--------------------------------|---|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Al | AlSi | Al ₄ C ₃ | Al ₄ SiC ₄ Al ₈ B ₄ C Al ₄ ZrC ₄ | Al ₄ O ₄ C | AlN | AlON | ZrB ₂ |
| Si | AlMg | SiC | | Al ₂ OC | Si ₃ N ₄ | SiAlON | Ca ₅ B ₂ |
| Zr | | ZrC | | | ZrN | Si ₂ ON ₂ | |
| Ca | | CaC ₂ | | | CaN | | |
| B | | B ₄ C | | | BN | | |

Некоторые из перечисленных в таблице добавок - дорогостоящие (диборид циркония), некоторые реагируют с парами воды (карбиды кальция, алюминия и нитрид алюминия). Самые широкоприменяемые антиоксиданты для углеродсодержащих огнеупоров – это карбид кремния и алюминий металлический. Антиоксиданты под действием монооксида углерода окисляются до оксида. По устойчивости к монооксиду углерода антиоксиданты можно составить в ряд SiC, B₄C, ZrC, Si, Al₄C₃, Al, Zr, Mg.

Антиоксиданты способствуют образованию поверхностных защитных слоев (пленок), кристаллизации углерода второго поколения, снижению пористости, повышению прочности. Уровень этих эффектов зависит от количества и размера зерна. Участок, где образовался оксид (Al, Si, Zr) из соответствующих карбидов или нитридов, отличается по микроструктуре от исходного огнеупора.

В качестве антиоксидантов для цирконистографитового материала используют [24] нитрид бора, карбид бора и алюминий.

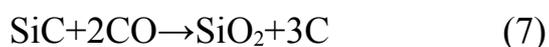
Карбид кремния используется в графитсодержащих огнеупорах как антиоксидант. Во многих источниках сообщается о положительном влиянии

карбида кремния на корундографитовый материал. Карбид кремния [56] отличается высокой теплопроводностью, стойкостью к смачиванию шлаком и жидкой сталью, слабой склонностью к науглероживанию стали по сравнению с чистым углеродом. SiC пригоден в качестве заменителя углерода.

Поведение карбида кремния в углеродсодержащих огнеупорах можно описать следующими реакциями [57]:



И суммарная реакция



Эти реакции протекают в прямом направлении до температуры 1525°C, а далее в реакции (6) наступает равновесие. Этапы взаимодействия: монооксид углерода образуется при окислении углерода, монооксид углерода окисляет карбид кремния, образующийся монооксид кремния диффундирует по порам взаимодействует с монооксидом углерода с образованием диоксида кремния, который при отложении уменьшает размер поры. Уменьшение пор приводит к снижению окисления. При протекании реакции (7) объем твердой фазы увеличивается в 3,7 раза [30].

Основное назначение карбидов – это восстановление монооксида углерода до углерода. При окислении карбида монооксидом углерода образуется больше углерода, чем при окислении металла [55]. Поведение других карбидов аналогично поведению карбида кремния, разница только в парциальном давлении паров.

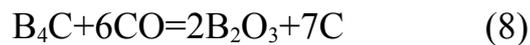
В работе [37] сообщается, что добавка карбида кремния в корундографитовом огнеупоре в количестве 3-5 % масс. приводит к увеличению прочности после термообработки в восстановительной среде, что объясняется окислением карбида кремния до SiO₂. Увеличение дисперсности карбида кремния приводит к еще большему упрочнению

корундографитового материала. Добавка SiC в корундографитовый материал [58] улучшает термическую и коррозионную стойкость.

Карбид кремния вводится в шихту для придания корундографитовым изделиям повышенной стойкости и абразивоустойчивости. При окислении на воздухе SiC на его поверхности образуется защитная пленка SiO₂, которая препятствует дальнейшему окислению [30].

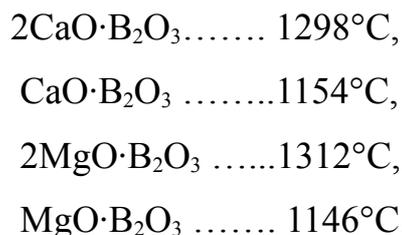
Введение карбида кремния в цирконистографитовый материал, также как и в корундографитовый, приводит к повышению прочности, уменьшению пористости [59].

Карбид бора используется в углеродсодержащих огнеупорах в качестве антиоксиданта. Так же как и карбид кремния, карбид бора окисляется монооксидом углерода с образованием оксида бора и углерода:



Окисление карбида бора на воздухе начинается при температуре около 500°C и становится заметным при 800-1000°C [60].

При окислении карбида бора образуется B₂O₃, температура плавления которого составляет 450°C, Температуры плавления боратов невысоки:



В [61] сообщается о сильном взаимодействии карбида бора с жидким железом в среде гелия при температуре 1780°C. В этих же условиях краевой угол смачивания карбида бора никелем и кобальтом составляет более 90°.

Дисперсный карбид бора снижает открытую пористость периклазоуглеродистых огнеупоров [62]. В качестве связки использовали фенольную смолу. Образцы термообработывали при 1500°C в течение 3 часов. Предел прочности при изгибе повышается даже при введении 0,1 % масс. карбида бора. На модуль упругости введение карбида бора влияет

незначительно. Из-за присутствия карбида бора содержание остаточного углерода повышается. Считается [62], что здесь проявляется влияние кристаллизации углерода из связки и результат растворения B_4C . Тот факт, что содержание остаточного углерода выше в материале с тонкодисперсным карбидом, относят на счет его большей удельной поверхности и более активного образования углерода. Предполагают, что карбид бора, воздействуя на связку, приводит к изменению свойств огнеупорного изделия после термообработки, а именно, при карбонизации связки карбид бора влияет на процесс кристаллизации, упрочняя углеродную связь. Снижение пористости связано с повышением содержания остаточного углерода в результате кристаллизации. Коррозионная стойкость повышается при добавке карбида в малом количестве.

Добавка карбида бора в периклазоуглеродистый огнеупор в количестве 0,25 % фракции менее 45 мкм повышает предел прочности при изгибе при повышенной температуре, также отмечены антиокислительные свойства [63].

Источником карбида бора в оксидоуглеродистых огнеупорах может служить диборид циркония, так как он окисляется монооксидом углерода до оксида циркония, карбида бора и углерода [64]:



Коррозионная стойкость цирконистографитового материала при добавке карбида бора зависит от состава шлаковой смеси. Для цирконистографитового материала с повышенными коррозионными характеристиками не должны применяться антиоксиданты. Добавка карбида бора в количестве 2 мас.% снижает открытую пористость с 14,6 до 11,9%. Повышает предел прочности при изгибе с 6,1 до 7,2 МПа при комнатной температуре, а при 1400°C с 5,1 до 8,5 МПа [59].

Нитриды. Применение нитридов в качестве антиоксидантов интересно тем, что при разложении нитридов в порах образуется газообразный азот,

который создает давление и препятствует проникновению шлака. Нитриды характеризуются инертностью к металлам и шлакам.

В цирконистографитовом материале в качестве антиоксиданта применили нитрид бора, что снизило износ образца при испытании на шлакоустойчивость с 2,27 до 0,99 мм/час [24]. Предел прочности при изгибе повышается с 9,7 до 11,3 МПа.

Добавка оксинитрида алюминия [65] в корундографитовый огнеупор повышает стойкость против стали с высоким содержанием кислорода.

В статье [14] описано использование нитридов циркония и кремния в качестве антиоксидантов для корундографитового огнеупора. Добавки нитрида кремния и нитрида циркония вводили в количестве 2 и 4 %. Образцы обрабатывали в коксовой засыпке 3 часа при 1000°C. Предел прочности при изгибе повышается в обоих случаях.

Добавка нитрида бора эффективно замедляет процесс растворения графита в стали [24]. Угол смачивания нитрида бора железом при 1500-1550°C в атмосфере аммиака, по данным авторов [66], составляет 150°, а нитрида кремния – 95°.

1.3. Технология получения цирконистографитовых материалов

Погружаемые стаканы с использованием цирконистографитового материала часто производят путем изостатического прессования. Для получения качественных изделий при изостатическом прессовании готовят гранулированный пресс-порошок с размером гранул (0,1...1) мм [67]. В качестве связки применяют фенолформальдегидную смолу, так как она хорошо смачивает графит. Преимущества применения гранулята – это хорошая текучесть, а также отсутствие расфракционирования при заполнении прессформы [50]. Пресс-порошок производят холодным смешением. В качестве связки обычно используют новолачную смолу с гексаметилентетрамином (уротропин) в комбинации с фурфуролом.

Фурфурол – токсичный продукт, поэтому стараются использовать более экологичные связки.

Процесс смешения и гранулирования совмещают в одном аппарате – смесителе Айрих. Основные компоненты: диоксид циркония и графит смешивают с фенолформальдегидной смолой [36]. При этом количество смолы может достигать 20 % масс. После смешения пресс-порошок сушат до получения свободнотекучего гранулята. Сформованные изостатическим прессованием изделия медленно нагревают в интервале температур 80-180°C со скоростью 10-30°C/час. Далее термообработку проводят без доступа воздуха при 800°C [50].

1.4. Свойства цирконистографитовых материалов

Цирконистографитовый материал относится к оксидоуглеродистым огнеупорам и очень похож на периклазоуглеродистый материал и корундографит. В этих материалах зерна оксидов и чешуйки графита связаны коксовым остатком от фенолформальдегидной смолы.

Механические свойства цирконистографитового материала зависят от состава, а именно, от соотношения крупной и мелкой фракции, присутствия антиоксидантов, количества связки. Механическая прочность материала – важная характеристика, которая входит в критерии термостойкости.

Повышение прочности приводит к повышению модуля упругости, что ведет к уменьшению термостойкости [37].

С повышением температуры до 1400°C предел прочности при изгибе повышается, то есть предел прочности при изгибе определяется углеродистой связкой [68].

В различных источниках приводятся данные о прочности цирконистографитового материала.

Таблица 1.3 – Свойства цирконистографитового материала [36]

| Содержание компонентов, масс % | | | | Предел прочности при изгибе, Н/мм ² |
|--------------------------------|----|------------------|-----|---|
| ZrO ₂ | C | SiO ₂ | CaO | |
| 80 | 8 | 6 | 4 | 10 |
| 70 | 16 | 11 | 2 | 6 |

В литературе [69] также приводятся данные о свойствах цирконистографитового материала известных зарубежных компаний (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Свойства зарубежных цирконистографитовых материалов

| Свойства | Vesuvius TS 240 | Shinagawa G7Z2 |
|--|-----------------|----------------|
| Массовая доля ZrO ₂ , % | 75,7-80 | 83 |
| C (изменение массы при прокаливании) | 14-19 | 13* |
| Открытая пористость, % | 14-16,2 | 16,5 |
| Кажущаяся плотность, г/см ³ | 3,7-3,84 | 3,85 |
| Предел прочности при изгибе, МПа | 4,8-8,8 | 5 |

*-указана массовая доля (C+SiC), %

На основании данных, представленных в таблице 1.3, можно предположить, что с увеличением содержания диоксида циркония предел прочности при изгибе увеличивается, однако на прочностные свойства оказывают влияние и другие характеристики (таблица 1.4). Японские производители огнеупоров сообщают о присутствии в цирконистографитовом огнеупоре карбида кремния, причем количественно не выделяют отдельно, а указывают вместе с углеродом (графитом). Авторы [24] сообщают, что добавки карбида кремния в цирконистографитовый материал повышают предел прочности при изгибе с 9,7 до 12,3 МПа. Установлено, что при добавлении SiC в корундографитовый материал в количестве 3-5 % масс повышается механическая прочность материала после обжига в восстановительной среде [37].

В статье [70] приводятся данные по определению предела прочности при изгибе для материалов с различной пористостью и различным

содержанием графита (таблица 1.5). Эти данные не позволяют однозначно сказать о влиянии на характеристики прочности содержания диоксида циркония и графита.

Таблица 1.5 – Физические свойства цирконистографитового материала [70]

| Наименование показателя | Экспериментальные составы материала | | | | | |
|----------------------------------|-------------------------------------|------|------|------|------|------|
| | A15 | B15 | C15 | A17 | B17 | C17 |
| Массовая доля ZrO_2 , % | 78 | 82 | 86 | 78 | 82 | 86 |
| Массовая доля $C_{своб}$, % | 19 | 14,5 | 10 | 19 | 14,5 | 10 |
| Открытая пористость, % | 14,9 | 14,8 | 14,8 | 17,2 | 17,4 | 17,7 |
| Предел прочности при изгибе, МПа | 6,9 | 9,9 | 8,8 | 8,3 | 7,2 | 7,7 |

В работе [71] для синтеза материалов использовали нанопорошок диоксида циркония (80-100) нм. Результаты исследования полученных материалов, представленные в таблице 1.6, показывают, что использование нанопорошка диоксида циркония в небольших количествах способствует снижению пористости получаемых огнеупорных материалов и повышению их прочностных характеристик.

Таблица 1.6 – Свойства цирконистографитовых материалов с использованием нанопорошка ZrO_2

| | | | |
|--|------|------|------|
| Содержание нанопорошка ZrO_2 , масс% | 0,8 | 1,2 | 1,6 |
| Открытая пористость, % | 14,2 | 12,8 | 9,5 |
| Предел прочности при изгибе, МПа | 12,0 | 13,7 | 16,4 |

Авторы [3] сообщают, что при введении в состав материала корундографитовой трубы оптимального количества карбида бора и карбида кремния предел прочности при изгибе может быть повышен на 10%.

Нитрид бора, карбид бора и алюминий повышают предел прочности при изгибе цирконистографитового материала с 9,7 (без добавок) до 12,3 МПа с добавкой карбида кремния, 12,1 МПа с добавкой алюминия, 11,3 МПа с добавкой нитрида бора [24].

Исследователи [59] показали, что добавка карбида бора в количестве 2 мас.% снижает открытую пористость с 14,6 до 11,9%, повышает предел прочности при изгибе с 6,1 до 7,2 МПа при комнатной температуре, а при 1400°C – с 5,1 до 8,5 МПа.

1.5. Шлакообразующие смеси

При непрерывной разливке для защиты зеркала металла от окисления и снижения трения заготовки о кристаллизатор применяют шлакообразующие смеси, которые имеют температуры твердения около 1200°С.

С увеличением скорости разливки на машинах непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) требуются менее вязкие шлакообразующие смеси [29]. Шлакообразующие смеси состоят, как правило, из силикатов кальция с добавкой плавикового шпата (CaF_2). Плавиковый шпат в этой смеси необходим для разжижения шлака и для образования (кристаллизации) куспидина $(\text{CaF})_2\text{SiO}_3$, частицы которого, распределенные в силикатном расплаве, уменьшают трение металлической заготовки о кристаллизатор [72].

Присутствие плавикового шпата в шлакообразующей смеси увеличивает ее коррозионную активность по отношению к огнеупорам. Из оксидноуглеродистых огнеупоров лучшей стойкостью к расплавам шлакообразующих смесей обладает цирконистографитовый материал [73].

1.6. Механизм разрушения цирконистографитового материала

Цирконистографитовый материал – композиционный материал, который состоит из частиц диоксида циркония и графита, скрепленных между собой коксовым остатком от фенолформальдегидной смолы.

При службе стакана цирконистографитовый материал подвергается окислению воздухом, разъеданию шлаком и металлом (Рисунок 1.4). Учитывая, что при разливке стали кристаллизатор совершает вертикальные колебания, то на огнеупоре имеется область, которая испытывает переменное воздействие воздуха-шлака, и область, на которую действуют шлак и металл.

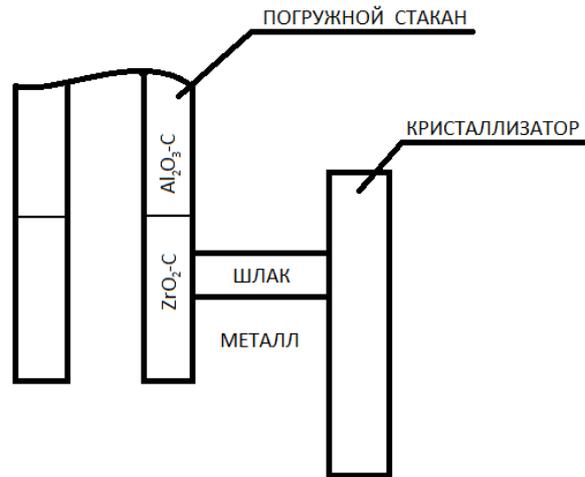


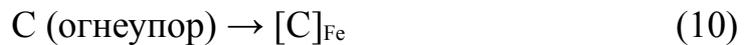
Рисунок 1.4 – Схема погружаемого стакана

Авторы [2] определили углы смачивания материалов расплавом стали при 1550°C . Цирконистографитовый материал – 139° , диоксид циркония – 92° , графит – 0° . Известно, что расплавленный чугун хуже смачивает графит, по сравнению с чистым железом [12].

Переменное воздействие шлак-воздух. Во время службы стакан раскален до температуры, при которой графит и стеклоуглерод (углеродистая составляющая) взаимодействуют с кислородом воздуха. Изначально погружаемый стакан покрыт глазурью для защиты от выгорания углерода во время разогрева перед установкой. Глазурь смывается шлакообразующей смесью, и после этого начинается окисление графита и углерода. По мере выгорания углерода в огнеупоре образуются поры. В эти поры проникает расплав шлака, который начинает растворять зерна диоксида циркония. Процессы окисления углерода и растворения диоксида циркония интенсифицируются вследствие возвратно-поступательного движения кристаллизатора.

Один из путей предотвращения окисления углерода это получение мелкопористой структуры материала, препятствующей проникновению кислорода [8].

Переменное воздействие шлак-металл. Графит и коксовый остаток, содержащиеся в огнеупоре, растворяются в железе:

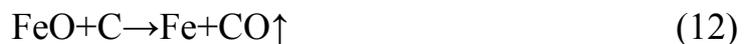


Так же отмечено, что при повышенном содержании кислорода в стали наблюдается повышенный износ цирконистографитовых образцов [15, 74]



При температуре 1600°C графит растворяется в стали со скоростью 14 см/час [35].

Для снижения растворения углеродистой составляющей в стали в огнеупор углерод вводят в виде аморфного углерода (сажи) [75]. Добавка нитрида бора эффективно снижает процесс растворения графита в стали [24]. Исследователями [76] также определено, что углерод из огнеупора может расходоваться на восстановление оксидов железа, марганца, содержащихся в шлаке:



В статье [77] сообщается, что во время эксплуатации погружаемого стакана происходит дестабилизация диоксида циркония в цирконистографитовом материале. Изначально степень стабилизации составляла 80%. Каждое зерно состояло из кубической модификации, в котором диспергирована моноклинная фаза. Образцы, отобранные из зоны шлак-металл после службы, имели только 30% кубической фазы.

Авторы [77] исследовали энергодисперсионным анализом цирконистографитовый материал после эксплуатации и установили, что содержание алюминия и циркония увеличивается по направлению от зоны шлака к зоне металла. Это свидетельствует о растворении оксидов в шлаке. С другой стороны, концентрации кремния, магния и натрия снижается в том же направлении, что авторы объясняют их восстановлением и испарением. Внутри зерен диоксида циркония обнаруживаются восстановленные продукты, которые через газовую фазу проникли в объем зерна диоксида

циркония, прореагировали с оксидом кальция и привели к дестабилизации кубического ZrO_2 и образованию плавней.

Обычно определяют устойчивость цирконистографитового материала к шлаку, металлу, одновременно к шлаку и металлу. Растворение оксидоуглеродистого материала в шлаке замедляется после растворения оксидов, находящихся на поверхности. Графит со шлаком не взаимодействует из-за большого угла смачивания. Взаимодействие цирконистографитового материала с металлом (железом) начинается с растворения углерода (графита). Авторы [78] определили толщину обезуглероженного слоя для Al_2O_3-C , $MgO-C$ и ZrO_2-C , которая составила соответственно 0,7, 1,0 и 1,2 мм. При взаимодействии цирконистографитового материала со сталью в вакууме (0,5 кПа) толщина слоя без углерода составляет 2,0 мм, при этом отмечается образование карбида циркония. По реакции $ZrO_2+3C \rightarrow ZrC + 2CO \uparrow$ образуется газообразный продукт и уменьшение давления смещает равновесие реакции вправо. Образовавшийся карбид циркония хорошо смачивается сталью, что способствует проникновению стали в огнеупор и его разрушению [79]. Поэтому образование карбида циркония в огнеупорном материале – процесс нежелательный. Авторы [79] объясняют лучшую стойкость цирконистографитового огнеупора с диоксидом циркония, стабилизированным оксидом магния, по сравнению со стабилизированным оксидом кальция. Оксид магния восстанавливается раньше оксида кальция. Тем самым поддерживая уровень давления CO на таком уровне, что равновесие реакции образования карбида циркония смещается влево. Возможно, это связано с более низкой ионной проводимостью диоксида циркония, стабилизированного оксидом магния [18].

Авторы [80] отмечают, что при длительном контакте цирконистографитового материала со сталью оксидный слой увеличивается со временем погружения. Это может быть связано с кислородной проводимостью диоксида циркония.

Показателем интенсивности взаимодействия углерода с жидкими металлами может служить его предельная растворимость [12]. При 1500°С в железе растворяется 20,2 ат. % углерода, в никеле 9,6-11,8 ат. %, при 1460°С в марганце 27,2 ат. %. Угол смачивания графита железом в вакууме при 1539°С составляет 60°.

С повышением содержания углерода в металле износ оксидоуглеродистого огнеупора снижается, что свидетельствует о важности процесса растворения углеродистой составляющей огнеупора в металле [73].

В статье [73] авторы объясняют причину повышенной устойчивости цирконистографитового материала по сравнению с корундографитовым. Ими предлагается следующий механизм износа углеродистых огнеупоров: ZrO_2 начинает растворяться в шлаке, углерод – в металле. На участке, погруженном в металл, углерод растворяется, поверхность обогащается диоксидом циркония и смачивается шлаком. Формируется шлаковая пленка оксида между огнеупором и металлом. У образца с диоксидом циркония эта пленка более вязкая.

Авторы [29] считают, диоксид циркония, стабилизированный оксидом магния, нецелесообразно рассматривать в качестве сырья для цирконистографитового материала по причине малой стабильности образующихся твердых растворов.

Проникновение стали происходит не только по поверхности диоксида циркония [15]. В огнеупорах после испытания обнаруживается карбид циркония вокруг зерен ZrO_2 . У карбида циркония угол смачивания сталью составляет 50°. Углерод интенсивнее вымывается из ZrO_2 -С по сравнению с материалами Al_2O_3 -С и MgO -С, так как сталь не смачивает оксиды алюминия и магния и вокруг их зерен не образуется дополнительная фаза, которая смачивается сталью. При растворении в стали карбида циркония концентрация циркония и углерода в ней повышается. По достижению

насыщения сталь перестает смачивать карбид циркония и проникновение останавливается.

1.7. Методы оценки шлакоустойчивости

Для оценки устойчивости цирконистографитового материала к шлаку применяют тигельный метод. Устойчивость к шлаку цирконистографитового материала – очень важное свойство. Из литературных источников [4, 81] известно, что в инертной среде при температуре 1550°C взаимодействия цирконистографитового материала со шлаком (шлакообразующей смесью) не происходит, а в окислительной среде процесс идет уже при 1450°C.

В статье [73] описан следующий метод тестирования оксидоуглеродистых композиционных материалов. Используется печь с нагревателями из хромита лантана. В графитовый тигель помещали металл и шлак и разогревали его в печи до 1550°C, осуществляя при этом продувку печи аргоном. Время испытаний составляло от 5 до 20 мин.

Также в литературе описаны методы тестирования цирконистографитового материала с использованием индукционной печи [40, 59]. Металл расплавляют в печи, защищают сверху шлаком (шлакообразующей смесью), разогревают до 1600°C. В печь на держателе погружают испытуемый образец. Преимущества испытания материала в индукционной печи – это хорошее приближение к условиям службы (температура, наличие конвекционных потоков стали). Недостатки такого метода – это сложное аппаратное оформление и дороговизна.

При испытаниях материалов иногда используют вращение образцов в жидкой стали [24].

1.8. Пути повышения устойчивости огнеупоров

Так как углеродистая составляющая окисляется воздухом, окисляется компонентами шлака и растворяется в стали, то снижение ее содержания ведет к увеличению срока службы цирконистографитового материала.

Диоксид циркония растворяется в шлаке, с воздухом и металлом он не взаимодействует. Для повышения стойкости цирконистографитового материала к шлаку исследователи [82] применили менее дефектные зерна диоксида циркония.

В статьях [25, 29] отмечено, что использование в качестве стабилизатора оксида иттрия повышает устойчивость цирконистографитового материала к шлаку.

Авторами [58] сообщается, что для повышения устойчивости к шлаку необходимо укрупнять зерна ZrO_2 .

Введение моноклинного диоксида циркония (бадделеита) до определенного количества повышает коррозионную стойкость [29].

Применение графита повышенной чистоты, то есть с меньшей зольностью, позволяет получить более стойкий огнеупор [25]. Компоненты золы – оксиды кремния, алюминия, железа способствуют растворению диоксида циркония в шлакообразующей смеси.

Для снижения проникновения шлака и металла в огнеупор эффективно снижение его пористости [83].

С целью уменьшения окисления углерода в огнеупор вводят антиоксиданты [30]: кремний, карбид кремния, карбид бора.

Добавка SiC благоприятна по причине образования при окислении диоксида кремния. Известно, что расплавы с повышенным содержанием диоксида кремния обладают повышенной вязкостью, в результате чего процессы массопереноса в материале будут замедлены.

Добавка SiC реагирует с CO с образованием газообразного SiO и C и парциальное давление монооксида снижается до уровня, где карбид кремния

стабилен. SiO проходит (диффундирует) к поверхности огнеупора, где давление CO выше и происходит реакция с образованием SiO₂ и углерода [55].

Кремний кристаллический менее предпочтителен в составе цирконистографитового огнеупора, так как кремний растворяется в стали. Карбид кремния – инертный материал по отношению к расплавам шлаков, металлов (неустойчив к расплавам карбонатов, сульфатов, гидроксидов щелочных металлов)

Добавка карбида бора широко используется как антиоксидант в оксидоуглеродистых огнеупорах. В статье [59] сообщается, что материал с карбидом бора менее устойчив к шлаку с содержанием фтора 4,64% и основностью CaO/SiO₂=1, а при содержании фтора 2,92% и основности CaO/SiO₂=0,66 более устойчив. Огнеупор без антиоксидантов показывает лучшую устойчивость к расплавам шлака.

Авторами [4] предлагается направление увеличения срока службы погружаемых стаканов путем применения менее агрессивных шлакообразующих смесей.

Повышение содержания диоксида циркония в составе композиционного материала повышает устойчивость в зоне «шлак-металл». Но с повышением содержания диоксида циркония уменьшается содержание графита, следовательно, материал становится менее термостойким. Также авторы [42] сообщают, что повышение содержания диоксида циркония не всегда приводит к повышению стойкости, так как материал с меньшим содержанием графита хуже уплотняется при прессовании и имеет повышенную открытую пористость, что увеличивает коррозию шлаком.

Исследователи [24] сообщают, что скорость износа материала с использованием диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, составляет 7,1 мм/час, а с оксидом кальция 10,4 мм/час. Отмечают, что более плотный огнеупор, стабилизированный оксидом кальция, имеет скорость

износа 8,1 мм/час. Авторы [84] уделяют внимание соотношению CaO/SiO_2 в диоксиде циркония. Чем выше это отношение, тем лучше материал стабилизирован, то есть, чем меньше кремния, тем медленнее разрушается зерно. Разрушение зерен происходит из-за дестабилизации, вызванной миграцией кальция к границе зерна диоксида циркония, так содержание фтора и основность порошка шлакообразующей смеси (ШОС) ускоряют дестабилизацию.

В статье [59] сообщают, что добавка антиоксиданта (карбид кремния, кремний, карбид бора) всегда снижает коррозионную стойкость, наибольшее снижение коррозионной стойкости при введении кремния, а при введении карбида кремния минимальное. Необходимо найти оптимальное количество антиоксиданта, чтобы огнеупор был и шлакоустойчив, и стойкий к окислению.

По данным авторов [24], повышению коррозионной стойкости способствует введение антиоксидантов, причем, лучше всех действует нитрид бора, потом карбид бора и затем алюминий.

Для снижения проникновения шлака в огнеупор применили [27] альтернативную связующую систему, которая снижает открытую пористость.

Исследователями [85] при изготовлении погружного стакана в шлаковом поясе был применен диборид циркония. Так как композиция диборид циркония – нитрид бора показала недостаточную термостойкость, то в ее состав ввели графит. Полученный материал имел следующий состав (% масс.): диборид циркония 41, нитрид бора 16, нитрид алюминия 32, чешуйчатый графит + карбид кремния 9. Полученный материал по сравнению с обычным цирконистографитовым материалом работает в 2 раза дольше в шлаковом поясе погружаемого стакана.

По данным авторов [86], повысить стойкость цирконистографитового материала можно следующим образом:

- уплотнение структуры;

- введение моноклинного диоксида циркония, применение стабилизатора Y_2O_3 вместо CaO ;
- использование крупнозернистых порошков оксидов, мелкозернистый материал оказывает негативный эффект на шлакоустойчивость из-за повышенной удельной поверхности и реакционной способности

Один из путей продления времени службы шлакового пояса – это снижение растворения углерода в стали [15]. Этого можно достичь следующими способами:

- применение на контактной поверхности безуглеродистого слоя;
- предотвращение образования карбида циркония;
- применение добавок в огнеупор, способствующих образованию плотного слоя (оксид магния).

Для снижения износа цирконистографитового материала важнее снижать открытую пористость, чем повышать содержание диоксида циркония. Повышенная пористость цирконистографитового материала способствует его сильному изнашиванию в лабораторных условиях [87].

Устойчивость к шлаку цирконистографитового материала повышается с повышением содержания диоксида циркония. Также с повышением содержания диоксида циркония увеличивается открытая пористость цирконистографитового материала при прочих равных условиях. Наступает момент, когда повышение содержания диоксида циркония не приводит к повышению шлакоустойчивости цирконистографитового материала из-за увеличившейся открытой пористости. Увеличение открытой пористости объясняется снижением содержания графита. Графит при прессовании играет роль твердой смазки и способствует уплотнению материала [42].

Корундовые (оксидные, безуглеродистые) огнеупоры в большинстве случаев отличаются зернистой структурой. Шлакоустойчивость их резко повышается с увеличением прочности связи между зернами.

Д. Н. Полубояриновым доказано, что шлакоустойчивость находится в прямой зависимости от истираемости огнеупора, определяемой пескоструйным методом [88].

1.9. Методы оценки термостойкости

Устойчивость материалов к действию термических напряжений и разрушению в условиях резкого изменения температуры (термическом ударе) называется термостойкостью [89]. Термостойкость характеризует способность материала выдерживать резкое нагревание или охлаждение без разрушения или противостоять колебаниям температуры. Понятие термостойкость обычно применимо к огнеупорам и керамике [90].

Максимальное термическое напряжение на поверхности упругого тела σ_t , возникающее при термическом ударе, можно представить в виде [91]:

$$\sigma_t = \bar{\sigma}_t \frac{E \cdot k \cdot \Delta T}{1 - \mu} \quad (1.1)$$

где E – модуль упругости; k – ТКЛР; μ – коэффициент Пуассона; ΔT – первоначальная разность температур между средой и изделием; $\bar{\sigma}_t$ – относительное максимальное напряжение, которое для данного тела зависит только от критерия Био: $Bi = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda}$, где α – коэффициент теплоотдачи;

l – характерный размер тела; λ – коэффициент теплопроводности.

Зависимость $\bar{\sigma}_t = f(Bi)$ приближенно может быть представлена в виде

$$\bar{\sigma}_t = \frac{1}{a + \frac{b}{Bi}} \quad (1.2)$$

a и b зависят от формы тела: пластина нагреваемая с двух сторон $a=1,5$ $b=3,25$; для цилиндра $a=2$ $b=4,3$; для сферы $a=2,5$ $b=5$.

Подставив величину $\bar{\sigma}_t$, можно определить разрушающий перепад температур между средой и изделием:

$$\Delta T_p = \frac{\sigma_b(1-\mu)}{E \cdot k} \left(a + \frac{b}{Bi} \right) \quad \text{или} \quad \Delta T_p = a \cdot R^I + \frac{b \cdot R^{II}}{a \cdot l}$$

где $R^I = \frac{\sigma_b(1-\mu)}{E \cdot k}$ и $R^{II} = \frac{\sigma_b(1-\mu)}{E \cdot k} \lambda$ – являются критериями термостойкости, характеризующими сопротивление материала разрушению от термического удара в различных условиях.

Критерий R^I играет главную роль при интенсивном теплосъеме или больших размерах тела, когда велико произведение $\alpha \cdot l$. В том случае, когда это произведение мало, главную роль начинает играть критерий R^{II} .

Оценку термостойкости массивных огнеупорных изделий из керамических материалов лучше проводить по критерию R^I .

В работе [47] использовали как критерий термостойкости отношение предела прочности при изгибе к модулю упругости.

Часто термостойкость оценивают по наличию разрушений при термоциклировании: нагрев в печи, охлаждение на воздухе или воде. Так, например, в ГОСТ [92] образцы огнеупора нагревают в печи и охлаждают сжатым воздухом. После нескольких циклов охлаждения определяют предел прочности при изгибе. Метод не распространяется на углеродсодержащие изделия, так как в процессе нагрева изделий углерод начнет окисляться, что приведет к ослаблению внутренней структуры.

По ГОСТ [93] термостойкость огнеупоров без углерода определяют нагреванием в печи до 1300°C и охлаждением в воде. Термостойким считается огнеупор, выдержавший максимальное количество термоциклов до разрушения.

Термостойкость оксидной керамики оценивали, определяя предел прочности после нагрева и однократного охлаждения в воде [94].

Авторы [95] использовали ультразвук для определения термостойкости. Они измеряли скорость прохождения ультразвука через образец после каждого цикла его нагрева и охлаждения. При резком охлаждении в материале образуются трещины, которые снижают скорость прохождения

ультразвука. Если скорость прохождения ультразвука изменилась незначительно, то материал можно считать термостойким.

Термостойкость стаканов предложено оценивать через индекс термостойкости [96]. Индекс термостойкости равен пределу прочности при изгибе, деленному на произведение модуля упругости и коэффициента термического расширения. Наивысший индекс термостойкости показывает огнеупор со значительно меньшим содержанием грубозернистого диоксида циркония и наполовину уменьшенной долей тонкой фракции.

В статье [97] описывается метод тестирования оксидоуглеродистых огнеупоров на стойкость к термическому удару. Из исследуемого материала изготавливали трубу. Внутри трубы помещали термитную смесь состава: алюминий 26 и оксид железа 74%. Зажигание смеси производили магниевым порошком. Во время горения термитной смеси развивается температура порядка 2000°C за небольшой промежуток времени. Этот метод вполне подходит для тестирования материалов стаканов и труб, которые испытывают резкий нагрев изнутри.

В работе [98] термостойкость корундографитового материала определяли на образцах в виде дисков 50 диаметром и 9 мм толщиной. Диск помещали в индукционное поле 300 кГц. Давление 1,3 кПа. Края образца нагревались и возникало термическое напряжение. Повышению термостойкости корундографитового материала способствует повышенное содержание углерода и оксида кремния.

В статье [99] использовали метод исследования термостойкости материалов, который заключается в следующем: через предварительно разогретый образец в виде трубы из индукционной печи пропускают расплавленный металл. Температура нагрева образцов была 400, 600 и 800°C. На образце, нагретом до 400°C, после пропускания металла образовалась вертикальная трещина по всей длине. Образец, нагретый до 600°C, при пропускании металла треснул наполовину, а нагретый до 800°C выдержал

термоудар без разрушений. Представлена зависимость от температуры σ/E . При 400°C эта величина составляет 0,7, при $600^{\circ}\text{C} = 1$, а при $800^{\circ}\text{C} = 1,5$. Авторы делают вывод о том, что материал можно считать термостойким если $\sigma/E > 1,3$

Метод «банки» [83, 100] приближает испытания образцов к реальным условиям эксплуатации. Образец высотой 200, внешним диаметром 250, внутренним диаметром 170 мм, с глухим дном. Разогревают в печи до определенной температуры (1000°C). После вынимают и помещают в воду. Некоторые образцы выдерживают резкое охлаждение с температуры 1300°C . Количественной оценкой служит δ_r , которую выдерживает материал без разрушения.

Термостойкость оксидоуглеродистого огнеупора определяли по изменению модуля упругости после термоудара. Термоудар осуществляли погружением образца в жидкий чугун, разогреваемый в индукционной печи, с температурой 1600°C на 60 секунд [45].

1.10. Пути повышения термостойкости огнеупоров

В работе [82] проводилось исследование влияния структуры и дефектности зерен диоксида циркония на термостойкость материалов.

При введении определенных количеств бадделеита в цирконистографитовый материал наблюдается увеличение его термостойкости [10].

Известен способ повышения термостойкости оксидоуглеродистых материалов. Способ заключается в применении порошковой смолы сферической формы. При коксовании формируется определенная структура, которая повышает термостойкость [101].

В источнике [58] сообщается, что для повышения термостойкости в материал погружного стакана вводили металлические волокна диаметром 0,1 и длиной 6 мм.

С целью повышения термостойкости в цирконистографитовый материал ввели специальную смоляную связку [83]. В результате карбонизации смолы образовалась структура в виде углеродного волокна.

Выводы

Анализ литературных данных по цирконистографитовым огнеупорным материалам позволяет сделать следующие выводы:

- применение стабилизированного диоксида циркония улучшает эксплуатационные свойства цирконистографитового материала;
- на характеристики термостойкости и коррозионной стойкости существенное влияние оказывают зерновой состав диоксида циркония, количество графита, количество антиоксидантов и связующего;
- введение повышенного содержания диоксида циркония в материалы увеличивает их шлакоустойчивость, но несколько снижает термостойкость;
- добавки графита в материалы способствуют получению более плотного огнеупора, повышению его термостойкости, но снижают характеристики прочности и шлакоустойчивости.
- антиоксиданты являются необходимым компонентом углеродсодержащих огнеупоров;
- карбид кремния как антиоксидант защищает материал от выгорания углерода, повышает прочность и шлакоустойчивость огнеупора;
- карбид бора как антиоксидант повышает прочность, снижает пористость материала.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Подготовка составов цирконистографитовых материалов для исследований их свойств

Для оценки влияния на свойства полученных огнеупоров таких факторов, как содержание диоксида циркония, зерновой состав, количество смолы, наличие антиоксидантов на свойства огнеупорного материала использован метод математического планирования эксперимента. С целью минимизации опытов был реализован дробный факторный эксперимент 2^{5-1} [102]. Уровни факторов эксперимента и интервалы их варьирования представлены в таблице 2.1, матрица планирования – в таблице 2.2.

Таблица 2.1 – Уровни факторов и интервалы их варьирования (план 2^{5-1})

| Факторы | | Уровни факторов | | |
|----------------|---|-----------------|-----|-----|
| Обозначение | Наименование | -1 | 0 | +1 |
| X ₁ | Содержание ZrO ₂ -CaO (крупность -32 меш), мас.% | 40 | 48 | 56 |
| X ₂ | Содержание графита, мас.% | 10 | 15 | 20 |
| X ₃ | Содержание SiC, мас.% | 0 | 2,5 | 5 |
| X ₄ | Содержание B ₄ C, мас.% | 0 | 1,5 | 3 |
| X ₅ | Содержание органического связующего с отвердителем, мас.% | 6,5 | 7,0 | 7,5 |
| - | ZrO ₂ -CaO (крупность -325 меш) | Остальное | | |

В качестве исходных компонентов для исследований использовали диоксид циркония фракции 32 меш (0,5-0,15) мм и 325 меш (0-45) мкм частично стабилизированный оксидом кальция производства фирмы «Фоскор» (ЮАР) (таблица 2.3), графит марки FG98 производства фирмы «Циндао» (Китай) с содержанием углерода 98% (таблица 2.4), карбид кремния марки 325 F производства ОАО «Волжский абразивный завод» (таблица 2.5), карбид бора фракции менее 45 мкм производства China Abrasives (Китай) (таблица 2.6). В качестве связки использовали раствор

новолачной смолы в фурфуроле, отверждаемый в процессе смешения триэтилентетрамином [103].

Таблица 2.2 – Матрица планирования эксперимента 2^{5-1}

| № опыта (состава) | X_0 | X_1 | X_2 | X_3 | X_4 | $X_5 == X_1 X_2 X_3 X_4$ |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|
| 1 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | +1 |
| 2 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 3 | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | -1 |
| 4 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 |
| 5 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | -1 |
| 6 | +1 | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 |
| 7 | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | +1 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 |
| 9 | +1 | -1 | -1 | -1 | +1 | -1 |
| 10 | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 |
| 11 | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | +1 |
| 12 | +1 | +1 | +1 | -1 | +1 | -1 |
| 13 | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 |
| 14 | +1 | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 |
| 15 | +1 | -1 | +1 | +1 | +1 | -1 |
| 16 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 |

2.2. Получение заготовок и образцов для исследований из цирконистографитовых материалов

Для получения огнеупорных композиций, состав которых задан в таблице 2.2, исходные компоненты смешивали в лабораторном смесителе. Масса навески для каждого опыта составлял 10 кг. Далее смесь просеивали через сито с сеткой №2 (2 мм) и выдерживали ее в течение суток с целью охлаждения и завершения химических процессов. Полученную таким образом шихту засыпали в прессформу и прессовали в промышленном

изостатическом прессе фирмы «EPSI» при давлении 100 МПа. Внешний вид заготовок, полученных в результате прессования представлен на рисунке 2.1.

Таблица 2.3 – Свойства диоксида циркония

| Наименование показателя | Значение | |
|---------------------------------|----------|---------|
| | 32 меш | 325 меш |
| Массовая доля ZrO_2+HfO_2 , % | 95,4 | 94,8 |
| Массовая доля CaO, % | 3,86 | 4,17 |
| Массовая доля Al_2O_3 , % | 0,19 | 0,27 |
| Массовая доля SiO_2 , % | 0,09 | 0,23 |
| Массовая доля TiO_2 , % | 0,17 | 0,18 |
| Массовая доля Fe_2O_3 , % | 0,04 | 0,13 |
| Массовая доля MgO, % | 0,03 | 0,03 |
| Содержание кубической фазы, % | 80,2 | 78,4 |
| Остаток на сетке №05, % | 1,4 | - |
| Остаток на сетке №0425, % | 4,4 | - |
| Остаток на сетке №03, % | 25,8 | - |
| Остаток на сетке №025, % | 5,5 | - |
| Остаток на сетке №015, % | 59,8 | - |
| Проход через сетку №015, % | 3,1 | - |
| Остаток на сетке №0045, % | - | 5 |

Таблица 2.4 – Свойства графита

| Наименование показателя | значение |
|-----------------------------|----------|
| Массовая доля углерода, % | 98,46 |
| Массовая доля SiO_2 , % | 0,45 |
| Массовая доля Fe_2O_3 , % | 0,22 |
| Массовая доля влаги, % | 0,25 |
| Остаток на сетке №03, % | 42,8 |
| Проход через сетку №015, % | 5,30 |

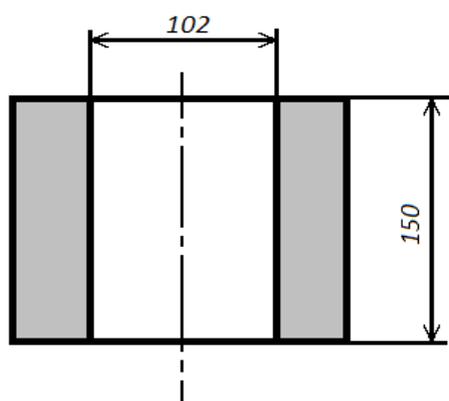
Таблица 2.5 – Свойства карбида кремния

| Наименование показателя | значение |
|-----------------------------|----------|
| Массовая доля SiC, % | 95,8 |
| Массовая доля Fe, % | 0,69 |
| Массовая доля углерода, % | 0,28 |
| Остаток на сетке №0075, % | 4 |
| Проход через сетку №0045, % | 60 |

Таблица 2.6 – Свойства карбида бора

| Наименование показателя | значение |
|--|----------|
| Массовая доля B, % | 77,8 |
| Массовая доля Fe ₂ O ₃ , % | 0,24 |
| Проход через сетку №0045, % | 97 |

Сформованные заготовки для отверждения смолы термообработывали в сушильном шкафу при 240°C и обжигали в восстановительной среде при 950°C.



а

б

Рисунок 2.1 – Внешний вид прессованной заготовки: а – исходная заготовка; б – заготовка после обработки.

2.3. Методы исследования свойств цирконистографитовых огнеупорных материалов

2.3.1. Термогравиметрический анализ цирконистографитовых материалов

Термический анализ выполняли с использованием термогравиметрического анализатора METTLER TOLEDO и масс-спектрометра QMS-200. В данном исследовании образец помещали в тигель объемом 900 мкл и загружали в анализатор. В этом устройстве проводили предварительный нагрев образца до 50°C, а затем нагрев от 50°C до 1200°C со скоростью 10°C/мин. Нагрев проводили в среде воздуха с расходом 50 мл/мин. При помощи квадрупольного масс-спектрометра были получены спектры для изучения газовой фазы. Обработка термогравиметрических кривых производилась с помощью программного обеспечения STAR[®] SW 9.10.

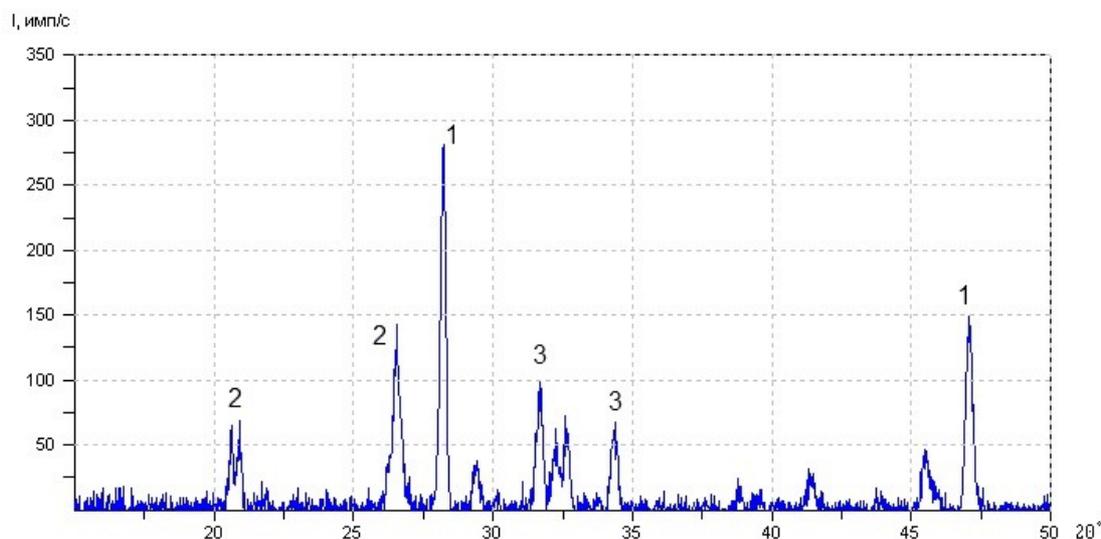
2.3.2. Исследование шлакоустойчивости материалов

Для оценки устойчивости цирконистографитового материала к шлаку была выбрана агрессивная шлаковая смесь с основностью $\text{CaO/SiO}_2=1$ и содержанием фтора 8%мас. Химический состав шлакообразующей смеси представлен в таблице 2.7. Определение минерального состава шлакообразующей смеси проводили при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 с медным анодом в интервале углов 2θ 15-50° с шагом 0,1° и экспозицией 1 с. Анализ шлакообразующей смеси показал, что основными составляющими фазами ее являются: флюорит – 20; трехкальциевый силикат – 40; кварц – 27% (Рисунок 2.2).

Шлакоустойчивость исследуемых материалов определяли тигельным методом [88]. Предварительно из пресспорошка заданного состава цирконистографитового огнеупора изготавливали образцы-тигли цилиндрической формы с углублением конусной формы со сферическим дном (Рисунок 2.3).

Таблица 2.7 – Химический состав шлаковой смеси

| Показатели | Значение |
|--|-----------|
| CaO/SiO ₂ модуль основности | 0,97-0,99 |
| Массовая доля SiO ₂ , % | 36,1-36,5 |
| Массовая доля CaO, % | 35,0-36,3 |
| Массовая доля F, % | 7,9-8,3 |
| Массовая доля С, % | 7,9-8,2 |
| Массовая доля Al ₂ O ₃ , % | 4,0-4,5 |
| Массовая доля Na ₂ O, % | 3,2 |
| Массовая доля MgO, % | 2,6-2,8 |
| Массовая доля Fe _{общ.} , % | 1,03-1,32 |
| Массовая доля K ₂ O, % | 0,49-0,60 |
| Массовая доля влаги, % | 0,18 |



1 – флюорит, 2 – кварц, 3 – трехкальциевый силикат

Рисунок 2.2 – Рентгенограмма шлакообразующей смеси

Для проведения испытаний шлакообразующей смесью доверху заполняли тигель-образец и устанавливали в высокотемпературную печь марки ПВК 1,4-17. Нагрев производили до температуры 1400°С с последующей выдержкой при этой температуре в течение 90 мин. После

охлаждения тигли-образцы разрезали алмазным диском по диаметру и на их срезах проводили анализ макроструктуры и измерения зон взаимодействия шлака с огнеупором. Эти исследование проводили с использование программного обеспечения SIMAGIS. Определяли глубину зоны взаимодействия шлака с огнеупором.

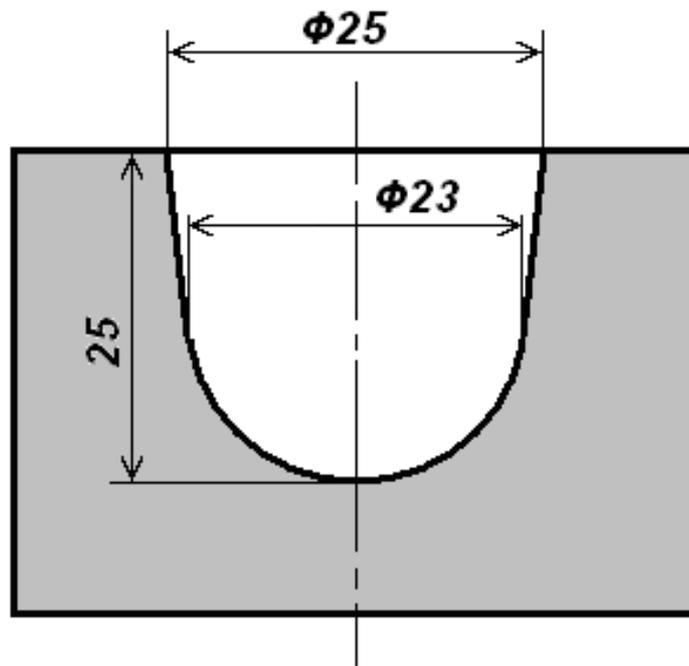


Рисунок 2.3 – Тигель-образец для испытания на шлакоустойчивость

Определение глубины зоны взаимодействия шлака с материалом представляет определенные трудности, т.к. продукты взаимодействия шлака с тиглем в процессе испытаний полностью переходят в шлак и форма внутренней поверхности тигля-образца после испытаний не сохраняется. К тому же наблюдается значительная неравномерность зоны взаимодействия шлака с огнеупором по внутренней поверхности тигля. Поэтому оценку проводили по изменению площади внутренней поверхности тигля-образца до и после испытания на шлакоустойчивость. Среднюю глубину (h_i) зоны взаимодействия шлака с материалом i -того состава определяли следующим образом:

$$h_i = \frac{F_i - F_0}{L_0}, \quad (2.1)$$

где F_0, F_i – площадь диаметрального сечения внутреннего углубления тигля соответственно до испытаний и после испытаний, мм²;

L_0 – длина границы между шлаком и огнеупором в сечении тигля до испытаний, мм.

Для испытываемого тигля-образца (Рисунок 2.3) $L_0=63,11$ мм.

2.3.3. Определение механических свойств цирконистографитовых материалов

Для проведения исследований механических свойств цирконистографитовых материалов из заготовок (Рисунок 2.1) выпиливали образцы.

Предел прочности при изгибе определяли с использованием образцов в форме параллелепипедов размером 20x20x120 мм на разрывной машине марки 2161 Р-5. Расстояние между опорами устанавливали 100 мм.

2.3.4. Определение плотности и пористости материалов

Кажущуюся плотность и открытую пористость материалов определяли по ГОСТ 2409-95. В качестве рабочей жидкости использовали керосин.

Поровую структуру огнеупоров определяли методом ртутной порометрии с использованием ртутного поромера AUTOPORE-9220. Предварительно высушенный исследуемый образец и эталон пропитывали измерительной жидкостью в вакуумной среде. После удаления свободной жидкости образец и эталон приводили в контакт между собой. При установлении капиллярного равновесия эталон и образец отдельно взвешивали. По различию массы сухих и пропитанных образцов определяли массу и объем жидкости в эталоне и исследуемом образце. Далее находили средний радиус пор, удельный объем пор, удельную поверхность пор.

2.3.5. Исследование микроструктуры цирконистографитовых материалов

Макро- и микроанализ цирконистографитовых материалов выполняли на металлографическом микроскопе Olympus GX71. Подготовка аншлифов осуществлялась с использованием оборудования фирмы Struers. Подготовленные срезы тиглей-образцов помещали на рабочую поверхность микроскопа, изображения настраивали для получения четких границ объектов исследования. Полученные изображения снимали при помощи фотокамеры и записывали в электронном виде. Полученные снимки обрабатывали в программе по обработке изображений «SIAMS Photolab», которая предназначена для проведения обработки и анализа изображений, полученных при помощи цифровых и аналоговых фото- и видеокамер, а также сканеров в ходе проведения микро- и макросъемки. Все этапы обработки изображений представляются в электронной таблице в виде серии взаимосвязанных ячеек с изображениями, функциями, графиками и таблицами с результатами анализа, а также отчетами. Каждая ячейка такой таблицы соответствует определенному этапу обработки. Система "SIAMS Photolab" работает под управлением операционных систем Microsoft Windows NT/2000/XP.

2.3.6. Исследование термостойкости материалов

Термостойкость цирконистографитовых материалов оценивали по снижению характеристик механической прочности после испытания их на термоудар. Образцы в виде балок размером 20x20x120 мм помещали в печь, разогретую до 1000°C и выдерживали там в течение 5 минут. Охлаждение образцов проводили в воде комнатной температуры. Образцы после сушки подвергали испытанию на изгиб и определяли величину предела прочности.

2.3.7. Определение температурного коэффициента линейного расширения материалов

Температурный коэффициент линейного расширения определяли на dilatометре марки DIL 402 фирмы Netzsch. ТКЛР определяли на образцах размером 5x5x25 мм. Нагрев проводили со скоростью 5°С/мин до температуры 1400°С в среде азота.

2.3.8. Исследование газоабразивной стойкости цирконистографитовых материалов

Для определения газоабразивного изнашивания применяли центробежный ускоритель твердых частиц [104]. Центробежный ускоритель твердых частиц содержит вращающийся вокруг вертикальной оси ротор с четырьмя радиально расположенными каналами прямоугольного сечения. В радиальные каналы ротора из бункера поступает абразивный материал, который под действием центробежных сил выбрасывается из ротора и ударяется о поверхность закрепленных вокруг него испытуемых образцов со скоростью, определяемой скоростью вращения ротора, и под углом атаки, определяемым установкой образцов.

Схема установки образцов приведена на рисунке 2.4. Основными параметрами центробежного ускорителя, определяющими режим истечения и удара по образцу абразивных частиц, являются: расстояние R от выходного окна канала до оси ротора, составляющее $(100 \pm 0,5)$ мм, размеры сечения канала, составляющие 3×7 мм; длина L канала, составляющая $(82 \pm 0,4)$ мм, а также диаметр d выходного канала бункера, составляющий $(6 \pm 0,2)$ мм, и угол конусности бункера 90° .

Абразивный материал – кварцевая крупка месторождения г. Хрустальная с размером зерен 0,5-0,9 мм и с относительным содержанием влаги не более 0,15 %.

Образцы для испытаний на эрозию изготавливали в виде пластин размером $20 \times 15 \times 4$ мм.

Количество абразивного материала 2,5 кг.

Время испытания 15 мин.

Частота вращения ротора 3000 об/мин.

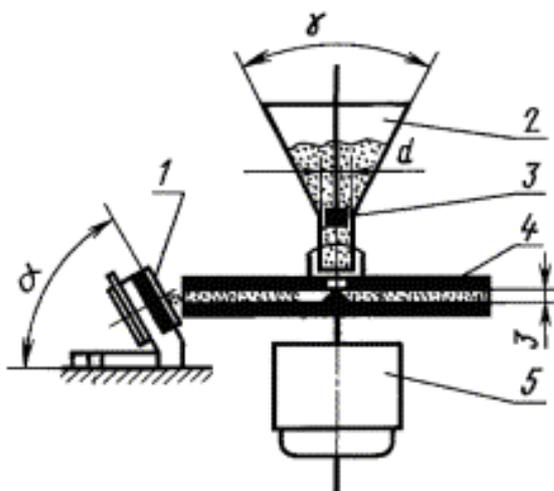


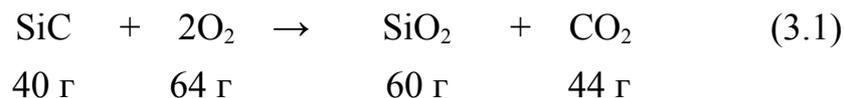
Рисунок 2.4 – Схема установки образцов. 1 – образец; 2 – бункер; 3 – заслонка; 4 – ротор; 5 – двигатель

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ЦИРКОНИСТОГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ВОЗДУХЕ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

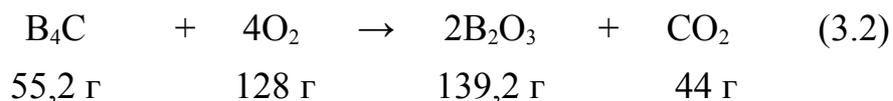
В цирконистографитовых огнеупорах при нагревании на воздухе протекают сложные физико-химические процессы, связанные с окислением стеклоуглерода (коксового остатка от фенолформальдегидной смолы) и графита. В состав цирконистографитовых материалов вводят специальные антиокислительные добавки (антиоксиданты), которые способствуют замедлению процесса окисления углерода. В качестве антиоксидантов мы использовали карбид кремния и карбид бора (таблица 3.1).

Карбид кремния в чистом кислороде при температуре 1300°C окисляется не полностью, что связано с образованием на поверхности защитного слоя из оксида кремния с температурой плавления 1710°C [105].

Карбид бора в зависимости от дисперсности начинает окисляться при температуре 550°C [106]. Температура плавления оксида бора 450°C, а оксида кремния 1710°C. С повышением температуры оксид бора хуже защищает карбид бора от окисления, чем оксид кремния.



При полном окислении 40г карбида кремния, образуется 60г диоксида кремния. Увеличение массы в полтора раза. 40 г карбида кремния занимают объем 12,5 см³. 60 г диоксида кремния занимают объем 27,3 см³. Увеличение объема в 2,2 раза.



При полном окислении 55,2 г карбида бора, образуется 139,2 г оксида бора. Увеличение массы в 2,5 раза. 55,2 г карбида бора при плотности 2,52

г/см³ занимают объем 21,9 см³. 139,2 г оксида бора занимают объем 77,3 см³. Увеличение объема в 3,5 раза.

Повышение давления будет способствовать протеканию реакций (3.1) и (3.2) в прямом направлении.

3.1. Исследование кинетики окисления цирконистографитовых материалов

Термогравиметрические кривые, полученные для 16 образцов различного состава в температурном интервале 50 – 1200^oС, представлены на рисунке 3.1. Скорость нагрева образцов составляла 10^oС/мин. Измерения проводились в токе воздуха со скоростью подачи 50 мл/мин. Состав образцов представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Состав исследуемых образцов, % мас.

| Образец | ZrO ₂ (крупная фракция), % | Графит, % | Смола, % | SiC, % | B ₄ C, % | Масса навески, мг |
|---------|---------------------------------------|-----------|----------|--------|---------------------|-------------------|
| 1 | 40 | 10 | 7,5 | - | - | 404,73 |
| 2 | 56 | 10 | 6,5 | - | - | 409,30 |
| 3 | 40 | 20 | 6,5 | - | - | 243,66 |
| 4 | 56 | 20 | 7,5 | - | - | 229,07 |
| 5 | 40 | 10 | 6,5 | 5 | - | 352,65 |
| 6 | 56 | 10 | 7,5 | 5 | - | 404,30 |
| 7 | 40 | 20 | 6,5 | 5 | - | 399,88 |
| 8 | 56 | 20 | 7,5 | 5 | - | 382,73 |
| 9 | 40 | 10 | 6,5 | - | 3 | 351,00 |
| 10 | 56 | 10 | 7,5 | - | 3 | 387,02 |
| 11 | 40 | 20 | 6,5 | - | 3 | 260,32 |
| 12 | 56 | 20 | 7,5 | - | 3 | 286,96 |
| 13 | 40 | 10 | 7,5 | 5 | 3 | 377,05 |
| 14 | 56 | 10 | 6,5 | 5 | 3 | 369,47 |
| 15 | 40 | 20 | 6,5 | 5 | 3 | 286,26 |
| 16 | 56 | 20 | 7,5 | 5 | 3 | 265,16 |

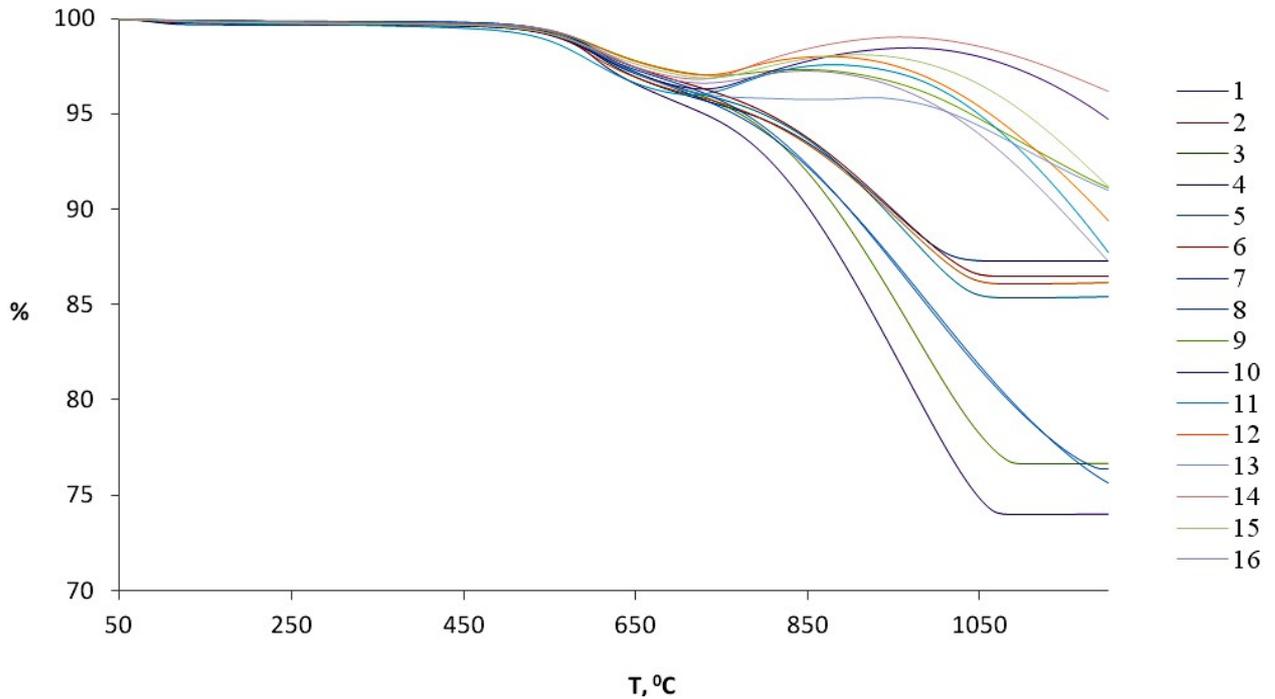


Рисунок 3.1 – Термограммы цирконистографитовых образцов (химический состав образцов приведен в таблице 3.1)

При анализе термогравиметрических кривых, представленных на рисунке 3.1, видно, что состав исследуемых образцов достаточно сильно влияет на стойкость цирконистографитового материала к окислению. Представленные зависимости можно разделить на несколько участков, каждый из которых можно описать типичными процессами, протекающими при нагреве исследуемых материалов на воздухе.

В температурном интервале 50 – 450°C во всех образцах окисление отсутствует (кривые 1-16 практически не различимы между собой). Небольшая потеря массы (менее 1%) при температуре выше 100°C вероятнее всего указывает на испарение поверхностно адсорбированной влаги. Вплоть до 500°C масса образцов не изменяется, что говорит об отсутствии каких-либо реакций, протекающих в образцах.

В температурном интервале 450-700°C во всех образцах наблюдается заметное уменьшение массы (~ 5%). Это можно объяснить окислением стеклоуглерода (коксового остатка), который входит во все образцы.

Выше 650°C уже заметны отличия форм гравиметрических кривых, соответствующих образцам с различным составом. При температуре 720°C начинает интенсивно окисляться чешуйчатый графит, входящий в состав образцов. Во всех образцах, не имеющих в качестве антиоксиданта карбида бора, наблюдается заметное уменьшение массы вследствие интенсивного окисления.

Реакции, проходящие с участием углерода, можно описать выражениями:



3.2. Анализ процессов окисления графита, используемого для получения цирконистографитовых материалов

Исследования процессов окисления цирконистографитовых огнеупоров нами проводились в несколько этапов. Вначале был изучен процесс окисления графита, использованного при изготовлении образцов цирконистографитовых материалов.

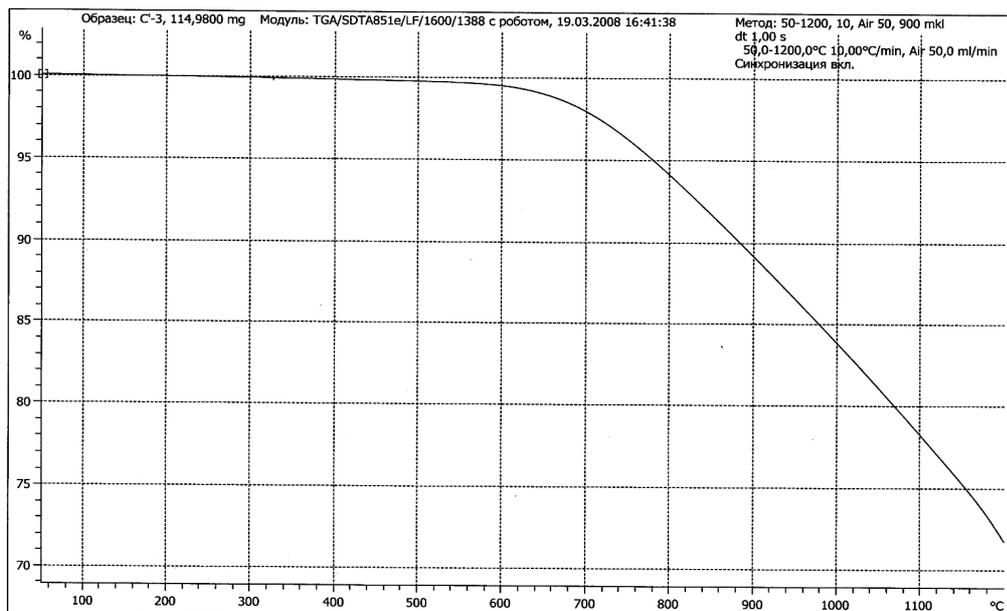


Рисунок 3.2 – Термограмма графита, полученная в токе воздуха

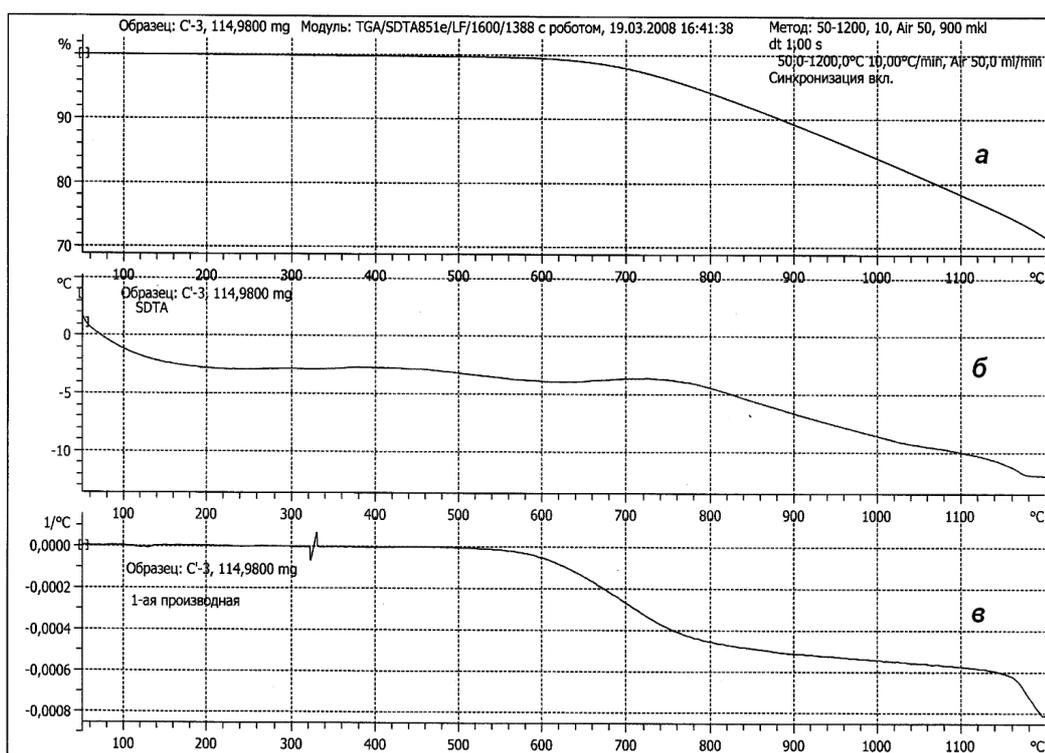


Рисунок 3.3 – Результаты термогравиметрического анализа графита на воздухе: а – термограмма; б – тепловой эффект реакции окисления; в – скорость реакции окисления.

Из рисунков 3.2, 3.3 понятно, что уменьшение массы образца при температуре выше 600°C связано с процессами окисления углерода на

воздухе. Скорость окисления увеличивается в температурном интервале 550-750°C и стабилизируется при температурах больше 750°C. Также при температуре выше 800°C заметно изменение теплового эффекта реакции, что, скорее всего, связано с протеканием реакции (3.4). Нами были проведены термодинамические расчеты с использованием программного пакета HSC Chemistry 6.1. Результаты расчетов представлены в таблице 3.2.

Результаты расчетов показывают, что при температуре меньше 700°C протекание реакции в прямом направлении термодинамически невозможно, что подтверждает положительное значение энергии образования монооксида углерода (таблица 3.2). При температуре выше 700°C равновесие реакции смещено вправо, что приводит к образованию CO. При этом CO в основном образуется внутри пор, а на поверхности материала и в объеме газовой фазы содержание CO остается незначительным.

Таблица 3.2 – Термодинамические характеристики реакции $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$

| T, C | ΔH , кДж | ΔS , Дж/К | ΔG , кДж | K | Log(K) |
|------|------------------|-------------------|------------------|------------|--------|
| 650 | 171,312 | 176,066 | 8,776 | 3,187E-001 | -0,497 |
| 660 | 171,223 | 175,971 | 7,016 | 4,048E-001 | -0,393 |
| 670 | 171,133 | 175,875 | 5,257 | 5,115E-001 | -0,291 |
| 680 | 171,042 | 175,779 | 3,498 | 6,431E-001 | -0,192 |
| 690 | 170,950 | 175,683 | 1,741 | 8,046E-001 | -0,094 |
| 700 | 170,857 | 175,587 | -0,015 | 1,002E+000 | 0,001 |
| 710 | 170,763 | 175,491 | -1,771 | 1,242E+000 | 0,094 |
| 720 | 170,668 | 175,395 | -3,525 | 1,533E+000 | 0,185 |
| 730 | 170,573 | 175,299 | -5,279 | 1,883E+000 | 0,275 |
| 740 | 170,476 | 175,203 | -7,031 | 2,304E+000 | 0,363 |
| 750 | 170,379 | 175,108 | -8,783 | 2,808E+000 | 0,448 |

На рисунке 3.4 представлено процентное содержание азота в газовой фазе в зависимости от температуры процесса.

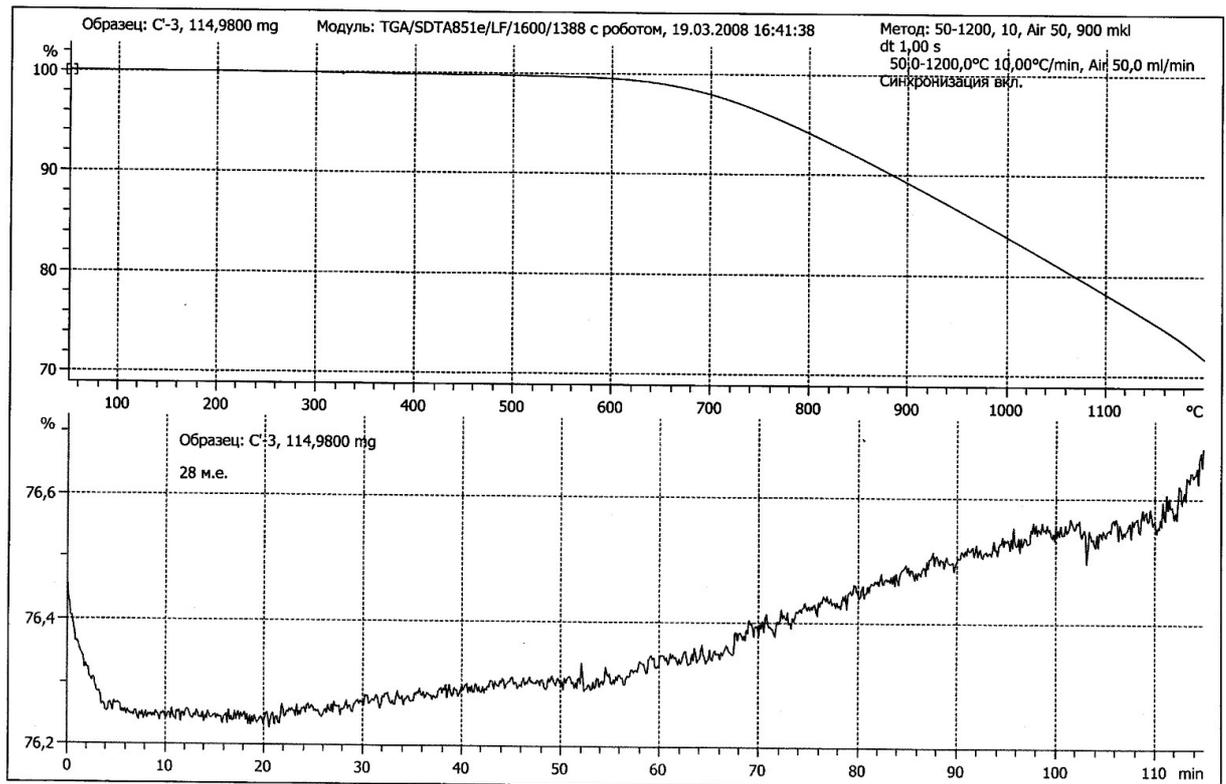


Рисунок 3.4 – Содержание азота в газовой фазе

При температуре до 250°C процентное содержание компонента не меняется и остается на уровне 76,25 %. Так как измерения проводились в токе воздуха, то данное значение вполне соответствует содержанию азота в атмосфере.

В температурном интервале $250-700^{\circ}\text{C}$ наблюдается небольшое увеличение содержания азота, вероятно, это связано с уменьшением содержания кислорода в газовой фазе вследствие протекания процесса окисления углерода на поверхности материала по реакции (3.3).

При температуре выше 750°C продолжается интенсивное окисление материала кислородом. Помимо протекания реакции (3.3) становится термодинамически возможным протекание реакции (3.4), однако вклад такой реакции в механизм процесса небольшой и обусловлен, в основном, взаимодействием CO_2 с графитом в порах материала. Масс-спектр компонента с атомной массой 32 представлен на рисунке 3.5.

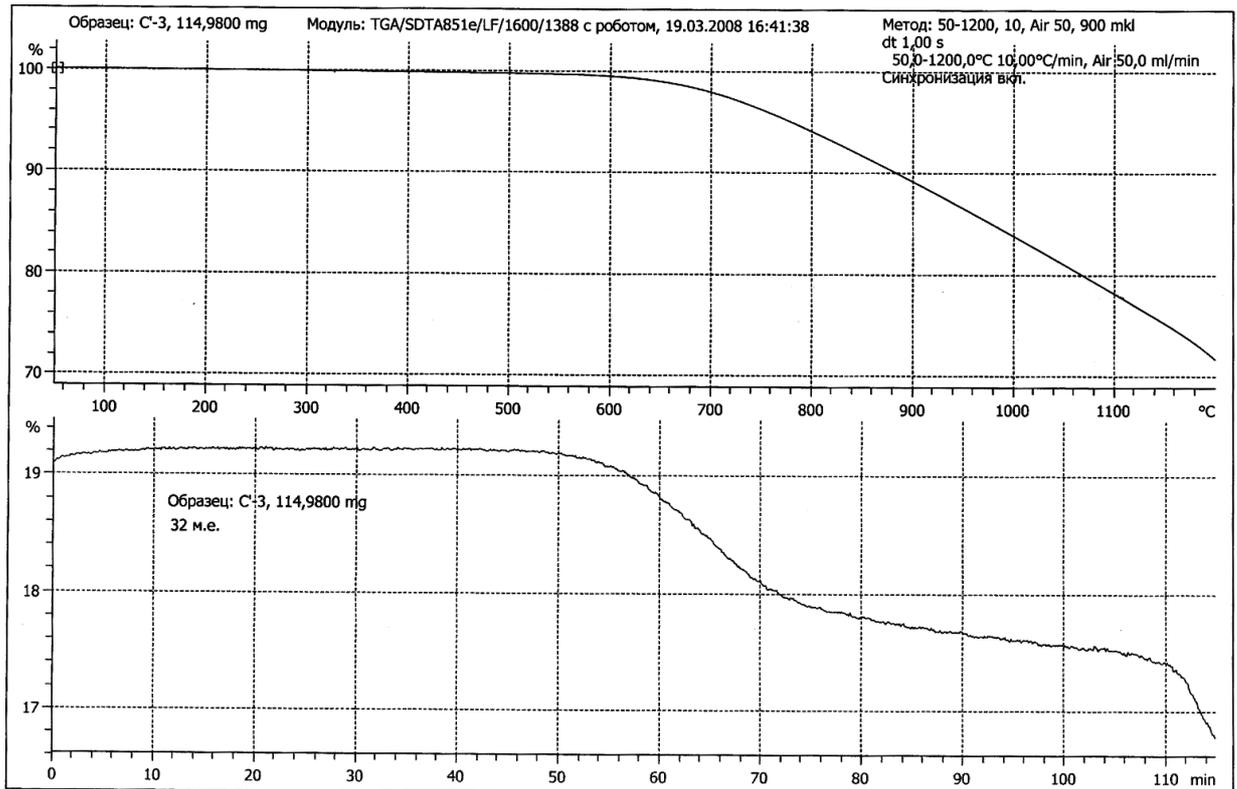


Рисунок 3.5 – Содержание кислорода в газовой фазе

Данные, представленные на рисунке 3.5, показывают, что начальное процентное содержание кислорода примерно соответствует его содержанию в атмосферном воздухе. Заметное снижение содержания кислорода в газовой фазе (~1,4%) при температуре свыше 600°C обусловлено связыванием молекулярного кислорода в соединение вида CO_2 , и интенсивным протеканием реакции (3.3).

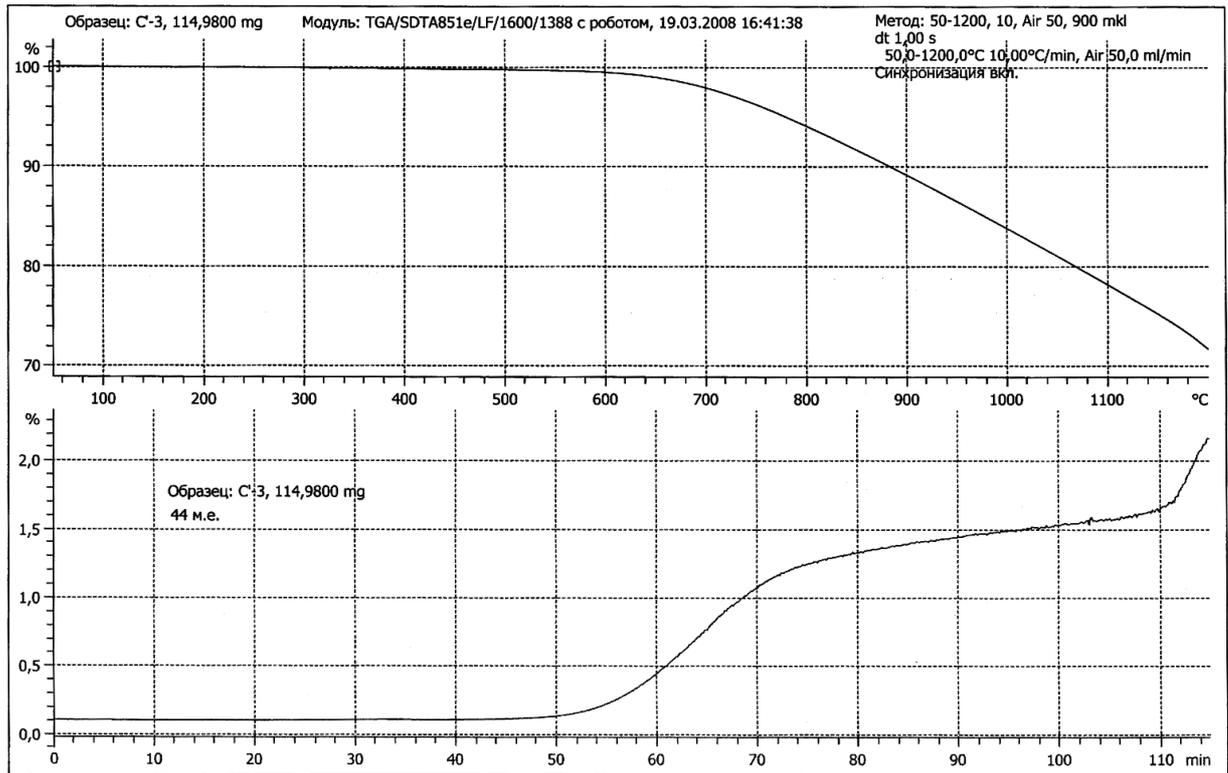


Рисунок 3.6 – Изменение содержания углекислого газа в газовой фазе в процессе окисления графитовой составляющей

Представленная зависимость (Рисунок 3.6) соответствует содержанию CO_2 в газовой фазе. Следует отметить, что данные, представленные на рисунках 3.5 и 3.6, хорошо согласуются между собой.

По результатам, полученным при анализе термограмм чешуйчатого графита, можно сделать несколько выводов:

- графит, используемый для получения цирконистографитовых материалов, стоек к окислению до 500°C ;
- при температуре выше 700°C начинается процесс его интенсивного окисления.

Основной механизм окисления:



Реакция в порах:



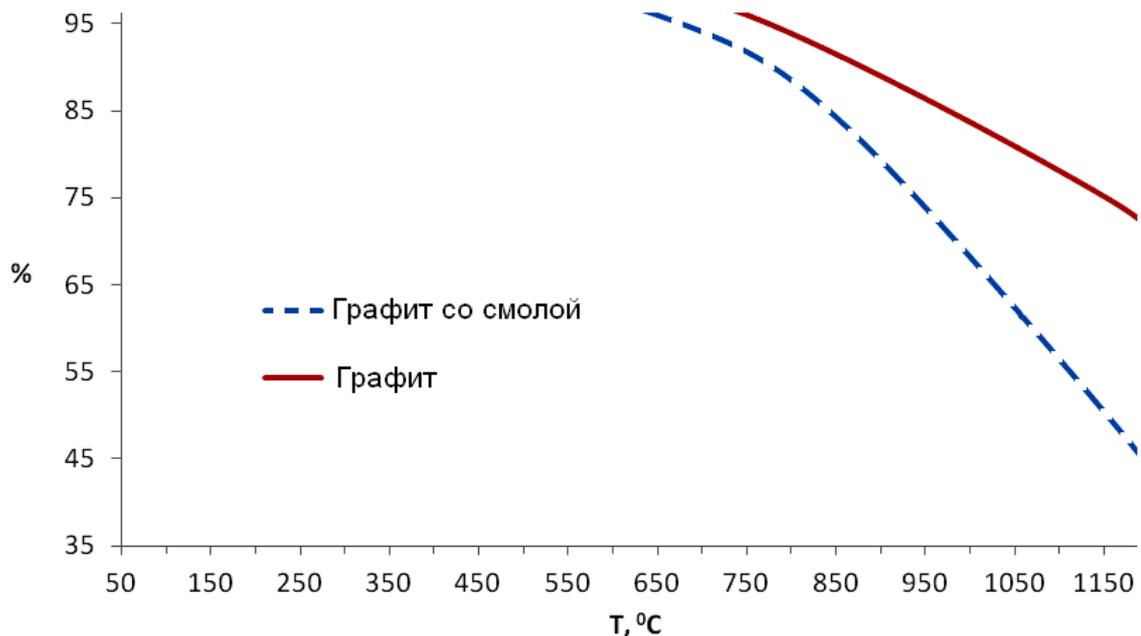
- значительная потеря массы образца (~25%) связана с окислением углерода не только на поверхности, но и проникновением окислителя в поры. Поэтому для подавления процессов окисления графита необходимо модифицировать его веществами, которые при повышении температуры будут способствовать закупорке и изоляции пор.

3.3. Анализ процессов окисления графита с добавлением смолы

Был проведен термический анализ образцов графита и графита, связанного смолой. Образец графита, связанного смолой, перед термическим анализом был термообработан в неокислительной среде при температуре 950°C.

На рисунке 3.7 представлена термограмма графита с добавкой и без добавки смолы.

Рисунок 3.7 – Термограммы графита с добавкой и без добавки смолы.



На представленных термограммах отчетливо проявляется различие в форме кривых и зависимости убыли массы от нагрева материала. На линии, соответствующей термограмме графита с добавкой смолы, присутствует «ступенька», что связано с окислением коксового остатка от смолы. На термограмме графита «ступенька» отсутствует (Рисунок 3.2) и реакция горения протекает по механизму, рассмотренному выше. Наличие смолы в

образцах также способствует более интенсивному окислению материала (убыль массы в два раза выше, чем для графита без смолы).

3.4. Анализ процессов окисления цирконистографитовых образцов без антиоксидантов

На рисунке 3.8 представлены термограммы цирконистографитовых материалов без антиоксидантов с различным содержанием крупных частиц диоксида циркония, смолы и графита.

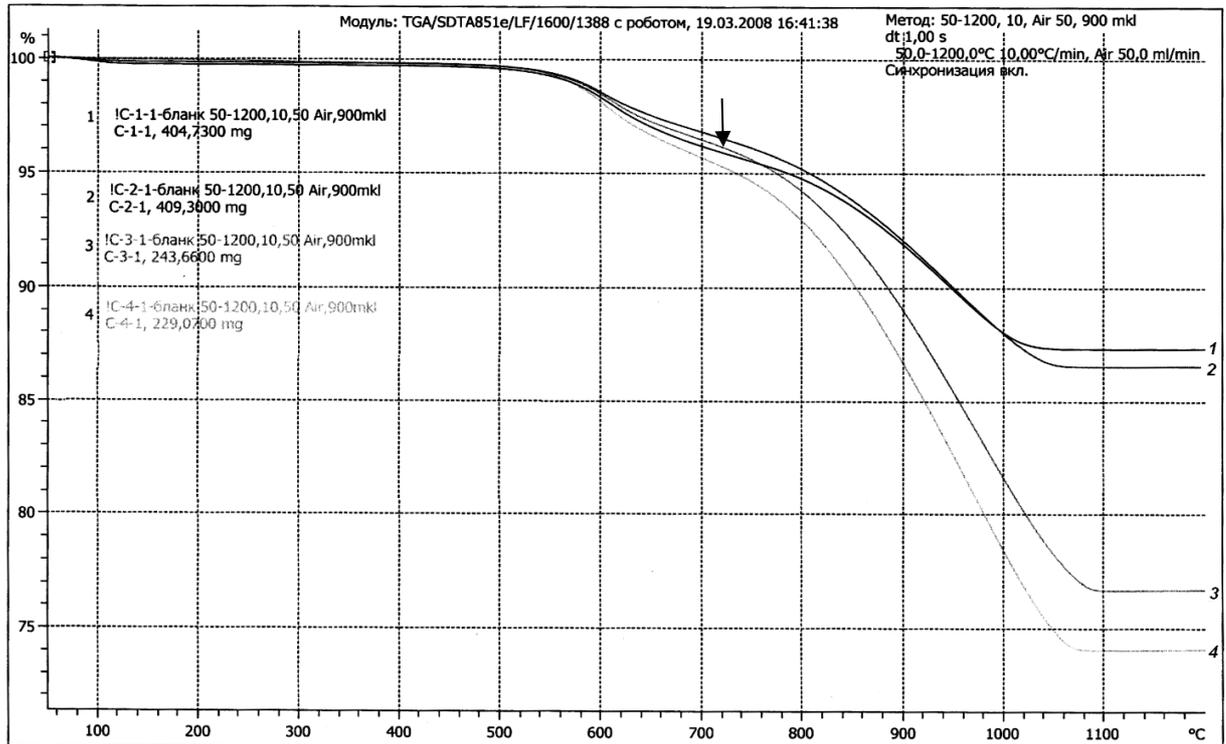


Рисунок 3.8 – Термограммы цирконистографитовых материалов без антиоксидантов

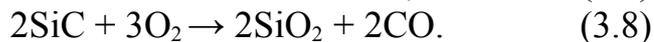
1 – С (10%), смола (7,5%); 2 – С (10%), смола (6,5%);
 3 – С (20%), смола (6,5%); 4 – С (20%), смола (7,5%)

При изучении термограммы становится ясно, что убыль массы образцов обусловлена различным содержанием графита в них. Так, образцы с большим содержанием графита дают большую потерю массы при окислении. Отсутствие изменения массы при температурах более 1000 и 1100°C для образцов 1,2 и 3,4 соответственно, объясняется почти полным выгоранием углерода и графита и переходом его в газовую фазу в виде CO_2 при более низких температурах. Потеря массы образцов 1 и 2 (~13 и ~14%)

соответствует начальному содержанию углерода в них (~10%). Различие в убыли массы образцов 1,2 и 3,4 обусловлено различным содержанием смолы, которая способствует образованию связывающего углерода. Наличием смолы можно также объяснить появление «ступеньки» в интервале температур 600-700°C. На кривой убыли массы материалов без антиоксидантов наблюдаются две ступени (Рисунок 3.8). Первая ступень соответствует выгоранию связующего углерода (коксового остатка от фенолформальдегидной смолы), вторая ступень связана с окислением графита. О том, что при этом происходит окисление углерода, свидетельствует вид кривой SDTA, на которой наблюдаются два экзоэффекта (Рисунок 3.14). В продуктах окисления содержится углекислый газ, что подтверждается данными масс-спектрометра. Установлено, что по истечении времени эксперимента происходит полное выгорание графита во всех образцах.

3.5. Анализ процессов окисления цирконистографитовых образцов с добавкой SiC

Карбид кремния окисляется при высоких температурах в атмосфере кислорода с образованием тонкой пленки диоксида кремния. Основные реакции окисления:



Энергия активации этих реакций колеблется от 120 до 420 кДж/моль [107]. Причем, при окислении до 1200°C образующаяся пленка SiO₂ – аморфная, но при длительных выдержках в этих условиях она может кристаллизоваться. По данным [108], для углеродсодержащих композиционных материалов на основе SiC образующаяся пленка SiO₂ может содержать трещины, для залечивания которых очень эффективным является введение добавок карбида бора. При окислении последнего происходит образование стеклофазы на основе B₂O₃.

По данным, полученным нами при окислении цирконистографитовых материалов с добавкой SiC и представленным на рисунке 3.9, можно сделать

вывод, что добавка до 5% карбида кремния к цирконистографитовому материалу практически не влияет на стойкость к окислению в исследуемом интервале температур (до 1200°C). Ввиду малого содержания SiC образующая пленка SiO₂, не обладая необходимой сплошностью (пленка не может покрыть всю поверхность огнеупора) и наличием на поверхности микротрещин, не оказывает защитного действия.

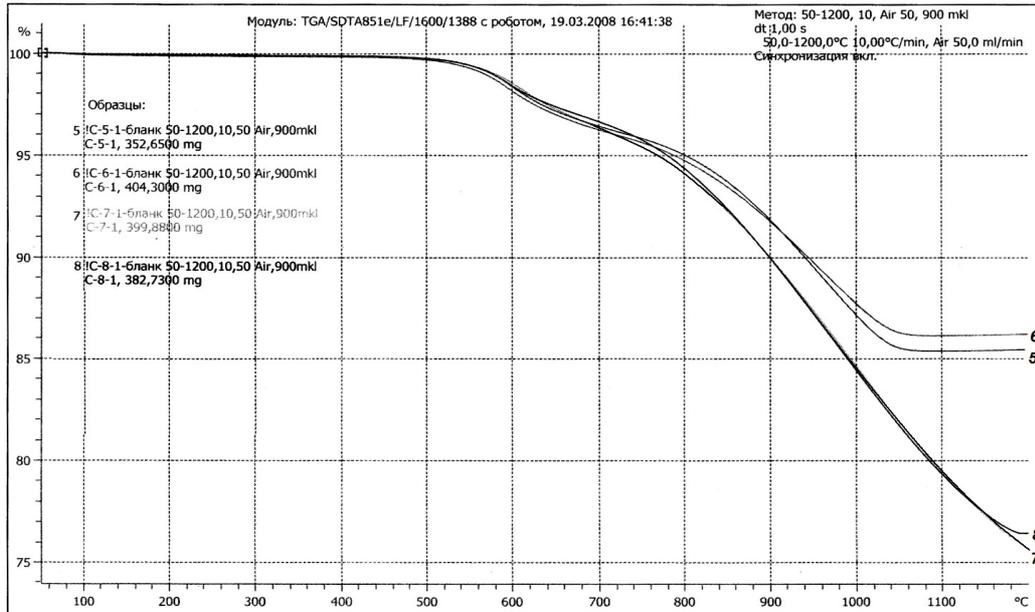


Рисунок 3.9 – Термограммы цирконистографитовых материалов с добавкой 5%SiC : 5 – C (10%), смола (6,5%); 6 – C (10%), смола (7,5%); 7 – C (20%), смола (6,5%); 8 – C(20%), смола (7,5%)

3.6. Анализ процессов окисления цирконистографитовых образцов с добавкой В₄С

Нами было проведено исследование влияния добавки карбида бора к цирконистографитовым материалам на стойкость их к окислению на воздухе при высоких температурах. Полученные термограммы представлены на рисунке 3.10.

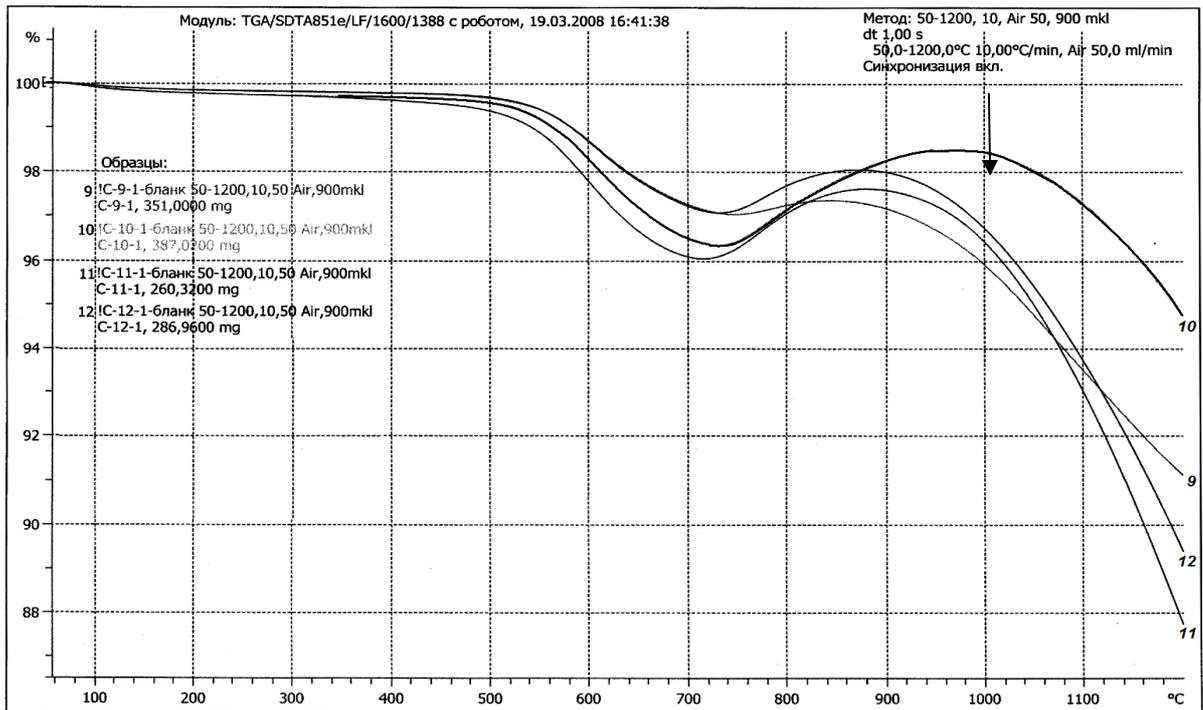


Рисунок 3.10 – Термограммы цирконистографитовых материалов с добавкой 3%B₄C : 9 – C (10%), смола (6,5%); 10 – C (10%), смола (7,5%); 11 – C (20%), смола (6,5%); 12 – C(20%), смола (7,5%).

По данным авторов [109], при температуре 600°C карбид бора на воздухе практически не окисляется, но с ростом температуры процесс окисления активизируется (Рисунок 3.11). При температуре 800°C наблюдается убыль массы, связанная с образованием газообразных продуктов реакции (CO и CO₂). При 1000°C происходит прирост массы с ускорением процесса на более поздних стадиях, что связано с интенсивным образованием оксида бора, а при 1200°C – значительная убыль массы, связанная с ростом летучести B₂O₃ (T_{кип}(B₂O₃)=2250°C).

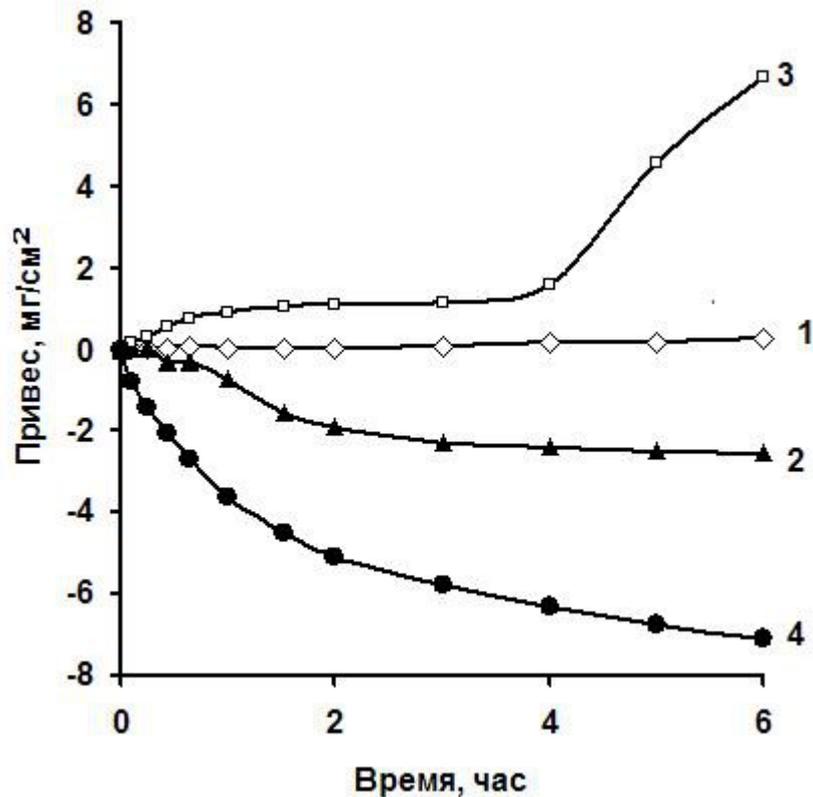
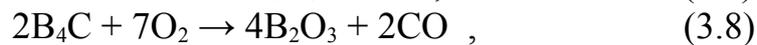


Рисунок 3.11 – Кинетика окисления B_4C на воздухе: 1 – 600; 2 – 800; 3 – 1000; 4 – 1200 °C [109].

Термодинамический анализ показывает, что наиболее предпочтительными реакциями процесса окисления карбида бора являются [109]:



На рисунке 3.10 представлена термограмма цирконистографитового материала, содержащего в качестве антиоксиданта 3 мас.% карбида бора. Окисление карбида бора начинается при 500 °C и становится заметным при 800-900 °C. До температуры 700 °C вид кривой идентичен зависимостям, представленным на рисунках 3.8 и 3.9, убыль массы образцов в основном связана с окислением графита. Однако при температуре 700 °C убыль массы прекращается и в температурном интервале 700-850 °C (для образцов 9,11,12) наблюдается увеличение массы образцов, что, вероятно, связано с протеканием реакции (3.9), а также с тем, что оксид бора, образующийся в

результате реакции, находится при этой температуре в расплавленном состоянии. Жидкий B_2O_3 хорошо смачивает поверхность огнеупора, заполняет поры и поверхностные дефекты, тем самым ограничивая доступ кислорода к поверхности графита. Как показывают экспериментальные данные, при температуре выше $1000^\circ C$ идет значительная убыль массы образцов, что связано с увеличением летучести B_2O_3 .

Добавка карбида бора в качестве антиоксиданта положительно сказывается на стойкости цирконистографитового материала к окислению. Масса образцов, содержащих карбид бора, после эксперимента в среднем на 10 % превышает массу образцов с карбидом кремния.

3.7. Анализ процессов окисления цирконистографитовых

образцов с добавками SiC и B_4C

На рисунке 3.12 представлены термограммы образцов цирконистографитового материала, содержащие карбиды кремния и бора в качестве антиоксидантов. Как и на предыдущем рисунке 3.10 присутствует пик, соответствующий увеличению массы образцов вследствие окисления карбида бора.

Скорость процесса окисления цирконистографитовых материалов с различным составом представлена на рисунке 3.13.

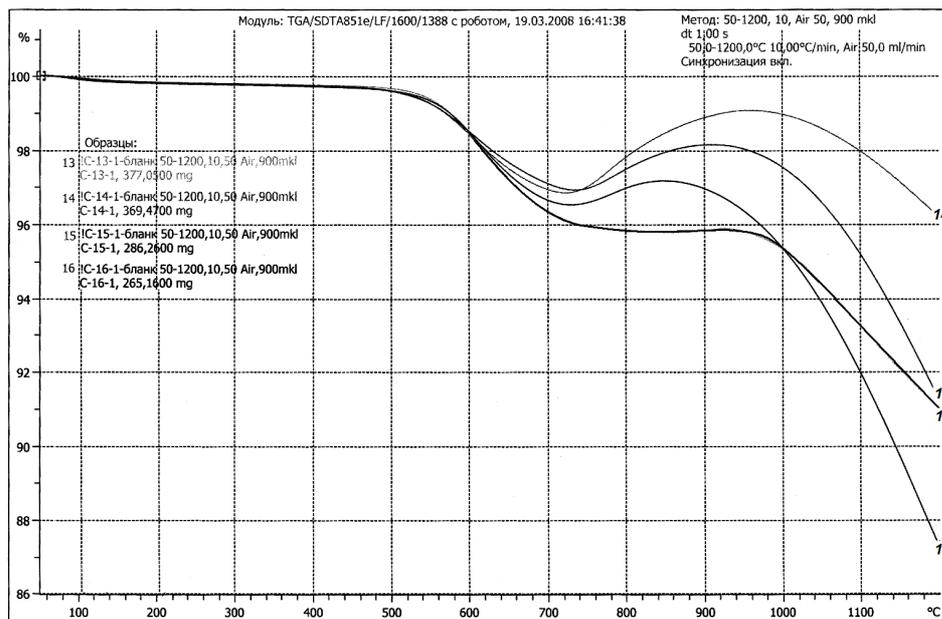


Рисунок 3.12 – Термограммы цирконистографитовых материалов с добавками 3%В₄С и 5%SiC : 13 – С (10%), смола (6,5%); 14 – С (10%), смола (7,5%); 15 – С (20%), смола (6,5%); 16 – С (20%), смола (7,5%)

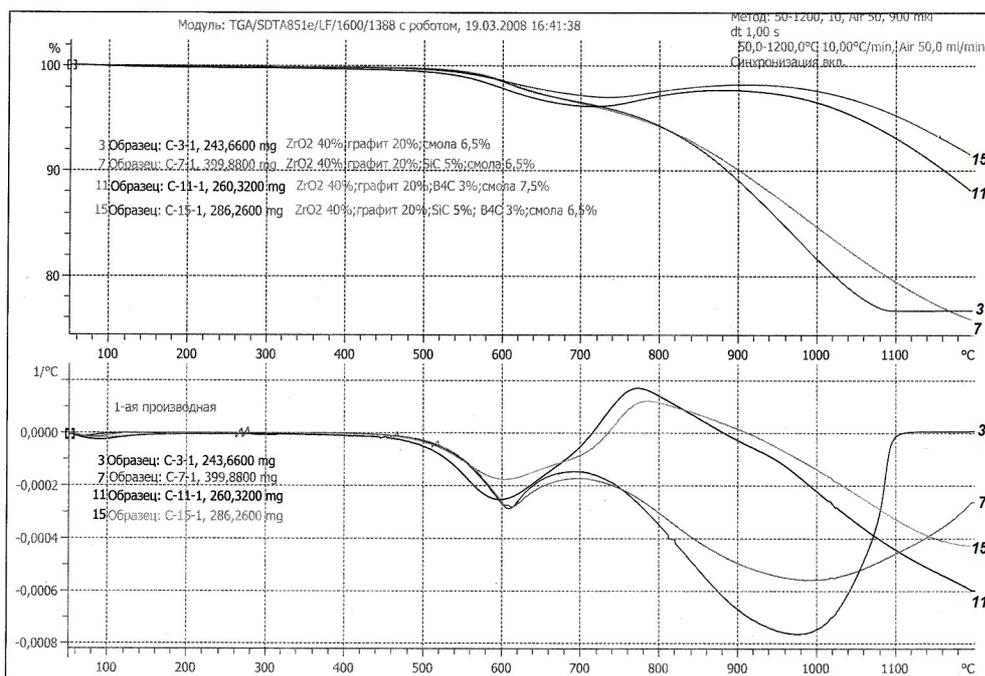


Рисунок 3.13 – Скорость процесса окисления образцов с различным составом 3 – С (20%), смола (6,5%); 7 – С (20%), SiC (5%), смола (6,5%); 11 – В₄С (3%), С (20%), смола (7,5%); 15 – В₄С (3%), С (20%), SiC (5%), смола (6,5%)

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- на стойкость к высокотемпературному окислению цирконистографитовых материалов на воздухе значительное влияние оказывает их состав;
- установлено, что до температуры 500°C цирконистографитовые огнеупоры практически не окисляются на воздухе;
- зерновой состав диоксида циркония практически не оказывает влияния на процесс окисления;
- введение в качестве добавки в цирконистографитовые материалы карбида бора до 3% позволяет существенно повысить их стойкость к окислению на воздухе;
- введение добавок карбида кремния в цирконистографитовые материалы способствует повышению стойкости их при окислении на воздухе при условии введения добавок B_4C .

3.8. Определение энергии активации процесса окисления цирконистографитовых материалов

Скорость химической реакции зависит от степени превращения (α), температуры (T) и времени (t). Зависимость скорости реакции от степени превращения индивидуальна для каждого процесса и должна быть определена экспериментально.

Для простых реакций зависимость скорости реакции от степени превращения может быть определена с помощью модели n -порядка. Для сложных реакций данная модель дает недостоверный результат, поэтому применяют метод безмодельной кинетики. Данный метод основан на предположении, что зависимость скорости реакции от степени превращения и величина энергии активации при данной степени превращения являются константами.

При этом энергия активации сложных реакций представляет собой комбинацию энергий активации элементарных стадий. Иногда, помимо

истинной энергии активации, определяемой по уравнению Аррениуса, используют понятие "кажущейся". Например, если константы скоростей гетерогенно-каталитических реакций определяют по изменению объемных концентраций исходных веществ и продуктов, то кажущаяся энергия активации отличается от истинной на величину тепловых эффектов, сопровождающих процессы адсорбции и десорбции реагирующих веществ на поверхности катализатора.

Для изучения сложных реакций (в частности, в условиях воздействия высоких температур) методом безмодельной кинетики используется программный модуль МФК. Для выполнения анализа с помощью данного модуля требуется не менее трех динамических кривых, полученных при различных скоростях нагрева. Типичный вид полученных динамических кривых представлен на рисунке 3.14.

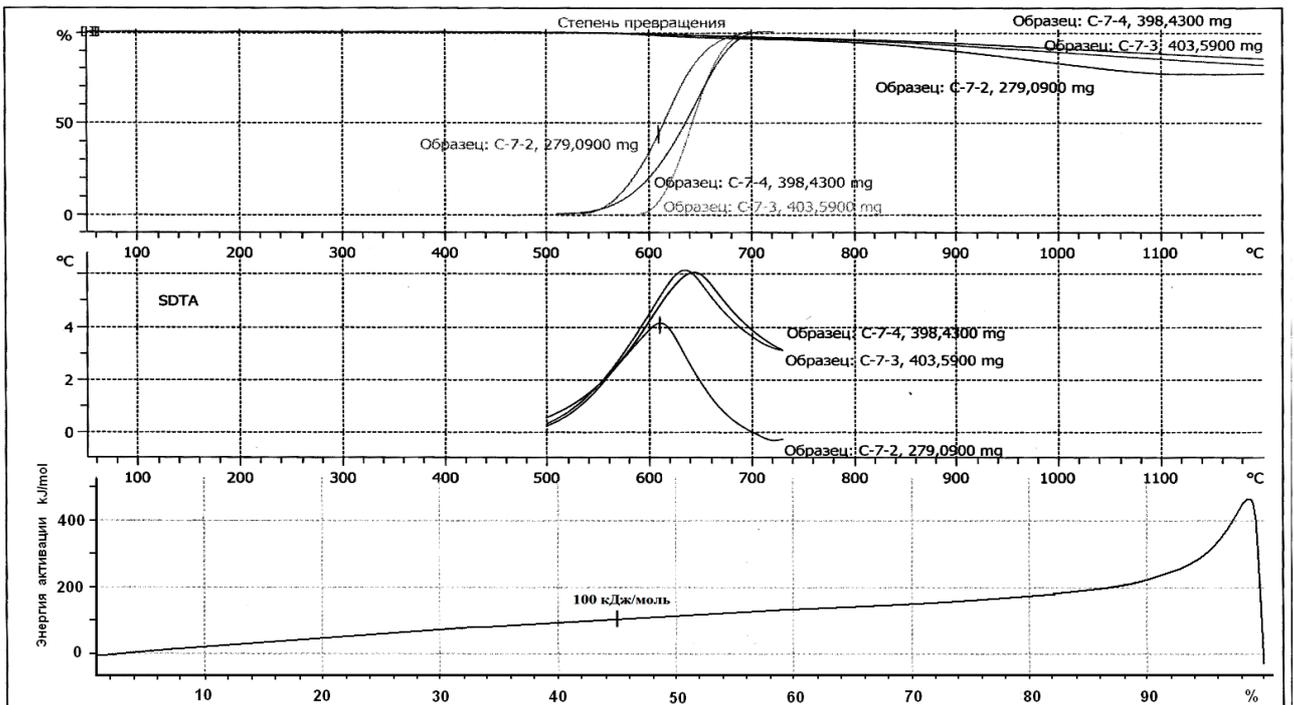


Рисунок 3.14 – Динамические кривые при разной скорости нагрева

Для анализа кривых используется следующее уравнение:

$$\ln \frac{\beta}{T_{\alpha}^2} = \ln \left[\frac{Rk_0}{E_{\alpha}g(\alpha)} \right] - \frac{E_{\alpha}}{R} \frac{1}{T_{\alpha}} \quad (3.10)$$

где $g(\alpha)$ – скорость реакции ;

k_0 – постоянная скорость при бесконечной температуре;

α – степень превращения;

β – скорость нагрева;

E_{α} – энергия активации в функции степени превращения α ;

R – универсальная газовая постоянная.

Для исследования нами были выбраны наиболее типичные образцы в каждой подгруппе опытов. Оценку значений энергии активации проводили путем построения трех кривых окисления с различными скоростями нагрева в заданном температурном интервале 50-1200°C. Состав образцов приведен в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Состав исследуемых образцов

| Образец | С | С-3 | С-7 | С-11 | С-15 |
|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Масса образца, г | 0,25849 | 0,30458 | 0,27909 | 0,26032 | 0,28626 |
| | 0,11078 | 0,28525 | 0,40359 | 0,41115 | 0,28166 |
| | 0,09753 | 0,33741 | 0,39843 | 0,26451 | 0,27929 |
| Состав, мас. % | | | | | |
| ZrO ₂ (0,1-0,5 мм) | - | 40 | 40 | 40 | 40 |
| графит | 100 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| смола | - | 6,5 | 7,5 | 7,5 | 6,5 |
| SiC | - | - | 5 | - | 5 |
| B ₄ C | - | - | - | 3 | 3 |

В таблице 3.4 представлены экспериментальные значения энергии активации в зависимости от степени превращения.

Энергии активации процесса окисления для образцов 3 и 7 находятся на одном уровне. Следовательно, карбид кремния не оказывает влияния на процесс окисления. У образца 11 (с карбидом бора) энергия активации повышается, что свидетельствует о затруднении (замедлении) реакции

окисления. У образца 15 (с SiC и B₄C) энергия активации еще повышается по сравнению с образцом 11. Следовательно, карбид кремния проявляет свойства антиоксиданта в присутствии карбида бора.

Таблица 3.4 – Энергия активации процесса окисления

| Образец | Степень превращения, α , % | Энергия активации, $E_{\alpha \text{ эксп}}$, кДж/моль |
|---------|--------------------------------------|--|
| С | 60 | 250 |
| | 25 | 400 |
| С-3 | 45 | 95 |
| | 95 | 110 |
| С-7 | 45 | 100 |
| | 90 | 95 |
| С-11 | 33 | 180 |
| | 40 | 215 |
| С-15 | 35 | 100 |
| | 50 | 700 |

3.9. Оценка величины тепловых эффектов реакции окисления цирконистографитовых материалов

Тепловые эффекты реакций окисления цирконистографитовых образцов различного состава представлены на рисунке 3.14.

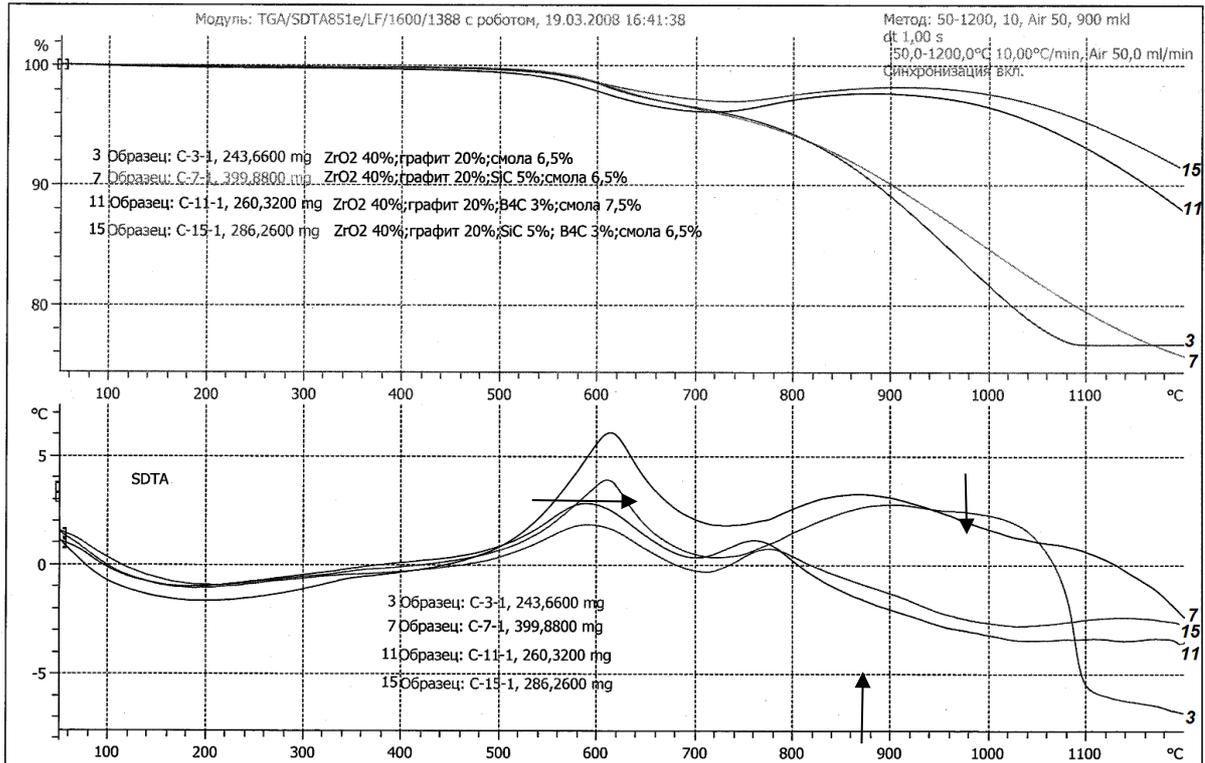


Рисунок 3.14 – Тепловой эффект реакции окисления цирконистографитовых материалов

3 – ZrO_2 (40%), C (20%), смола (6,5%); 7 – ZrO_2 (56%), C (20%), SiC (5%), смола (6,5%); 11 – ZrO_2 (40%), B_4C (3%), C (20%), смола (7,5%); 15 – ZrO_2 (40%), B_4C (3%), C (20%), SiC (5%), смола (6,5%)

При нагревании всех образцов с различными добавками происходит экзотермическая реакция, максимум которой наблюдается при 600 °C. Реакция связана с окислением коксового остатка от смолы, входящей в состав всех образцов. На термограмме чистого графита, представленной на рисунке 3.3, данный экзотермический эффект отсутствует. Экзотермический эффект на термограммах образцов 3,7 соответствует реакции окисления графита. Экзотермический эффект на термограммах образцов 11,15 в интервале 750-800°C соответствует реакции окисления карбида бора.

3.10. Исследования газовой фазы при окислении цирконистографитовых материалов

Исследование газовой фазы проводили масс-спектрометрическим методом путём определения отношения массы к заряду (качества) и количества заряженных частиц, образующихся при том или ином процессе воздействия на вещество. Обработка масс-спектров производилась с помощью программного обеспечения масс-спектрометра. С помощью масс-спектров изучали состояние газовой фазы в процессе эксперимента.

На рисунке 3.15 представлено содержание CO_2 в газовой фазе при протекании процесса окисления.

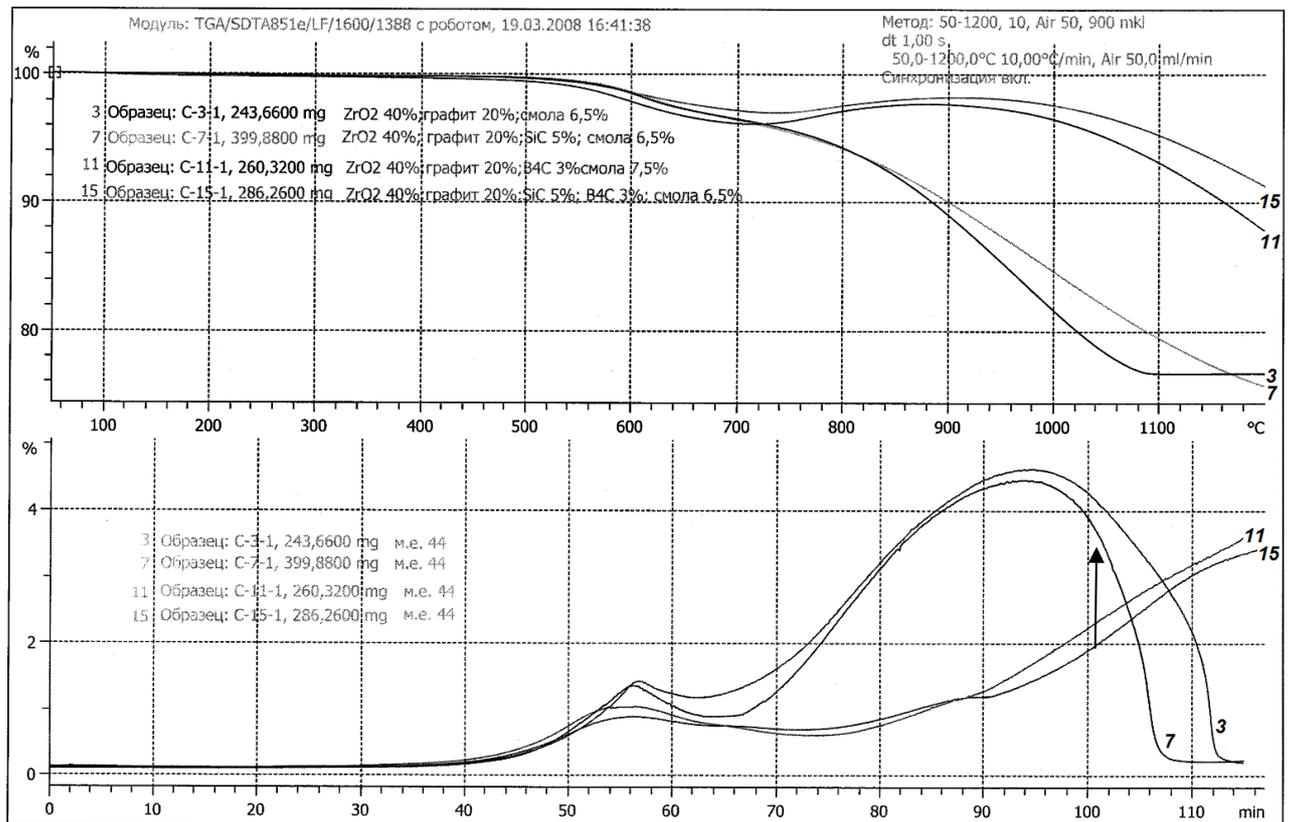


Рисунок 3.15 – Зависимость содержания CO_2 в газовой фазе при различном составе исследуемых образцов

3 – C (20%), смола (6,5%); 7 – C (20%), SiC (5%), смола (6,5%); 11 – B_4C (3%), C (20%), смола (7,5%); 15 – B_4C (3%), C (20%), SiC (5%), смола (6,5%)

Из анализа кривых видно, что повышение содержания CO_2 при окислении образцов 3 и 7 обусловлено в первую очередь окислением графита

и протеканием реакции (3.3). Установлено, что при температуре около 1000°C практически весь графит, содержащийся в образцах, окисляется. Уменьшение содержания CO_2 связано со снижением доли углерода до нуля. Карбид кремния, содержащийся в образце 7, практически не влияет на стойкость материала к окислению.

Кривые 11 и 15, соответствующие образцам, содержащим карбид бора, показывают заметно меньшее выделение CO_2 при той же температуре вследствие лучшей стойкости к окислению.

3.11. Исследование фазового состава твердых продуктов окисления цирконистографитовых материалов

Фазовый анализ был произведен на дифрактометре XPert PRO в медном излучении с Ni фильтром на вторичном пучке. Обработку дифрактограмм производили с помощью программного обеспечения дифрактометра. По дифрактограммам кристаллических образцов определяли фазовый состав, период кристаллических решеток и оценивали размер зерна (ОКР – область когерентного рассеяния).

Рентгеноструктурный анализ твердых продуктов взаимодействия производили только для типичных образцов каждой группы.

Дифрактограмма образца С-3 (С (20%), смола (6,5%)) приведена на рисунке 3.16.

По данным расшифровки дифрактограммы данный, образец содержит только диоксид циркония в двух модификациях: 70 мас.% кубического с размером ОКР 50 нм и 30 мас.% моноклинного с периодами кристаллической решетки $a = 0,5144$, $b = 0,5211$, $c = 0,5314$ нм, $\beta = 99^\circ$ и размером ОКР 35 нм.

Дифрактограмма образца С-7 (С (20%), SiC (5%), смола (6,5%)) приведена на рисунке 3.17.

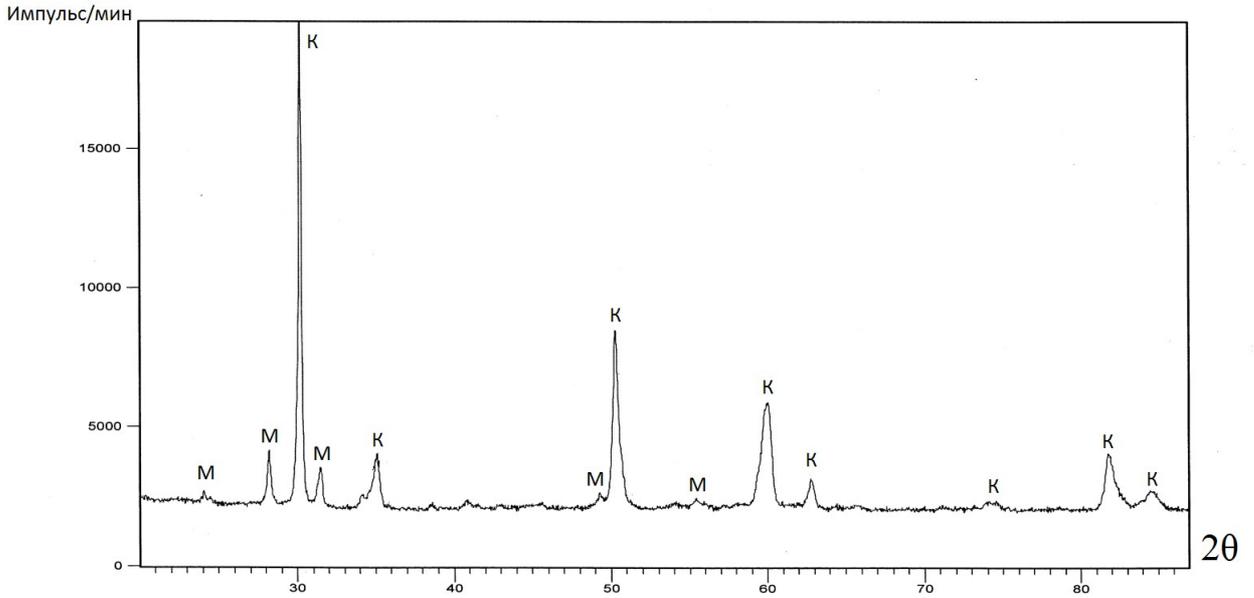


Рисунок 3.16 – Дифрактограмма образца С-3 (С (20%), смола (6,5%).

М – ZrO_2 моноклинный, К – ZrO_2 кубический

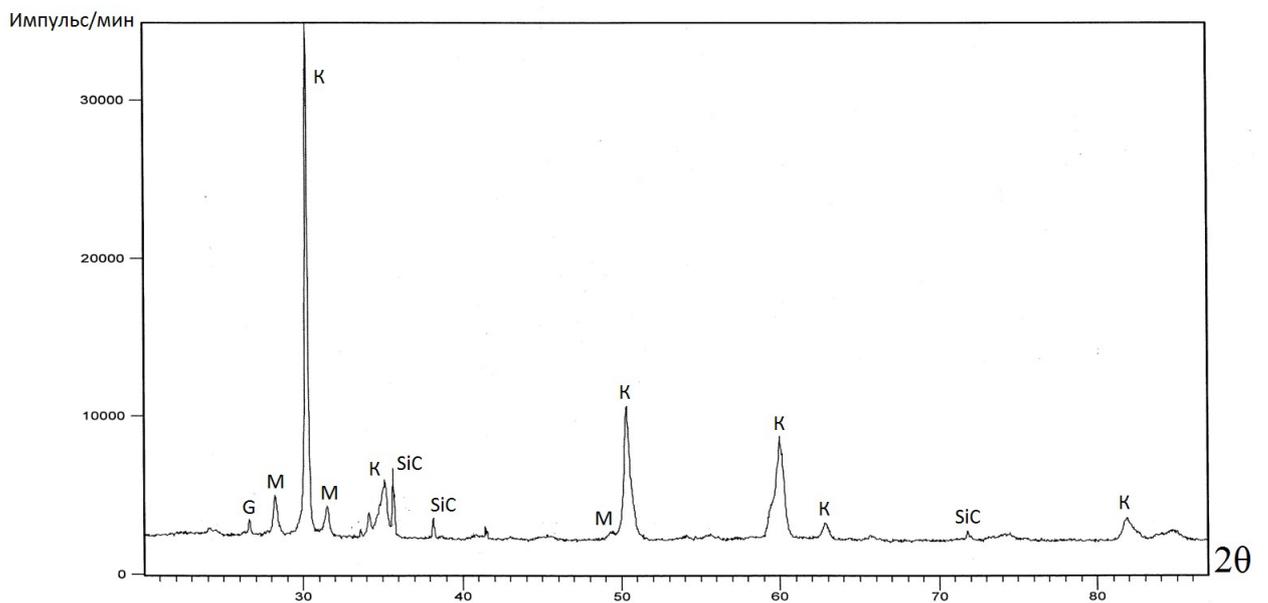


Рисунок 3.17 – Дифрактограмма образца С-7 (С (20%), SiC (5%), смола (6,5%). М – ZrO_2 моноклинный, К – ZrO_2 кубический, G – графит, SiC

– карбид кремния

По данным расшифровки дифрактограммы, данный образец содержит 4 фазы: кубический и моноклинный ZrO_2 , гексагональный SiC и графит.

Кубическая фаза (57,3 мас.%) с размером ОКР 50 нм. Моноклинная фаза (23,4 мас.%) с периодами кристаллической решетки $a = 0,5140$, $b = 0,5212$, $c = 0,5318$ нм, $\beta = 99^\circ$ и размером ОКР 37 нм. Карбид кремния 11,1 мас.%; графит 8,2 мас.%. ОКР графита и карбида кремния больше 150 нм. Данные рентгенофазового анализа подтверждают наличие карбида кремния в образце после окисления, а также в образце имеется малое количество графита.

Дифрактограмма образца С-11 (B_4C (3%), С (20%), смола (7,5%)) приведена на рисунке 3.18.

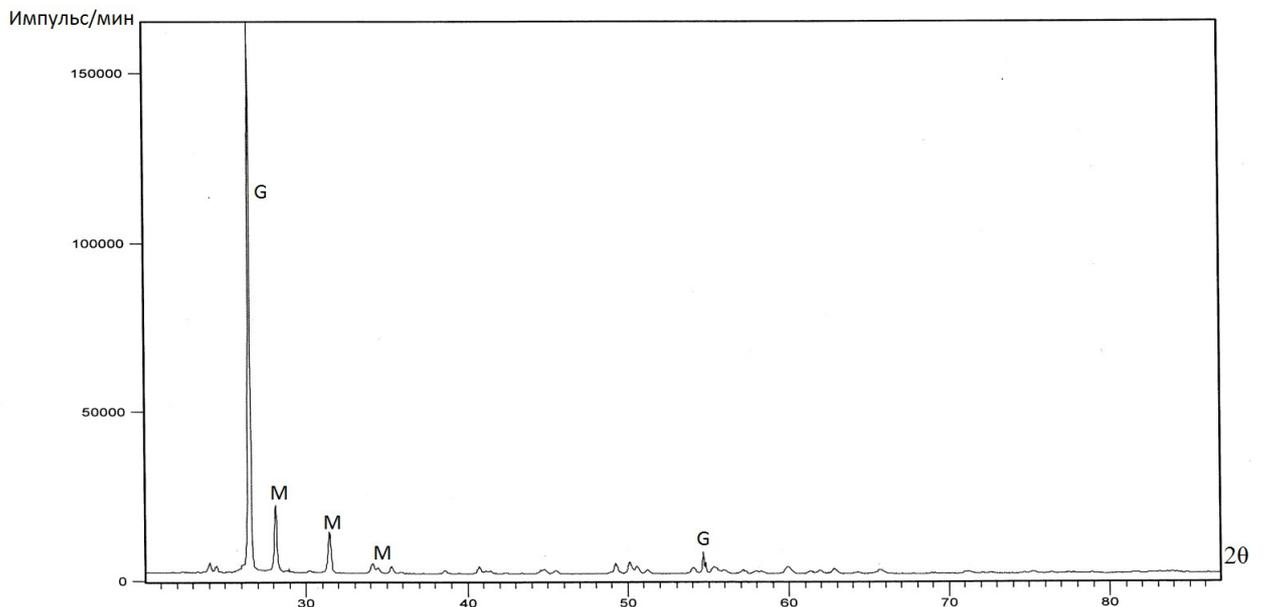


Рисунок 3.18 – Дифрактограмма образца С-11 (B_4C (3%), С (20%), смола (7,5%)). М – ZrO_2 моноклинный, G – графит.

По данным расшифровки дифрактограммы данный образец содержит 18,7 мас.% моноклинного диоксида циркония с периодами кристаллической решетки $a = 0,5148$, $b = 0,5203$, $c = 0,5320$ нм, $\beta = 99^\circ$ и размером ОКР 35 нм; 81,3 мас.% графита с размером ОКР 130 нм и неопознанную фазу (предположительно относящуюся к стеклофазе $B_2O_3+SiO_2$ и не регистрируемую данным прибором). Карбид бора не обнаружен, что свидетельствует о полном его окислении. На дифрактограмме имеется явная

линия графита, отсутствуют рефлекссы, характерные для кубической фазы диоксида циркония.

Дифрактограмма образца C-15 (B_4C (3%), C(20%), SiC (5%), смола (6,5%)) приведена на рисунке 3.19.

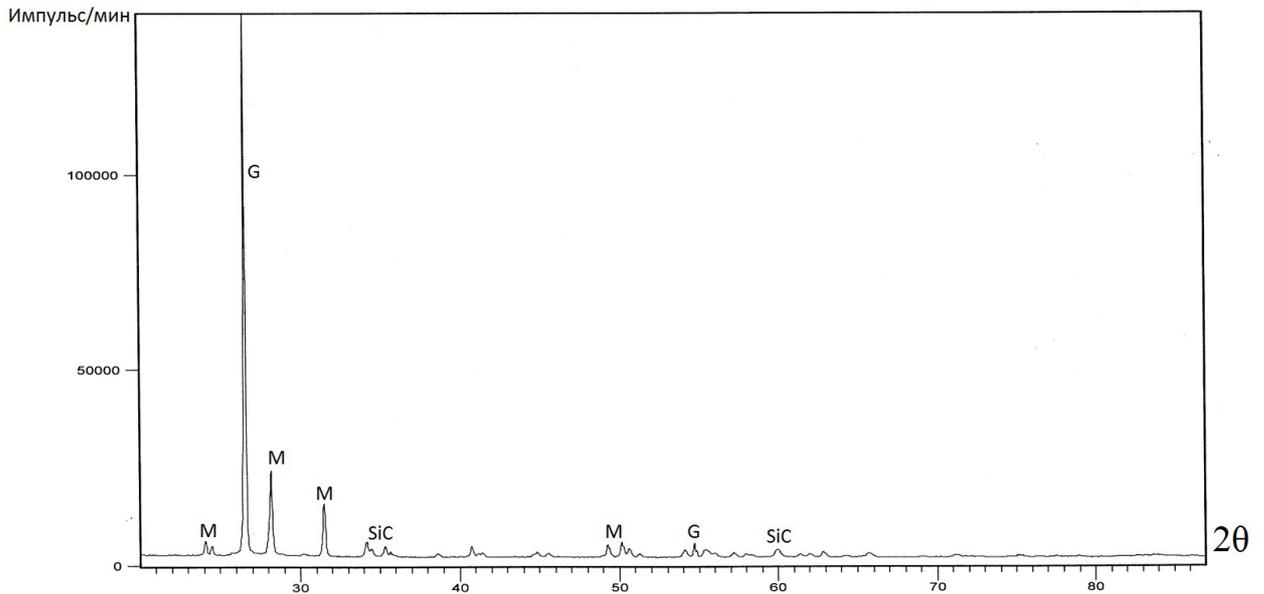


Рисунок 3.19 – Дифрактограмма образца C-15 (ZrO_2 (40%), B_4C (3%), C(20%), SiC (5%), смола (6,5%)). М – ZrO_2 моноклинный, G – графит, SiC – карбид кремния.

На дифрактограмме кроме линий трех идентифицированных фаз видны слабые линии, идентифицировать которые не удалось (предположительно относящиеся к стеклофазе $B_2O_3+SiO_2$ и не регистрируемая данным прибором). Основной фазой в этом образце является графит с размером ОКР больше 150 нм. Моноклинный диоксид с периодами кристаллической решетки $a = 0,5148$, $b = 0,5205$, $c = 0,5319$ нм, $\beta = 99,2^\circ$ и размером ОКР 75 нм. Карбида кремния около 1мас.%.

Периоды кристаллической решетки моноклинного диоксида циркония, определенные с погрешностью 0,0001 нм, немного отличаются для разных образцов. Есть вероятность, что в нем присутствуют примеси.

Данные рентгенофазового анализа подтверждают неэффективность карбида кремния как антиоксиданта при температуре до 1200°C. В образцах с карбидом бора наблюдается графит, что говорит о эффективности антиоксиданта при невысоких (до 1200°C) температурах. Также в образцах, в которых был карбид бора, после окисления отсутствует кубическая фаза, что дает основания предположить о дестабилизирующем воздействии B_2O_3 вследствие массообменных диффузионных процессов и химического кислотно-основного взаимодействия с CaO (стабилизатора в ZrO_2).

Установлено влияние добавок-антиоксидантов, таких как карбиды кремния и бора, на стойкость материала к окислению. Определено, что карбид кремния практически не влияет на окисление углерода огнеупора, карбид бора, в свою очередь, оказывает достаточно сильное воздействие на устойчивость материала к окислению на воздухе. Был установлен механизм этого воздействия.

ГЛАВА 4. КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦИРКОНИСТОГРАФИТОВЫХ ОГНЕУПОРОВ

4.1. Исследование микроструктуры полученных цирконистографитовых материалов

Из полученных материалов всех 16 составов были подготовлены шлифы с целью изучения микроструктуры. На шлифах отчетливо видны зерна диоксида циркония, чешуйки графита. При изучении образцов при увеличении в 500 раз каких-либо видимых изменений (взаимодействий компонентов) в образцах не наблюдается (Рисунок 4.1).

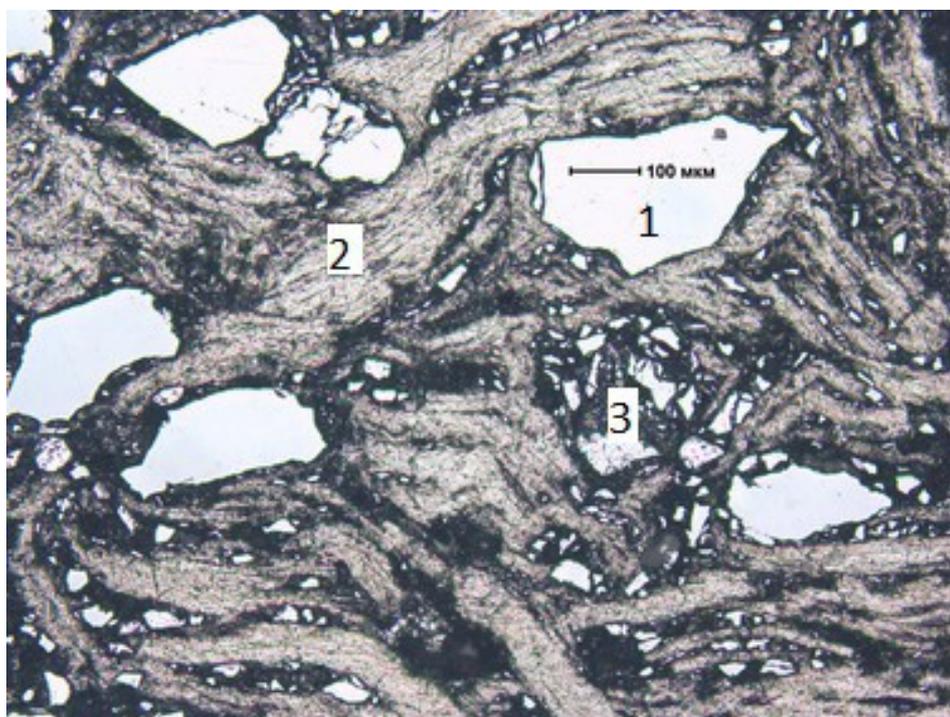


Рисунок 4.1 – Микроструктура цирконистографитового огнеупора (состав 8): 1 – ZrO_2 , 2 – графит, 3 – карбид кремния.

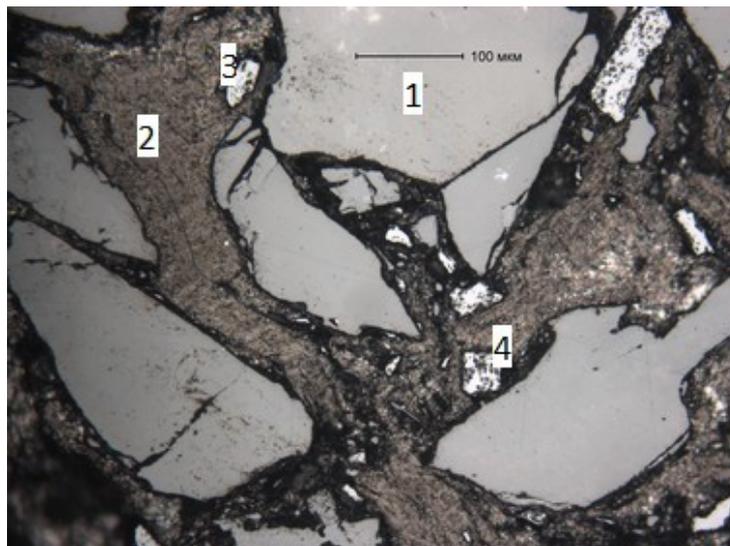


Рисунок 4.2 – Микроструктура цирконистографитового огнеупора (состав 16): 1 – ZrO_2 , 2 – графит, 3 – карбид кремния, 4 – карбид бора

4.2. Оценка предела прочности материалов при изгибе

Определение предела прочности материалов при изгибе проводили на образцах размером 20x20x120 мм. Результаты измерений представлены в таблице 4.1

Таблица 4.1 – Предел прочности при изгибе цирконистографитовых материалов при комнатной температуре

| № опыта | Предел прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$), МПа | | | | | | |
|---------|---|-----|-----|-----|-----|---------|------------------|
| | Измеренное значение | | | | | Среднее | Расчет по модели |
| 1 | 2 | | | | | 3 | 4 |
| 1 | 7,0 | 6,5 | 6,4 | 6,5 | 5,2 | 6,32 | 7,12 |
| 2 | 4,3 | 7,4 | 6,0 | 4,1 | 3,8 | 5,12 | 6,11 |
| 3 | 6,1 | 5,4 | 5,6 | 5,6 | 6,0 | 5,74 | 6,05 |
| 4 | 6,6 | 7,5 | 4,9 | 6,0 | 5,6 | 6,12 | 5,03 |
| 5 | 5,6 | 6,5 | 6,9 | 6,9 | 6,8 | 6,54 | 6,04 |
| 6 | 6,2 | 5,6 | 2,5 | 6,3 | 6,3 | 5,38 | 5,02 |
| 7 | 4,6 | 3,7 | 3,9 | 4,8 | 4,2 | 4,24 | 4,97 |

Продолжение таблицы 4.1

| 1 | 2 | | | | | 3 | 4 |
|----|------|------|------|------|------|------|-------|
| 8 | 4,7 | 5,3 | 4,8 | 4,4 | 5,0 | 4,84 | 3,95 |
| 9 | 10,5 | 8,9 | 9,1 | 8,8 | 9,3 | 9,32 | 8,95 |
| 10 | 7,9 | 7,5 | 8,1 | 6,6 | 8,7 | 7,76 | 7,94 |
| 11 | 7,9 | 6,6 | 8,3 | 7,4 | 7,2 | 7,48 | 7,88 |
| 12 | 6,5 | 6,1 | 5,2 | 6,9 | 5,6 | 6,06 | 6,86 |
| 13 | 10,1 | 11,2 | 12,0 | 12,1 | 11,6 | 11,4 | 10,04 |
| 14 | 9,3 | 7,3 | 9,1 | 7,7 | 8,6 | 8,4 | 9,02 |
| 15 | 9,3 | 9,5 | 10,7 | 7,2 | 8,2 | 8,98 | 8,96 |
| 16 | 8,5 | 8,3 | 7,8 | 8,0 | 8,4 | 8,2 | 7,95 |

При математической обработке результатов измерений было получено следующее уравнение регрессии:

$$\sigma_{изз} = 6,99 - 0,51 \cdot X_1 - 0,54 \cdot X_2 + 0,54 \cdot X_3 \cdot X_4 + 1,46 \cdot X_4, \quad (4.1)$$

Адекватность уравнения проверялась по критерию Фишера. Дисперсия адекватности $S_{ад}^2 = 1,05$ ($f=12$), дисперсия воспроизводимости $S_{воспр}^2 = 0,776$ ($f=64$). Расчетное значение критерия Фишера $= 1,05/0,776 = 1,35$. Табличное значение критерия Фишера $F_{табл} = 1,91$ при $\alpha=0,05$; $f_1=12$, $f_2=64$. Поскольку $F_{расч} < F_{табл}$, то уравнение регрессии (4.1) адекватно.

Анализ полученных моделей показывает, что повышению предела прочности при изгибе способствуют добавки карбида бора (X_4), а введение графита (X_2) и крупной фракции (X_1) ZrO_2 -CaO ведет к снижению прочности материала. Увеличение прочности материала за счет введения карбида бора можно объяснить частичным окислением B_4C . Уменьшение прочности при введении графита связано с тем, что слои в чешуйчатом графите слабо связаны между собой [110, 121].

4.3. Кажущаяся плотность и открытая пористость материала

Результаты измерений величины открытой пористости и кажущейся плотности материала представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Открытая пористость и кажущаяся плотность материала

| № опыта (состав) | Значение кажущейся плотности (ρ_k), г/см ³ | | Значение открытой пористости (Π_o), % | |
|---------------------|---|------------------------|--|------------------------|
| | Измеренное | Расчетное по модели | Измеренное | Расчетное по модели |
| 1 | 3,79 | 3,77 | 16,7 | 16,7 |
| 2 | 3,83 | 3,8 | 15,2 | 15,5 |
| 3 | 3,42 | 3,38 | 15 | 14,9 |
| 4 | 3,37 | 3,34 | 14,4 | 14,3 |
| 5 | 3,65 | 3,73 | 17,9 | 17,0 |
| 6 | 3,65 | 3,69 | 16,1 | 16,4 |
| 7 | 3,23 | 3,27 | 15,9 | 15,8 |
| 8 | 3,35 | 3,3 | 13,8 | 14,5 |
| 9 | 3,75 | 3,76 | 13,8 | 14,1 |
| 10 | 3,69 | 3,72 | 13,5 | 13,5 |
| 11 | 3,18 | 3,29 | 12,8 | 12,9 |
| 12 | 3,35 | 3,32 | 12 | 11,6 |
| 13 | 3,83 | 3,65 | 14,5 | 14,9 |
| 14 | 3,61 | 3,68 | 13,9 | 13,7 |
| 15 | 3,26 | 3,25 | 12,7 | 13,1 |
| 16 | 3,21 | 3,21 | 13 | 12,5 |

Уравнения регрессии для кажущейся плотности и открытой пористости имеют следующий вид:

$$\Pi_{отк} = 14,6 - 0,5 \cdot X_1 - 0,8 \cdot X_2 + 0,3 \cdot X_3 - 1,2 \cdot X_4 + 0,2 \cdot X_5, \quad (4.2)$$

$$\rho_{каж} = 3,51 - 0,21 \cdot X_2 - 0,04 \cdot X_3 - 0,03 \cdot X_4 - 0,02 \cdot X_5, \quad (4.3)$$

На повышение кажущейся плотности материала влияет снижение количества графита (X_2) и карбидов кремния (X_3) и бора (X_4). Уменьшению открытой пористости способствует повышение содержания карбида бора и

графита. Введение карбида кремния и смолы повышает величину открытой пористости материала [110, 121].

4.4. Поровая структура материалов

Была определена поровая структура полученных цирконисто-графитовых материалов (таблица 4.3).

Установлено, что объем пор с размером более 10 мкм практически не зависит от состава огнеупорного материала.

Значения среднего размера пор (D_{50}) адекватно описываются следующим уравнением регрессии:

$$D_{50} = 0,81 + 0,13 \cdot X_3 - 0,09 \cdot X_4 - 0,11 \cdot X_5 + 0,12 X_1 \cdot X_2 - 0,11 X_1 \cdot X_3 - 0,2 X_2 \cdot X_3, \quad (4.4)$$

Три парных эффекта значимы. Из непарных эффектов карбид кремния (X_3) увеличивает средний диаметр пор, а карбид бора уменьшает. Повышенное количество смолы (X_5) уменьшает средний размер пор, потому что способствует уплотнению при прессовании. Парные эффекты (графит-карбид кремния) и (крупная фракция-карбид кремния) уменьшают D_{50} . (Крупная фракция-графит) увеличивает D_{50} .

В таблице 4.3. представлены результаты определения удельной поверхности пор полученных материалов.

Таблица 4.3 – Объем пор и их средний размер (D_{50}) в полученных материалах

| № опыта | Объем пор размером более 10 мкм, см ³ /г | Общий объем пор ×10 ⁴ , см ³ /г | Доля крупных пор, % | Средний размер пор D_{50} , мкм | | Величина удельной поверхности пор (S), м ² /г | |
|---------|---|---|---------------------|-----------------------------------|----------------------|--|---------------------|
| | | | | Измеренное | Расчетное по модели) | Измеренное | Расчетное по модели |
| 1 | 69 | 1032 | 6.69 | 0,347 | 0,473 | 2,74 | 2,15 |
| 2 | 73 | 617 | 11.83 | 0,764 | 0,664 | 1,64 | 1,82 |
| 3 | 71 | 853 | 8.32 | 0,828 | 0,843 | 1,34 | 1,33 |
| 4 | 106 | 867 | 12.23 | 1,010 | 1,094 | 1,15 | 0,86 |
| 5 | 90 | 683 | 13.18 | 1,927 | 1,573 | 1,18 | 1,42 |
| 6 | 64 | 526 | 12.17 | 0,713 | 0,898 | 1,59 | 1,61 |
| 7 | 151 | 718 | 21.03 | 0,564 | 0,719 | 2,32 | 2,06 |
| 8 | 137 | 528 | 25.95 | 1,060 | 0,952 | 0,84 | 1,07 |
| 9 | 33 | 589 | 5.60 | 0,332 | 0,511 | 1,36 | 1,47 |
| 10 | 71 | 585 | 12.14 | 0,639 | 0,278 | 1,41 | 1,66 |
| 11 | 133 | 604 | 22.02 | 0,558 | 0,457 | 1,68 | 2,00 |
| 12 | 33 | 584 | 5.65 | 0,971 | 1,132 | 1,27 | 1,02 |
| 13 | 49 | 609 | 8.05 | 1,076 | 1,186 | 0,92 | 1,26 |
| 14 | 64 | 524 | 12.21 | 1,033 | 0,935 | 1,29 | 0,93 |
| 15 | 74 | 764 | 9.69 | 0,449 | 0,756 | 2,35 | 2,22 |
| 16 | 294 | 920 | 31.96 | 0,761 | 0,565 | 1,53 | 1,75 |

Уравнение регрессии для удельной поверхности пор имеет следующий вид:

$$F=1,54-0,20 \cdot X_1+0,13 \cdot X_5-0,16 \cdot X_1 X_2+0,24 X_2 \cdot X_3+0,21 X_2 \cdot X_4, \quad (4.5)$$

Увеличение количества крупной фракции способствует снижению удельной поверхности, а смола, наоборот, способствует формированию более развитой пористой структуры – увеличивает удельную поверхность материалов. Также имеются парные эффекты. При повышенном количестве крупных зерен и при повышенном содержании графита удельная поверхность снижается.

Отмечаются также значимые парные эффекты: графит-карбид кремния и графит-карбид бора, хотя по отдельности карбиды не оказывают существенного влияния на удельную поверхность материала.

4.5. Исследование шлакоустойчивости цирконистографитового огнеупорного материала

В процессе обжига образцы претерпели следующие изменения: произошло выгорание остаточного углерода и графита из образцов на некоторую глубину, существенно отличающуюся для разных составов. При исследовании срезов образцов видно, что расплавленный шлак активно взаимодействует с огнеупорным материалом. Результаты изменения массы образцов до и после испытания представлены в таблице 4.4.

Данные об изменениях массы были обработаны, в результате получено следующее уравнение:

$$\Delta m=7,6+0,1 \cdot X_1+1,8 \cdot X_2-1,5 \cdot X_3-3,4 \cdot X_4+0,3 \cdot X_5 \quad (4.6)$$

На уменьшение потерь массы влияет увеличение содержания карбида бора и карбида кремния. При увеличении количества смолы и графита потери массы возрастают.

Таблица 4.4 – Показатели шлакоустойчивости материала.

| № опыта | Убыль массы тиглей-образцов (Δm), г/г | | Глубина зоны взаимодействия шлака с материалом (L), мм | |
|---------|---|---------------------|--|---------------------|
| | Измеренное | Расчетное по модели | Измеренное среднее значение | Расчетное по модели |
| 1 | 12 | 10,8 | 1,90 | 1,89 |
| 2 | 11 | 10,5 | 1,53 | 1,39 |
| 3 | 15 | 14 | 0,63 | 0,48 |
| 4 | 16 | 14,8 | 0,51 | 0,71 |
| 5 | 6 | 7,3 | 1,20 | 1,41 |
| 6 | 7 | 8 | 1,69 | 1,64 |
| 7 | 10 | 11,5 | 0,63 | 0,73 |
| 8 | 11 | 11,3 | 0,47 | 0,22 |
| 9 | 3 | 3,5 | 1,61 | 1,58 |
| 10 | 3 | 4,3 | 1,94 | 1,81 |
| 11 | 7 | 7,8 | 1,90 | 1,73 |
| 12 | 6 | 7,5 | 0,91 | 1,23 |
| 13 | 2 | 1 | 1,20 | 1,28 |
| 14 | 2 | 0,8 | 0,71 | 0,78 |
| 15 | 5 | 4,3 | 0,83 | 0,70 |
| 16 | 6 | 5 | 0,95 | 0,93 |

Проведено исследование макроструктуры образцов после испытания на шлакоустойчивость (Рисунок 4.3). Была определена глубина (L) области взаимодействия испытываемого образца (тигля) со шлаковой смесью:

$$L = 1,16 - 0,07 \cdot X_1 - 0,32 \cdot X_2 - 0,20 \cdot X_3 + 0,10 \cdot X_4 + 0,18 \cdot X_5 + 0,21 X_2 \cdot X_4 - 0,14 X_3 \cdot X_4, \quad (4.7)$$

После испытания на шлакоустойчивость было проведено металлографическое исследование 4-х образцов: образца №1 – без антиоксидантов, №5 – с карбидом кремния, №9 – с карбидом бора, №13 – с карбидом кремния и карбидом бора. Аншлифы были подготовлены с использованием оборудования фирмы Struers.

| | 10% графита | | 20% графита | |
|--|--|--|---|--|
| | 40% ZrO ₂ | 56% ZrO ₂ | 40% ZrO ₂ | 56% ZrO ₂ |
| ZrO ₂ -C |  Состав 1 |  Состав 2 |  Состав 3 |  Состав 4 |
| ZrO ₂ -C-SiC |  Состав 5 |  Состав 6 |  Состав 7 |  Состав 8 |
| ZrO ₂ -C-B ₄ C |  Состав 9 |  Состав 10 |  Состав 11 |  Состав 12 |
| ZrO ₂ -C-SiC-B ₄ C |  Состав 13 |  Состав 14 |  Состав 15 |  Состав 16 |

Рисунок 4.3 – Макроструктура образцов (тиглей) после испытания на шлакоустойчивость

При испытании на шлакоустойчивость происходит следующее: шлакообразующая смесь плавится и растворяет диоксид циркония. Графит окисляется, образуется зола. Антиоксиданты окисляются. Карбид кремния

при окислении образует диоксид кремния. Диоксид кремния растворяется в расплаве шлакообразующей смеси. Как правило, повышение в шлаке содержания диоксида кремния приводит к повышению вязкости оксидного расплава. Карбид бора окисляется до оксида бора. Оксид бора также растворяется в шлакообразующей смеси. Повышение содержания оксида бора в оксидном расплаве снижает вязкость шлака [111].

Взаимодействие шлакового расплава с огнеупором осуществляется в две стадии. Первой стадией этого процесса является образование обезуглероженного внешнего слоя вследствие выгорания углеродных составляющих: графита и коксового остатка, а также полного окисления антиоксидантов с формированием открытых канальных пор. Во вторую стадию по этим порам происходит инфильтрация шлакового расплава и растворение зерен диоксида циркония (Рисунок 4.4).

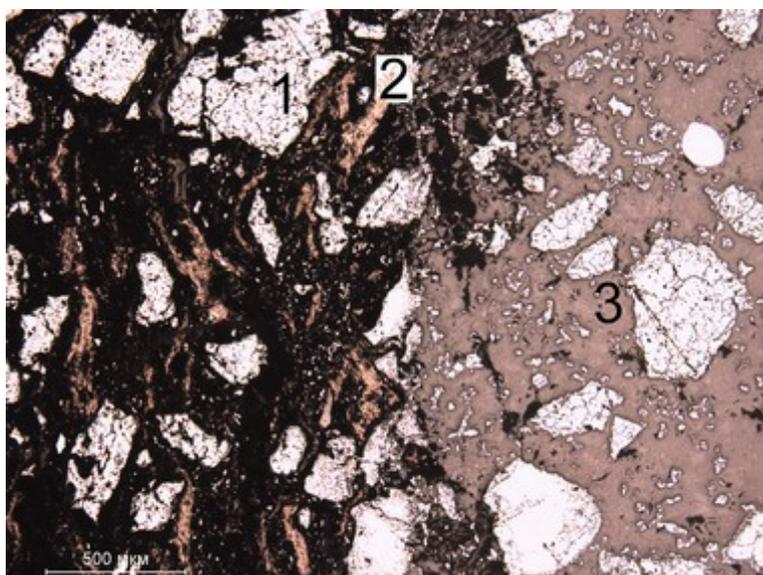


Рисунок 4.4 – Микроструктура контакта неизменного слоя огнеупора (левая часть снимка) с обезуглероженной зоной, пропитанной шлаковым расплавом: 1 – ZrO_2 , 2 – графит, 3 – шлак.

В составе №9 (с карбидом бора) при испытании на шлакоустойчивость происходит следующее. Карбид бора окисляется до оксида бора. Оксид бора растворяется в расплаве шлакообразующей смеси. Диоксид циркония растворяется в шлакообразующей смеси. При охлаждении из шлака кристаллизуются, в первую очередь, вторичный диоксид циркония ($T_{пл} = 2750^{\circ}\text{C}$), затем цирконосиликат кальция $2\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2\cdot 4\text{SiO}_2$ ($T_{пл}=1427^{\circ}\text{C}$) (Рисунок 4.5), в последнюю стадию затвердевает стекло. Рядом с кристаллами ZrO_2 и цирконосиликата кальция находится боросиликатное стекло.

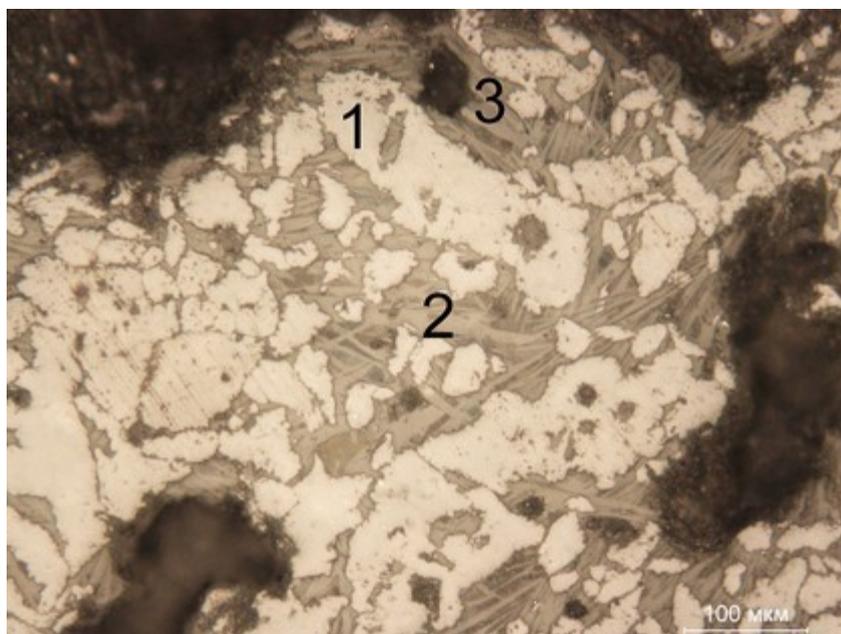


Рисунок 4.5 – Микроструктура зоны контакта цирконистографитового огнеупора (состав 9) со шлаковым расплавом. 1 – ZrO_2 , 2 – цирконосиликат кальция $2\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2\cdot 4\text{SiO}_2$, 3 – стеклофаза + анортит $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$.

В составе 13 карбиды кремния и бора окисляются с образованием оксида кремния и оксида бора. Образовавшиеся оксиды растворяются в шлакообразующей смеси. Диоксид циркония растворяется в агрессивном шлаковом расплаве. При охлаждении расплава происходит кристаллизация сначала цирконата кальция CaZrO_3 ($T_{пл}=2340^{\circ}\text{C}$), затем анортита

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($T_{\text{пл}}=1553^\circ\text{C}$) (Рисунок 4.6), после чего остаточный расплав образует стекло. Так как часть оксида кальция была израсходована на синтез цирконата кальция, остаточный расплав имеет повышенную кислотность $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \ll 1,0$ и, следовательно, высокую вязкость.

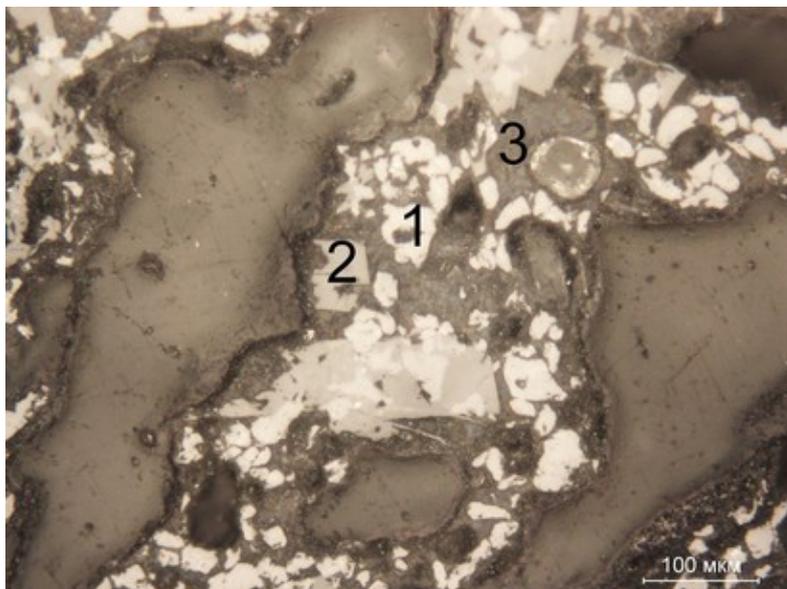


Рисунок 4.6 – Микроструктура контакта цирконистографитового огнеупора (состав 13) со шлаковым расплавом. 1 – ZrO_2 , 2 – цирконат кальция $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$, 3 – стеклофаза + анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Свет отраженный. Увеличение 400.

Таким образом, в результате петрографического изучения выявлены две схемы коррозионного взаимодействия цирконистографитового материала со шлаком в зависимости от природы антиоксиданта [111].

4.6. Оценка стойкости цирконистографитовых материалов к окислению на воздухе при высоких температурах

Оценки стойкости материалов к окислению проводили на срезах образцов (тиглей) путем измерения толщины окисленного (обезуглероженного) слоя. Данные представлены в таблице 4.5.

Регрессионное уравнение зависимости толщины окисленного слоя

$$H_{\text{окисл}} = 3,3 - 0,4 \cdot X_2 - 0,4 \cdot X_3 - 2,3 \cdot X_4 + 0,4 X_2 \cdot X_4 + 0,4 X_3 \cdot X_4, \quad (4.8)$$

Карбид бора (фактор 4) проявляет более активные антиокислительные свойства по сравнению с карбидом кремния (фактор 3) [112]

Таблица 4.5 – Толщина обезуглероженного слоя в огнеупоре

| № опыта | Толщина обезуглероженного слоя, мм | |
|---------|------------------------------------|---------------------|
| | Измеренная | Расчетная по модели |
| 1 | 7 | 7,0 |
| 2 | 7 | 7,0 |
| 3 | 6 | 5,5 |
| 4 | 5 | 5,5 |
| 5 | 6 | 5,5 |
| 6 | 5 | 5,5 |
| 7 | 4 | 4,0 |
| 8 | 4 | 4,0 |
| 9 | 1 | 1,0 |
| 10 | 1 | 1,0 |
| 11 | 1 | 1,0 |
| 12 | 1 | 1,0 |
| 13 | 1 | 1,0 |
| 14 | 1 | 1,0 |
| 15 | 1 | 1,0 |
| 16 | 1 | 1,0 |

4.7. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР)

Коэффициент температурного расширения определяли на образцах размером 6x6x25 мм на приборе DIL 402 фирмы Netsch.

ТКЛР в температурном интервале 20-1000°C для цирконистографитового материала находится в пределах $(5,0-6,0) \cdot 10^{-6}$ 1/К.

Графически зависимость изменения относительной длины образца от температуры представлена на рисунке 4.7.

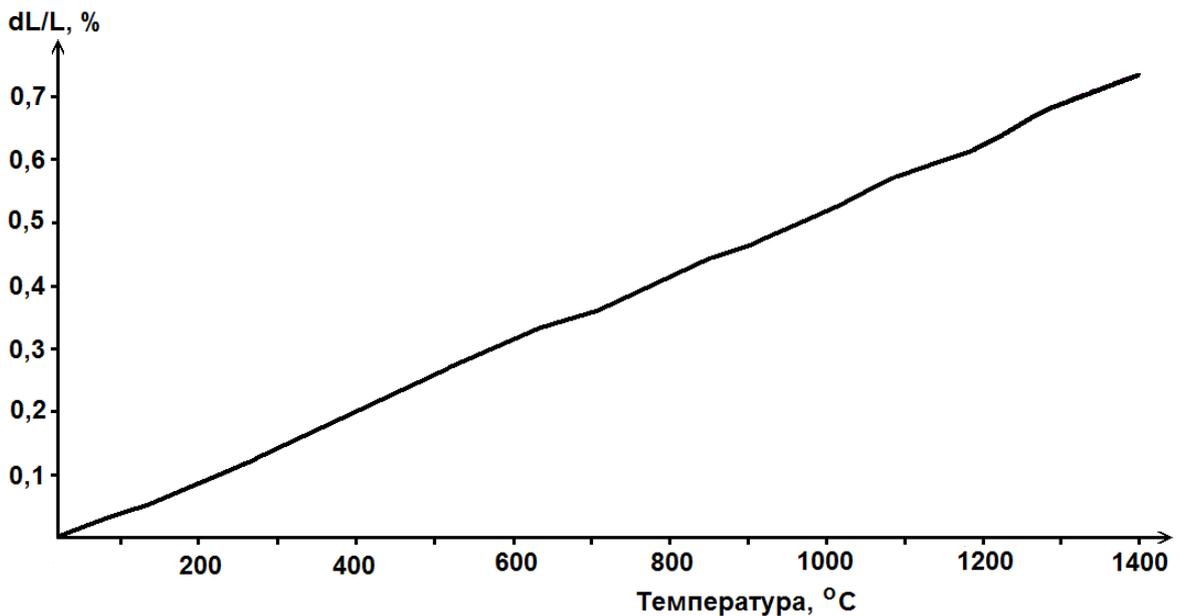


Рисунок 4.7 – Изменение относительной длины образцов из цирконистографитовых материалов при нагреве (состав 13)

Для определения влияния компонентов на ТКЛР была проведена математическая обработка результатов и получена следующая модель:

$$\alpha_{20-1000^{\circ}\text{C}} = 5,48 - 0,05 \cdot X_1 + 0,20 \cdot X_2 - 0,10 \cdot X_3 - 0,10 \cdot X_4 - 0,21 \cdot X_5, \text{ x}10^6 \text{ 1/К} \quad (4.9)$$

Наибольшее влияние на расширение композита оказывают графит и смола, причем смола уменьшает ТКЛР, а графит увеличивает. Увеличение ТКЛР у образцов с повышением количества графита объясняется, тем что ТКЛР графита равен $29 \cdot 10^{-6}$ 1/К (перпендикулярно базисной плоскости), а параллельно базисной плоскости $5,3 \cdot 10^{-6}$ 1/К. [32, 113]. Повышенное количество смолы в композите снижает ТКЛР, так как ТКЛР стеклоуглерода

находится в интервале $(2,0 - 5,8) \cdot 10^{-6}$ 1/К [114]. Большой разброс значений связан с тем, что ТКЛР стеклоуглерода зависит от режима термообработки.

Частично стабилизированный диоксид циркония имеет ТКЛР примерно $6 \cdot 10^{-6}$ 1/К [115].

Карбид бора и карбид кремния снижают ТКЛР материала, что объясняется значениями ТКЛР карбида кремния $(4,3 - 4,5) \cdot 10^{-6}$ 1/К и карбида бора $4,5 \cdot 10^{-6}$ 1/К.

ТКЛР цирконистографитового материала можно регулировать при помощи изменения ориентации частичек (чешуек) графита и режима термообработки композиционного материала. Для повышения термостойкости огнеупора необходимо снизить ТКЛР.

4.8. Потери массы цирконистографитовых огнеупоров при бакелизации и коксовании

Определение изменения массы при бакелизации и коксовании производили путем их взвешивания (таблица 4.6).

После статистической обработки результатов экспериментов были получены модели для потери массы при бакелизации (ПБ) и коксовании (ПК). Уравнения регрессии с учетом значимости коэффициентов (значения факторов даны в кодированном виде) имеют следующий вид:

$$ПБ = 0,84 - 0,05 X_1 + 0,01 X_4 + 0,03 X_5 - 0,02 X_2 \cdot X_4 - 0,03 X_3 \cdot X_4, \quad (4.10)$$

$$ПК = 2,24 - 0,38 X_4 + 0,26 X_5, \quad (4.11)$$

Наиболее существенное значение на величину потерь при бакелизации оказывает наличие крупнодисперсной фракции ZrO_2 -CaO. При увеличении ее содержания потери при бакелизации уменьшаются, что связано с формированием менее пористой структуры материала. Некоторому увеличению этих потерь способствует повышение содержания SiC и B_4C .

Таблица 4.6 – Потери при термообработке и коксовании образцов

| № состава | Потери при бакелизации, % | | Потери при коксовании, % | |
|--------------|---------------------------|------------------|--------------------------|------------------|
| | Эксперимент | Расчет по модели | Эксперимент | Расчет по модели |
| 1 | 0,90 | 0,85 | 2,98 | 3,04 |
| 2 | 0,67 | 0,70 | 2,42 | 2,37 |
| 3 | 0,81 | 0,84 | 2,43 | 2,35 |
| 4 | 0,77 | 0,80 | 2,77 | 2,73 |
| 5 | 0,83 | 0,86 | 2,36 | 2,34 |
| 6 | 0,87 | 0,82 | 2,84 | 2,92 |
| 7 | 1,02 | 0,96 | 2,88 | 2,86 |
| 8 | 0,78 | 0,81 | 2,33 | 2,38 |
| 9 | 0,96 | 0,93 | 1,83 | 1,76 |
| 10 | 0,88 | 0,89 | 2,11 | 2,14 |
| 11 | 0,84 | 0,94 | 2,08 | 2,12 |
| 12 | 0,85 | 0,79 | 1,41 | 1,44 |
| 13 | 0,93 | 0,92 | 2,15 | 2,11 |
| 14 | 0,79 | 0,77 | 1,62 | 1,63 |
| 15 | 0,85 | 0,82 | 1,46 | 1,57 |
| 16 | 0,79 | 0,79 | 2,25 | 2,14 |

На величину потерь при коксовании больше всего оказывает влияние карбид бора. Его введение в композицию способствует снижению потерь при коксовании. Во всех случаях увеличение концентрации смолы в композиции влечет за собой заметную убыль массы образцов. Уменьшение потерь при коксовании при введении B_4C скорее всего связано с его частичным окислением кислородом воздуха. При коксовании карбид бора начинает раньше окисляться, чем карбид кремния. Образующийся при этом

легкоплавкий оксид бора, связывает зерна диоксида циркония, тем самым повышая прочность материала [116].

4.9. Оценка термостойкости материалов

Оценку термостойкости материалов проводили по изменению прочности на изгиб образцов после термического удара (нагрев 1000°C → охлаждение в воде). Предел прочности при изгибе определяли на брусках размером 20x20x120 мм.

Таблица 4.7 – Предел прочности при изгибе до и после термического удара

| № опыта | Предел прочности материалов при изгибе, МПа | | Изменение прочности после термоудара | |
|---------|---|------------------------------|--------------------------------------|----|
| | До испытания на термоудар | После испытания на термоудар | МПа | % |
| 1 | 6,32 | 3,63 | 2,69 | 43 |
| 2 | 5,12 | 3,95 | 1,17 | 23 |
| 3 | 5,74 | 4,55 | 1,19 | 21 |
| 4 | 6,12 | 5,13 | 0,99 | 16 |
| 5 | 6,54 | 4,53 | 2,01 | 31 |
| 6 | 5,38 | 3,6 | 1,78 | 33 |
| 7 | 4,24 | 3,93 | 0,31 | 7 |
| 8 | 4,84 | 4,08 | 0,77 | 16 |
| 9 | 9,32 | 6,75 | 2,57 | 28 |
| 10 | 7,76 | 6,7 | 1,06 | 14 |
| 11 | 7,48 | 7,15 | 0,33 | 4 |
| 12 | 6,06 | 5,15 | 0,91 | 15 |
| 13 | 11,4 | 9,05 | 2,35 | 21 |
| 14 | 8,4 | 8,25 | 0,15 | 2 |
| 15 | 8,98 | 9,33 | -0,35 | -4 |
| 16 | 8,2 | 6,78 | 1,42 | 17 |

Предел прочности при изгибе после термоудара.

$$\sigma_{изг} = 5,78 - 0,33 X_1 + 0,41 X_3 + 1,61 X_4 - 0,35 X_1 \cdot X_4 + 0,55 X_3 \cdot X_4, \text{ МПа} \quad (4.12)$$

Крупная фракция уменьшает прочность, карбид кремния и карбид бора повышают прочность. Также имеется положительный парный эффект карбида кремния и карбида бора.

Максимальная потеря прочности наблюдается на образцах состава 1 и составляет 43%. На образцах состава №15 наблюдается увеличение прочности, что объясняется некоторым упрочнением материала при нагревании за счет окисления антиоксидантов.

На образцах с повышенным содержанием графита (20%масс) наблюдается меньшее снижение прочности после термоудара, следовательно, графит способствует повышению термостойкости.

В ряду образцов составов 1,5,9,13 ($X_1=-1$, $X_2=-1$) наблюдается более сильное падение прочности (2,70; 2,02; 2,57; 2,35) при термоударе по сравнению с рядом 2,6,10,14 ($X_1=1$, $X_2=-1$) (1,17; 1,78; 1,06; 0,14). Цирконистографитовый материал с содержанием графита 10% ($X_2=-1$) и повышенным содержанием крупной фракции ($X_1=1$) более термостойкий по сравнению с мелкозернистым ($X_1=-1$). С другой стороны, судя по уравнению (4.12), мелкозернистый материал после термоудара остается более прочным по сравнению с крупнозернистым.

4.10. Исследование эрозионной стойкости цирконистографитовых материалов

Анализ экспериментальных данных по исследованию эрозионной стойкости цирконистографитовых материалов показал, что введение добавок SiC и B_4C в огнеупорные материалы позволяет существенно снизить эрозионный унос во всем диапазоне углов атак газоабразивной струи (Рисунки 4.8 – 4.10). Представленные экспериментальные данные также показывают, что добавки SiC и B_4C способствуют существенному снижению эрозионной стойкости в диапазоне малых углов. Этот факт имеет очень важное значение для огнеупорных материалов, предназначенных для погружаемых стаканов, в которых эрозионное воздействие жидкого металла отвечает малым углам атаки.

Следует отметить, что влияние это несколько снижается с уменьшением в материале содержания графита (Рисунок 4.8).

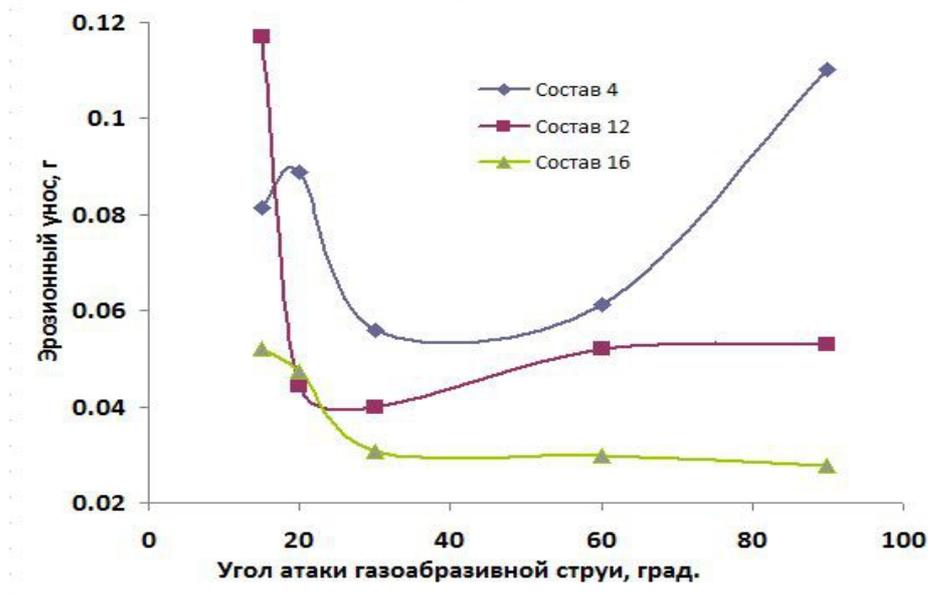


Рисунок 4.8 – Влияние угла атаки газобразивной струи на эрозионную стойкость цирконистографитовых материалов с повышенным содержанием крупного порошков ZrO_2 – CaO (56%) и графита (20%): состав 4 – без добавок SiC и B_4C ; состав 12 – с добавкой B_4C (3%); состав 16 – с добавкой SiC (5%).

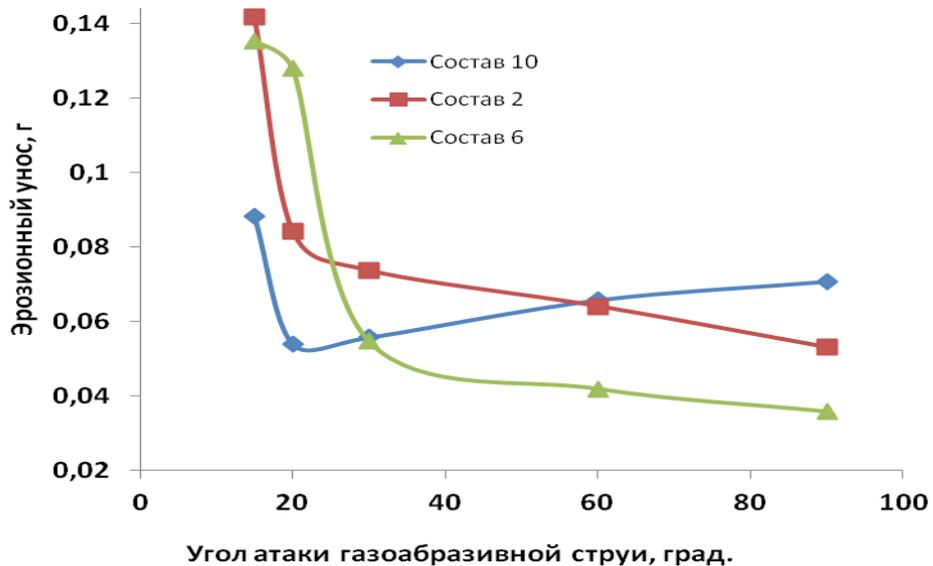


Рисунок 4.9 – Влияние угла атаки газобразивной струи на эрозионную стойкость цирконистографитовых материалов с повышенным содержанием крупного порошка ZrO_2 – CaO (56%) и пониженным графита (10%): состав 2 – без добавок SiC и B_4C ; состав 6 – с добавкой SiC (5%) ; состав 10 – с добавкой B_4C (3%) .

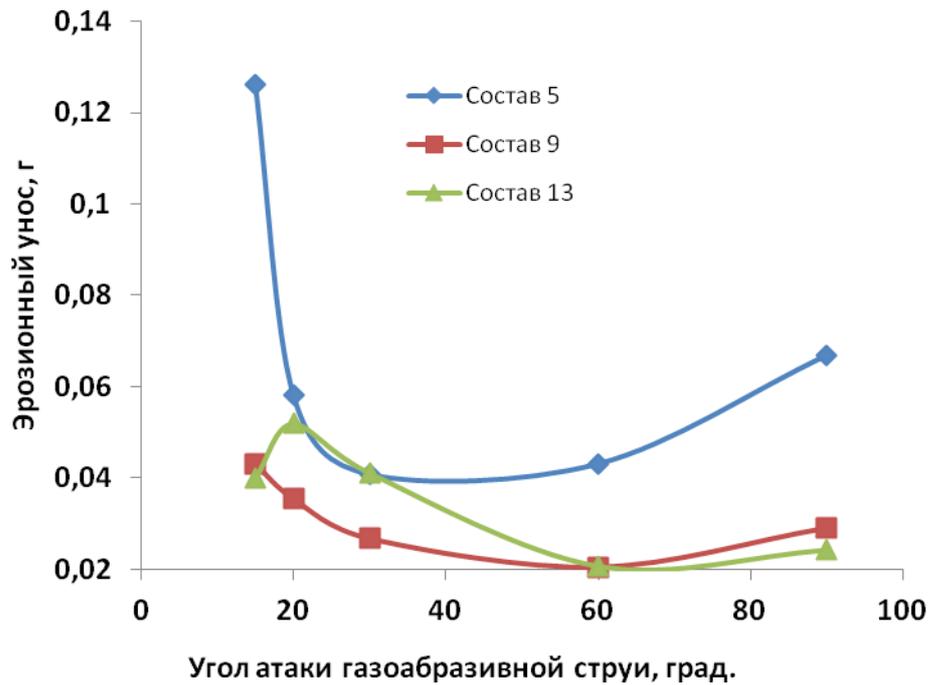


Рисунок 4.10 – Влияние угла атаки газобразивной струи на эрозионную стойкость цирконистографитовых материалов с пониженным содержанием крупного порошка $ZrO_2 - CaO$ (40%) и графита (10%): состав 5 – с добавкой SiC (5%) ; состав 9 – с добавкой B_4C (3%) ; состав 13 – с добавками SiC (5%) и B_4C (3%).

Полученные данные свидетельствуют также о том, что введение карбида кремния очень эффективно повышает эрозионную стойкость в условиях повышенного содержания в материале крупных частиц $ZrO_2 - CaO$. Если же содержание крупных частиц $ZrO_2 - CaO$ в огнеупоре снижено, то лучше всего повышению эрозионной стойкости способствует карбид бора (Рисунок 4.9).

В образце 6 присутствует карбид кремния. Эрозионный износ на образце 6 ниже, чем на образце 2. С увеличением угла атаки от 30 до 90 эрозионный износ уменьшается.

В образце №10 с карбидом бора эрозионный износ с увеличением угла увеличивается. Добавка карбида бора не способствует снижению эрозионного износа.

Присутствие в образце одного из антиоксидантов несколько снижает газообразный износ, а совместное присутствие в материале карбидов кремния и бора снижает износ еще эффективнее.

При сравнении образцов 5 и 6, отличающихся зерновым составом, можно сделать вывод, что с укрупнением зерен диоксида циркония эрозионный износ снижается. То же самое наблюдается на паре образцов 15 и 16.

В таблице 4.8 представлены обобщенные результаты влияния отдельных компонентов цирконистографитовых материалов на их свойства.

Таблица 4.8 – Влияние отдельных компонентов цирконистографитовых материалов на их свойства.

| Свойства цирконистографитовых огнеупоров | Крупная фракция ZrO_2 -CaO | Графит | SiC | B_4C | Смола |
|--|------------------------------|--------|-----|--------|-------|
| Плотность | ↔ | ↓ | ↔ | ↔ | ↔ |
| Пористость | ↓ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ |
| D50 (средний диаметр пор) | ↔ | ↔ | ↑ | ↓ | ↓ |
| Удельная поверхность пор | ↓ | ↔ | ↑ | ↔ | ↑ |
| Прочность на изгиб | ↓ | ↓ | ↔ | ↑ | ↔ |
| Прочность на изгиб после термоудара | ↓ | ↔ | ↑ | ↑ | ↔ |
| Потеря массы при окислении | ↔ | ↑ | ↓ | ↓ | ↔ |
| Шлакоустойчивость | ↑ | ↑ | ↑ | ↓ | ↓ |
| Толщина окисленного слоя | ↔ | ↓ | ↓ | ↓ | ↔ |
| Потери при бакелизации | ↓ | ↔ | ↔ | ↑ | ↑ |
| Потери при коксовании | ↔ | ↔ | ↔ | ↓ | ↑ |
| ТКЛР | ↔ | ↑ | ↓ | ↓ | ↓ |

где ↓ – понижение свойства; ↑ – повышение свойства; ↔ – свойство практически не изменяется.

Проведенными исследованиями определено влияние компонентов, составляющих цирконистографитовые материалы, на комплекс свойств. Разрабатываемый цирконистографитовый материал должен обладать достаточной термостойкостью и высокой устойчивостью к расплаву шлакообразующей смеси.

На повышение устойчивости к шлаку влияет повышение количества крупной фракции ZrO_2 -CaO, так как она медленнее растворяется в шлаке, чем мелкодисперсная. Повышение количества крупной фракции ZrO_2 -CaO также приводит к снижению прочности материала и практически никак не сказывается на термостойкости огнеупора. На повышение шлакоустойчивости также влияет введение в состав карбида кремния и повышенное содержание графита. Графит устойчив к шлакам, так как он ими не смачивается. Карбид кремния также инертен по отношению к оксидным шлакам. При окислении карбида кремния на поверхности образуется оксидная пленка кремнезема, которая растворяется в шлаке. Обогащение шлака кремнеземом ведет к его закислению, повышению вязкости. В шлаке с высокой вязкостью процессы массообмена замедляются.

Графит инертен к оксидному шлаку, но увеличение содержания графита не приводит к повышению устойчивости к шлаку в условиях эксплуатации, так как графит растворяется в стали. Повышенное содержание графита (20%) приводит к снижению прочности материала. Величина прочности на изгиб после термоудара не зависит от содержания графита. Следовательно, графит способствует повышению термостойкости материала. Графит, действуя как твердая смазка при прессовании, снижает величину открытой пористости материала, а это способствует повышению шлакоустойчивости.

Карбид кремния повышает характеристики пористости: открытую пористость, средний диаметр пор, удельную поверхность пор. Поэтому при введении в цирконистографитовый материал SiC происходит повышение

прочности после испытания на термоудар. Как антиоксидант SiC уменьшает толщину окисленного слоя. Ранее нами было установлено (в главе 3), что карбид кремния до 1200°C не проявляет антиокислительных свойств, а при температуре до 1400°C он заметно проявляет свойства антиоксиданта.

Установлено, что карбид бора в составе цирконистографитового материала окисляется при обжиге в неокислительной среде (на этапе производства). Подтверждением тому являются меньшие потери при коксовании, при этом отмечается повышение прочности и снижение пористости. После обжига рефлексы карбида бора на дифрактограммах отсутствуют. Карбид бора проявляет свойства антиоксиданта: уменьшается потеря массы при окислении при 1400°C, толщина окисленного слоя. С одной стороны, добавка карбида бора положительно влияет на цирконистографитовый материал, а, с точки зрения шлакоустойчивости, влияние карбида бора становится негативным, что связано с образованием оксида бора, имеющего температуру плавления 450°C. Оксид бора является спекающей добавкой. В экспериментах карбид бора вводили в цирконистографитовый материал в количестве до 3%мас. При контакте со шлаком B_2O_3 , находящийся на поверхности карбида бора, растворяется в оксидном расплаве, причем происходит разжижение шлака.

Шлакоустойчивость цирконистографитовых материалов во многом зависит от содержания графита. Сохранение графита обеспечивают два антиоксиданта. В составе цирконистографитового материала, как и любого оксидоуглеродистого, обязательно должны быть антиоксиданты. Карбид бора выполняет функцию антиоксиданта, но снижает устойчивость к оксидным расплавам. Карбид кремния – менее активный антиоксидант и повышает устойчивость к шлаку. К тому же карбиды кремния и бора обладают хорошей теплопроводностью, что положительно отражается на термостойкости. Карбид кремния, в отличие от карбида бора, при коксующем обжиге не

окисляется, так как его содержание на потери при коксовании не влияет, и обнаруживается на дифрактограммах.

Для повышения шлакоустойчивости цирконистографитового материала в его состав должны входить повышенное содержание крупной фракции ZrO_2-CaO , карбид кремния в количестве не ниже 5%. Однако высокое содержание крупной фракции ZrO_2-CaO может привести к уменьшению прочности материала. Введение в состав больше 5% карбида кремния способствует снижению шлакоустойчивости. На прочность цирконистографитового материала до и после термоудара количество связующего существенного влияния не оказывает. С увеличением количества связующего уменьшается средний диаметр пор и растет удельная поверхность пор, следовательно, можно сделать вывод об образовании более развитой мелкопористой структуры. Из-за уменьшения среднего диаметра пор должна повышаться устойчивость к шлаку. Повышения шлакоустойчивости не наблюдается из-за того, что коксовый остаток окисляется при более низких температурах и происходит обнажение зерен оксида.

На основании проведенной работы можно дать рекомендации по оптимальному вещественному составу цирконистографитовых материалов применительно к различным условиям эксплуатации (таблица 4.9).

Таблица 4.9 – Рекомендуемые составы цирконистографитовых материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками

| Компоненты цирконистографитовых материалов | Рекомендуемые составы материалов с повышенными характеристиками, мас.% | | |
|--|--|-------------------|----------------|
| | Механической прочности | Шлакоустойчивости | Термостойкости |
| ZrO ₂ (0,5-0,1 мм) | 40 | 56 | 48 |
| ZrO ₂ (менее 45 мкм) | 35 | 22 | 16,5 |
| Графит | 10 | 10 | 20 |
| Карбид кремния | 5 | 5 | 5 |
| Карбид бора | 3 | - | 3 |
| Смола | 7 | 7 | 7,5 |

ГЛАВА 5. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЕ ИСПЫТАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГРУЖАЕМЫХ ПРЯМОТОЧНЫХ СТАКАНОВ ИЗ ЦИРКОНИСТОГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Анализ проведенных исследований по разработке цирконистографитового материала позволил выбрать материал, обладающий наилучшими характеристиками для изготовления погружаемых прямоочных стаканов. На ОАО «ДИНУР» была выпущена опытная партия погружаемых прямоочных стаканов. Состав цирконистографитового материала (материал А), мас. %:

| | |
|-----------------------------|----|
| ZrO ₂ -CaO | 80 |
| Графит + смола..... | 16 |
| B ₄ C..... | 2 |
| SiC..... | 2 |

При производстве использовали плавленный диоксид циркония, частично стабилизированный оксидом кальция, чешуйчатый графит с содержанием углерода 98%.

Прессование изделий осуществляли в изостатическом прессе фирмы «EPSI» (Бельгия) при давлении 100 МПа. Сушку изделий проводили при температуре 240°С и далее их обжигали в неокислительной среде при температуре 980°С (приложение А). На изделия нанесен слой глазури. Свойства материала приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Свойства цирконистографитового материала

| Свойства материала А | Значение |
|--|----------|
| Предел прочности при изгибе, МПа | 5,2 |
| Кажущаяся плотность, г/см ³ | 3,98 |
| Открытая пористость, % | 11,4 |

5.1. Проведение опытно-промышленных испытаний

Стаканы с улучшенным шлаковым поясом (материал А) испытаны на ОАО «ЕВРАЗ-НТМК» в сравнении со стаканами китайского производства (материал Б). Погружаемые стаканы с шлаковыми поясами из материалов А и Б были одновременно установлены на ручки промежуточного ковша. Марка разливаемой стали – СтЗсп с температурой разливки 1550°С. Типичный химический состав шлакообразующей смеси, которая применялась при испытаниях, приведен в таблице 5.2

Таблица 5.2 – Химический состав шлакообразующей смеси, %мас.

| SiO ₂ | CaO | C | R ₂ O | Al ₂ O ₃ | F | MgO | Fe ₂ O ₃ | Основность |
|------------------|------|------|------------------|--------------------------------|-----|------|--------------------------------|-------------|
| 32,0 | 24,0 | 14,0 | 10,0 | 6,5 | 6,0 | 0,95 | 6,5 | 0,72 – 0,75 |

По окончании разливки серии из шести сталеразливочных ковшей емкостью 160 тн были измерены наружные и внутренние диаметры стаканов в области шлакового пояса (таблица 5.3)

Таблица 5.3 – Износ шлакового пояса погружаемых стаканов [117]

| Материал огнеупора | Исходные размеры, мм | | | Конечные размеры, мм | | | Износ шлакового пояса, мм | |
|-----------------------|----------------------|-----------------|-------------------|----------------------|-----------------|-------------------|------------------------------------|-----|
| | Диаметр | | Толщина стенки | Диаметр | | Толщина стенки | | |
| | Наруж- ный | Внутрен- ний | | Наруж- ный | Внутрен- ний | | мм/ плавку | |
| А | 97 | 43 | 27 | 73 | 43 | 15 | 12 | 2,0 |
| Б | 93 | 43 | 25 | 60 | 44 | 8 | 17 | 2,8 |

Результаты опытно-промышленных плавов показали, что шлаковый пояс из материала А имеет меньшую скорость износа по сравнению с материалом Б на 29% (таблица 5.3).

Также были проведены на ОАО «ЕВРАЗ-НТМК» испытания стаканов с улучшенным составом в сравнении с серийно производимыми (материал В без карбида кремния). Данные испытания стаканов проводили при разливке сталей: 09Г2С, 70Г, 3сп, 18ХЗМФБ. Типичный химический состав шлакообразующей смеси, которая применялась при испытаниях, приведен в таблице 5.2

Результаты испытаний показали, что в среднем стойкость стаканов с улучшенным шлаковым (материал А) выше, чем серийно производимых (материал В) на 10-15% (акт в приложении Б).

После испытаний на ОАО «ЕВРАЗ-НТМК» была выпущена партия погружаемых глуходонных стаканов для ОАО «ММК».

5.2. Исследование материала после эксплуатации

Выполнен рентгенофазовый анализ цирконистографитового материала А до эксплуатации (Рисунок 5.1) и после (Рисунок 5.2)

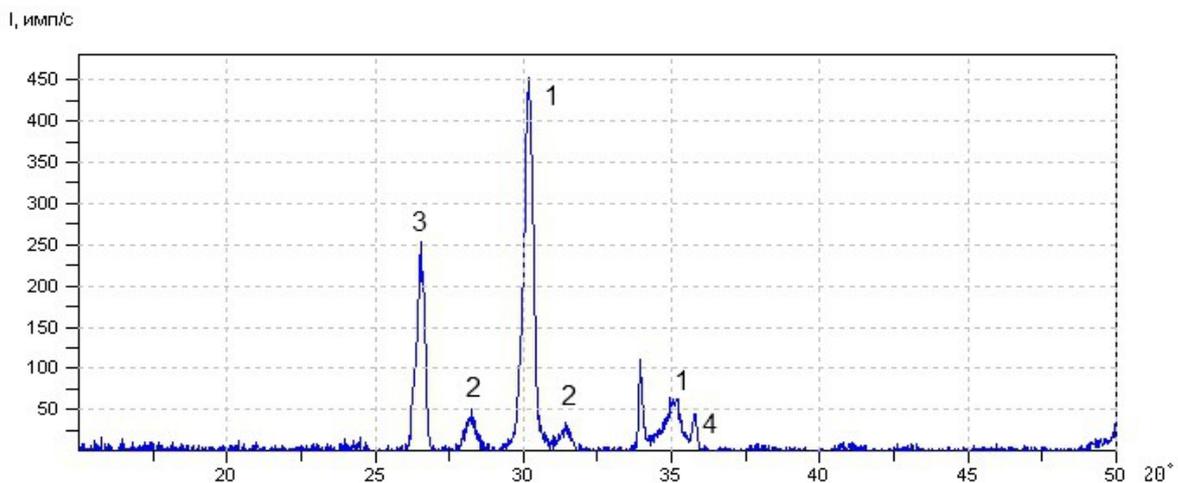


Рисунок 5.1 – Дифрактограмма разработанного материала А до эксплуатации: 1 – ZrO_2 кубический, 2 – ZrO_2 моноклинный, 3 – графит, 4 – карбид кремния

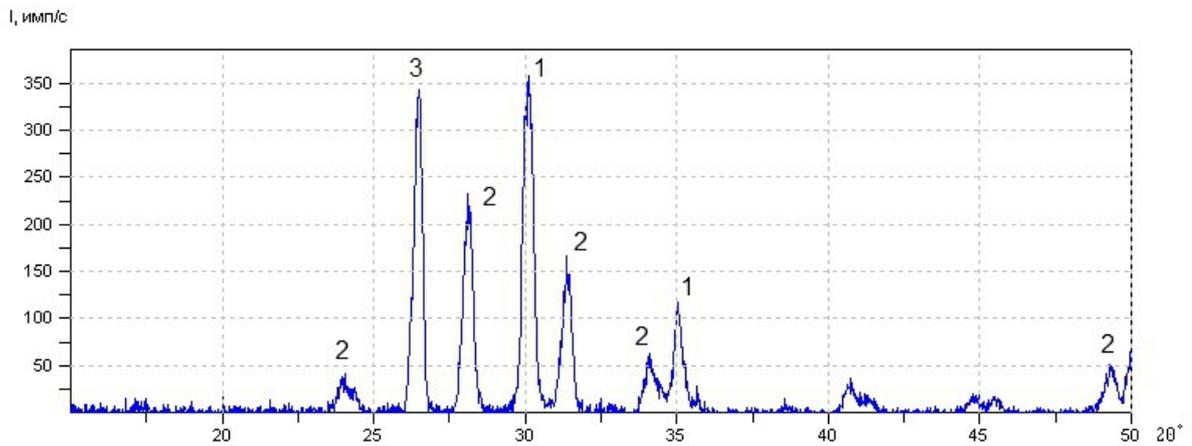


Рисунок 5.2 – Дифрактограмма цирконистографитового материала А после эксплуатации: 1 – ZrO_2 кубический, 2 – ZrO_2 моноклинный, 3 – графит.

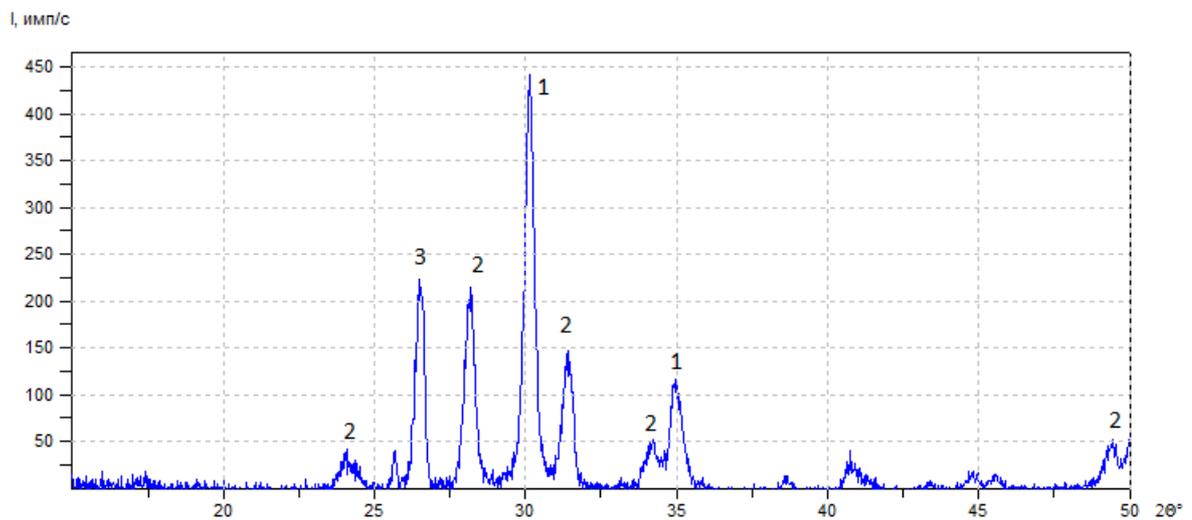


Рисунок 5.3 - Дифрактограмма цирконистографитового материала Б после эксплуатации: 1 – ZrO_2 кубический, 2 – ZrO_2 моноклинный, 3 – графит.

На рисунке 5.2, по сравнению с рисунком 5.1, наблюдается увеличение интенсивности рефлексов и появление новых. При анализе дифрактограмм установлено, что при службе огнеупора происходит дестабилизация твердых растворов диоксида циркония, о чем свидетельствует увеличение интенсивности рефлексов моноклинной фазы на второй дифрактограмме по сравнению с первой. Образования карбида циркония не наблюдается, так как отсутствуют рефлексы с $2\theta = 33,05$ и $38,3$.

Таблица 5.4 – Результаты рентгенофазового анализа

| Материал | ZrO ₂ (куб) | ZrO ₂ (мон) | Графит | Карбид кремния |
|----------------------|------------------------|------------------------|--------|----------------|
| Исходный А | 72 | 20 | 4,2 | 3,7 |
| А после эксплуатации | 45 | 47 | 6,0 | 1,6 |
| Б после эксплуатации | 51 | 44 | 4,2 | - |

У цирконистографитовых материалов А и Б после эксплуатации были определены кажущаяся плотность, открытая пористость и химический состав (таблица 5.5).

Таблица 5.5 – Свойства материалов А и Б после эксплуатации

| Материал | Кажущаяся плотность, г/см ³ | Открытая пористость, % | Химический состав, %мас. | | | | |
|-----------|--|------------------------|--------------------------|-----|------|------------------|--------------------------------|
| | | | ZrO ₂ | CaO | ППП | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ |
| А (Динур) | 3,86 | 12,5 | 80,3 | 3,1 | 11,7 | 3,0 | 0,07 |
| Б | 3,90 | 12,0 | 84,8 | 2,6 | 9,8 | 0,87 | 0,17 |

Материал Б по сравнению с материалом А после эксплуатации имеет повышенное значение кажущейся плотности и большее содержание диоксида циркония. Сравнение материала А до эксплуатации (таблица 5.1) и после позволяет сделать вывод о том, что в процессе эксплуатации цирконистографитового материала произошло снижение кажущейся плотности в основном за счет увеличения открытой пористости и увеличения содержания моноклинной фазы ZrO₂, плотность которой составляет 5,56 г/см³, кубической фазы ZrO₂ 6,10 г/см³. Некоторое снижение плотности и повышение пористости цирконистографитового материала А во время эксплуатации может быть также связано с окислением карбида кремния. По

данным [57], наиболее вероятная реакция окисления карбида кремния при температуре 1550°C:



Исследование макроструктуры цирконистографитового материала показывает на отсутствие включений от пропитки огнеупора шлаком и сталью (Рисунок 5.4).

На микрошлифах исходного цирконистографитового материала выявляется микроструктура, представляющая собой механическую смесь компонентов, причем видимого взаимодействия между ними не наблюдается.



Рисунок 5.4 – Макроструктура цирконистографитового огнеупора после эксплуатации

Во время эксплуатации цирконистографитового материала при высокой температуре (1550°C) с зернами диоксида циркония происходят видоизменения. По краям зерен, находящихся внутри огнеупора, наблюдаются отслоения и пузыри (Рисунок 5.5). Возможно, это связано с растворением стабилизированного диоксида циркония в жидкой стеклофазе и кристаллизацией из нее более чистого диоксида циркония (без стабилизаторов), а стеклофаза продолжает растворять зерна стабилизированного диоксида циркония. Образование стеклофазы можно

объяснить восстановлением компонентов золы графита. Компоненты золы графита – это оксиды кремния, кальция, алюминия, натрия, калия.

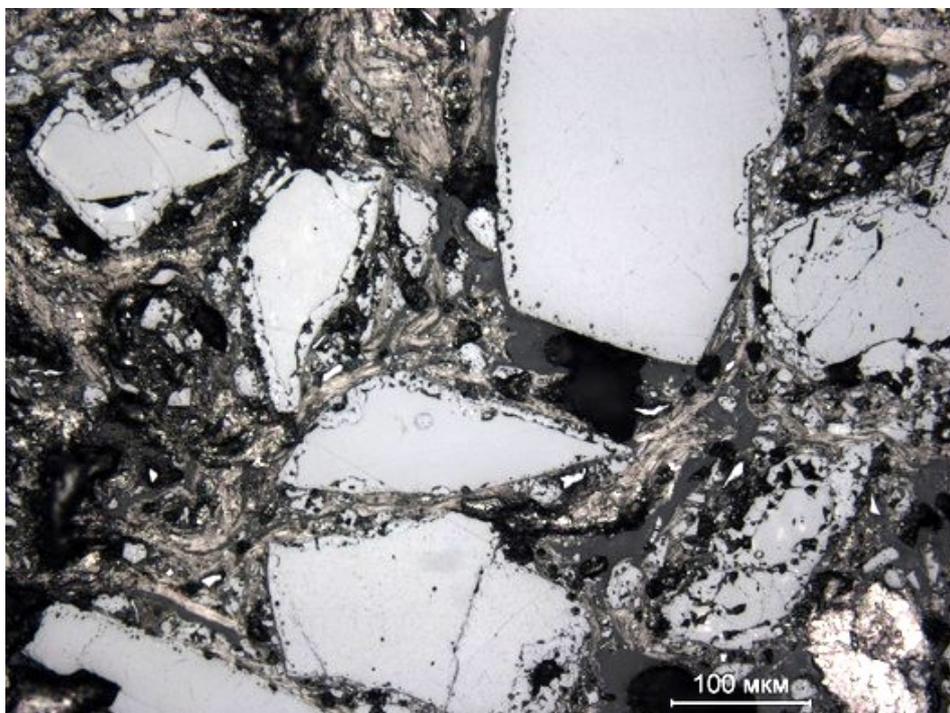


Рисунок 5.5 – Микроструктура цирконистографитового материала после эксплуатации

Разрушение цирконистографитового огнеупора, кроме коррозии при контакте со шлаком, также наблюдается изнутри. Продукты по порам через газовую фазу проникают к зернам.

В результате минералого-петрографического изучения установлено, что максимальная глубина капиллярной пропитки огнеупора шлаковым расплавом не превышает 0,8 мм, то есть ограничивается толщиной полностью обезуглероженного слоя. Рабочая поверхность стакана покрыта тонкой (0,1-0,3) мм ошлакованной корочкой, состоящей из продуктов взаимодействия огнеупора с агрессивным шлаком. На рисунке 5.6 видно, что зерна диоксида циркония в контактной зоне подвергаются структурному превращению с поверхности с образованием прерывистой мелкокристаллической оболочки с большой удельной поверхностью.

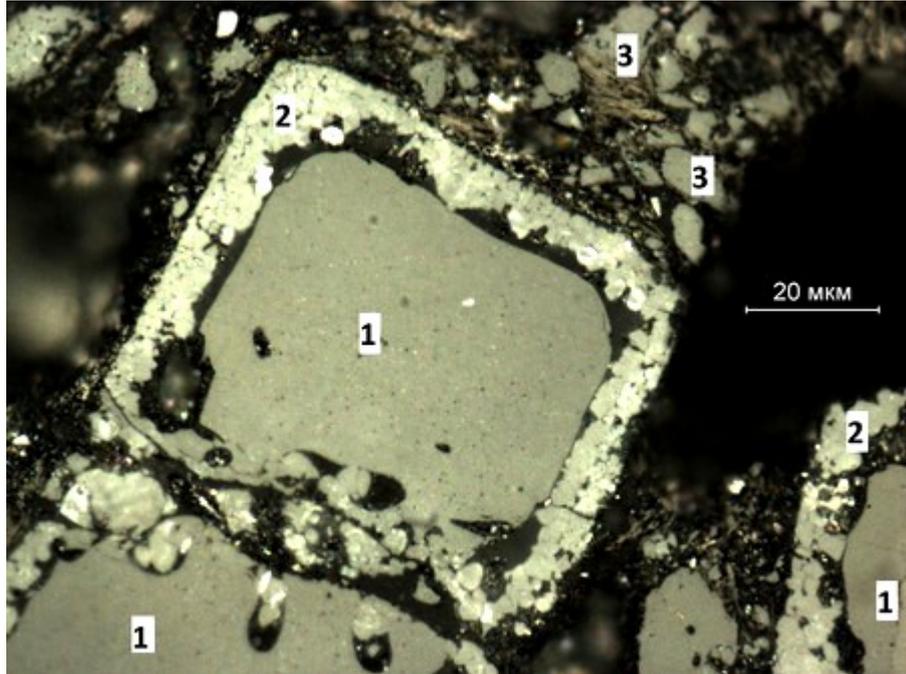


Рисунок 5.6 – Микроструктура цирконистографитового материала после эксплуатации: 1 – ZrO_2 кубической системы, 2 – ZrO_2 моноклинной системы, 3 – корродированные реликты ZrO_2 .

По кристаллооптическим характеристикам установлено, что поверхностная оболочка представляет собой моноклинный диоксид циркония, являющийся кристаллохимическим аналогом природного минерала бадделеита. Вероятной причиной обратного модификационного превращения диоксида циркония из кубической сингонии в моноклинную систему является испарение стабилизирующего оксида кальция из его кристаллической решетки, а также возможный диффузионный перенос CaO в шлаковый расплав с поверхности зерен ZrO_2 .

Как известно [118], моноклинный ZrO_2 имеет плотность $5,68 \text{ г/см}^3$, а его кубическая стабилизированная модификация – до $6,29 \text{ г/см}^3$. В связи с меньшей плотностью модификационное превращение сопровождается высоким (до $8,6\%$) приростом объема, вызывающим значительные внутренние напряжения и, как следствие, отрыв дестабилизированного внешнего слоя от кубического внутреннего ядра. Аналогичное явление

поверхностной дестабилизации зерен ZrO_2 установлено также по всему сечению стенки стакана, но меньшей интенсивности.

Ошлакованная наружная рабочая поверхность (Рисунок 5.7) состоит из цирконийсодержащего стекла с вкраплениями силиката $2CaO \cdot ZrO_2 \cdot 4SiO_2$ ($T_{пл}=1427^\circ C$), который является продуктом химического взаимодействия огнеупора со шлаком. В щелочно-силикатных расплавах диоксид циркония подвергается интенсивному растворению. Например, известно циркониевое стекло, содержащее $21ZrO_2$, $14Na_2O$ и $2,5\%K_2O$ [119].

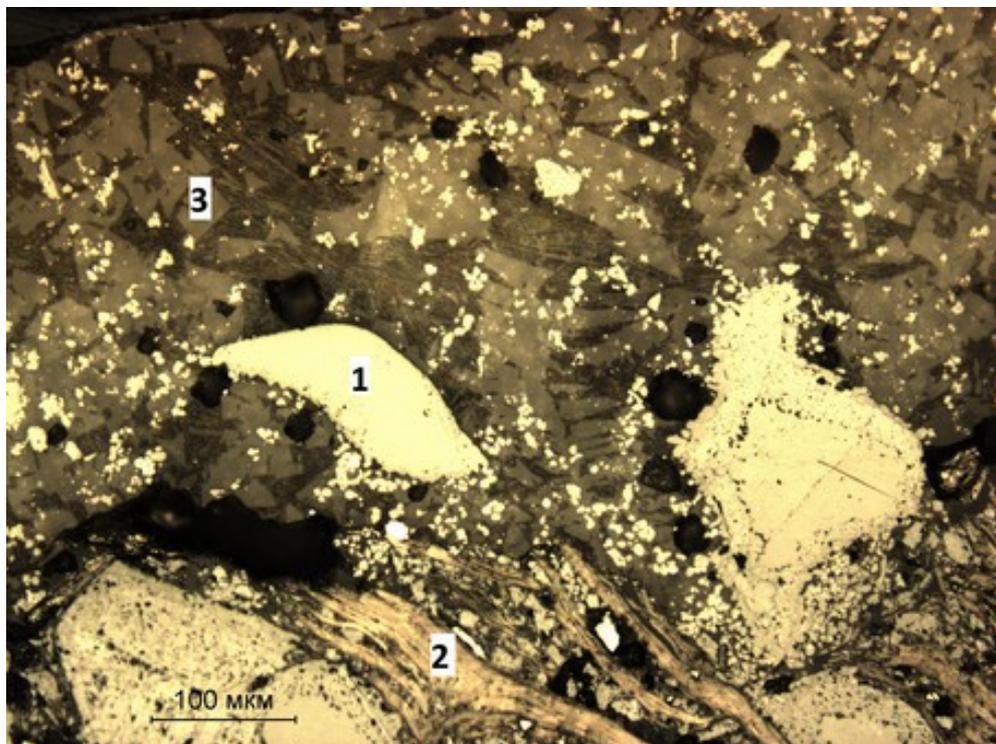


Рисунок 5.7 – Шлаковая корка на огнеупоре:
1 – ZrO_2 ; 2 – графит; 3 – стеклофаза (шлак) с цирконосиликатом кальция.

В образце шлакового пояса из материала Б после службы в аналогичных условиях в локальных участках обнаружено образование карбида циркония ZrC в виде тонкой корочки на поверхности зерен ZrO_2 (Рисунок 5.8). Синтез ZrC при температуре $1500-1550^\circ C$ термодинамически

вполне вероятен, так как огнеупор эксплуатируется в условиях низкого парциального давления кислорода.

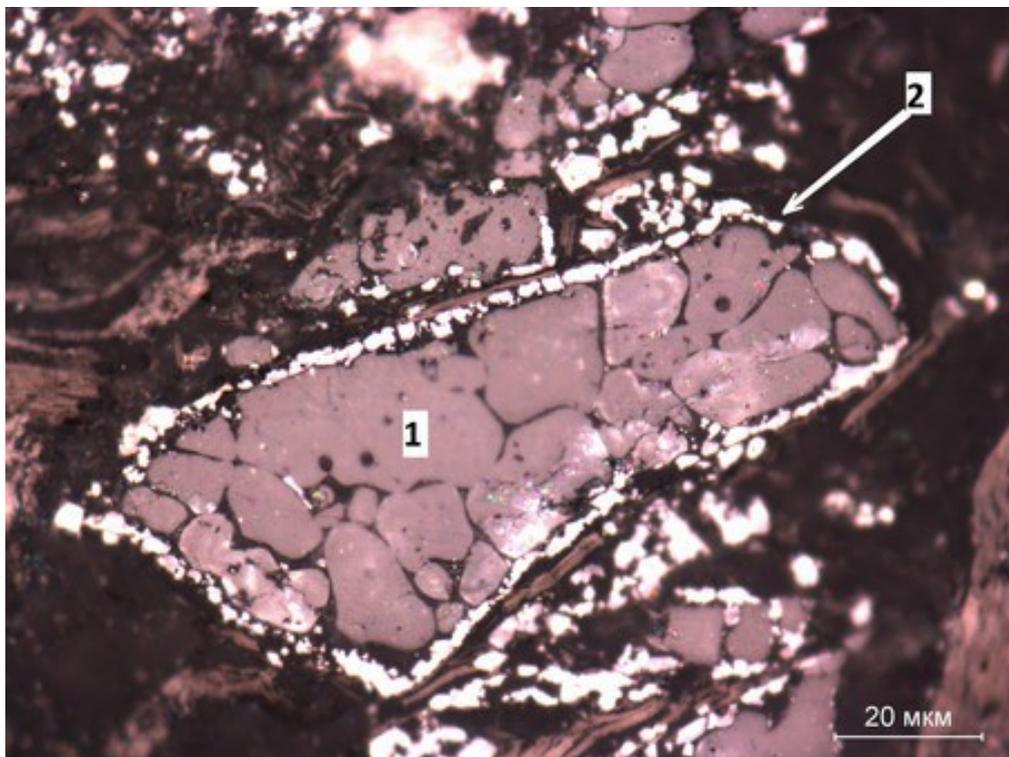


Рисунок 5.8 – Микроструктура цирконистографитового материала Б:
1 – ZrO_2-CaO ; 2 – ZrC .

В результате комплексного визуального и микроскопического изучения макро- и микроструктуры установлено, что износ цирконистографитового стакана носит сложный характер, включающий внутренние модификационные превращения, окислительно-восстановительные реакции и химическое взаимодействие с агрессивным шлаковым расплавом. Однако конечной и определяющей стадией механизма износа является интенсивное коррозионное разрушение агрессивной шлаковой смесью внешней рабочей поверхности изделия, непосредственно контактирующей с фтороалюмосицикатным расплавом.

Выводы

1. В процессе службы в цирконистографитовом погружаемом стакане происходят внутренние процессы дестабилизации ZrO_2 , что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Также наблюдается уменьшение кажущейся плотности и увеличение открытой пористости материала, что косвенно указывает на распад твердого раствора диоксида циркония.

2. Заметного синтеза ZrC в материале А не выявлено. Карбид циркония обнаружен в материале Б, что, вероятно, и повлияло на повышенную скорость износа.

3. Полиморфное превращение ZrO_2 из кубической модификации в моноклинную (дестабилизация) резко интенсифицирует коррозионный износ огнеупора шлаковым расплавом.

4. На контакте с разливаемой сталью также происходит преимущественно эрозионный износ погружаемого стакана, однако этот процесс идет со значительно меньшей скоростью в сравнении со шлаковой коррозией.

5. В цирконистографитовом материале в процессе службы уменьшается содержание карбида кремния, что связано с его окислением монооксидом углерода.

6. Разработанный состав цирконистографитового материала показывает лучшие эксплуатационные характеристики в сравнении с материалом китайского производства (на 29%), а также в сравнении с серийнопроизводимым материалом ОАО «ДИНУР» (до 15%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный 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 бора и кремния.

Термический анализ цирконистых оксидноуглеродистых материалов с добавками SiC и B₄C показал, что карбид кремния, обладая высокой устойчивостью к окислению на воздухе до 1200°C, в этих условиях не проявляет свойства антиоксиданта, в то время как при окислении карбида бора при температуре 600°C за счет образования расплавленного B₂O₃ происходит заполнение поверхностных пор, что способствует замедлению процесса окисления цирконистого оксидноуглеродистого материала.

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

Определена величина энергии активации процесса окисления цирконистых оксидноуглеродистых материалов. Ее значение для цирконистого оксидноуглеродистого материала без добавок SiC и B₄C составляет величину 95 кДж/моль и практически не меняется при введении карбида кремния. Добавки карбида бора в свою очередь существенно увеличивает энергию активации процесса окисления огнеупорного материала. Установлено, что при введении добавок обоих карбидов SiC и B₄C значение энергии активации резко увеличивается и достигает 700 кДж/моль.

Проведенные исследования влияния состава цирконистых оксидноуглеродистых материалов с добавками карбидов бора и кремния на комплекс физико-химических свойств позволил определить следующие

закономерности. 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 в 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.

Исследования температурного коэффициента линейного расширения до 1400°C модифицированных цирконистых оксидноуглеродистых материалов показало, что увеличение количества графита повышает ТКЛР. Смола, которая после обжига огнеупора переходит в стеклоуглерод, способствует снижению величины ТКЛР. Добавки карбида кремния и карбида бора также уменьшают величину ТКЛР цирконистых оксидноуглеродистых материалов, что способствуют повышению термической стойкости огнеупора.

Для оценки термической стойкости огнеупоров проводили измерение предела прочности их на изгиб до и после термоудара. Установлено, что практически на всех составах огнеупоров прочность после термоудара снижается. Причем материалы с повышенным содержанием графита, как и с добавками карбидов бора и кремния являются более термостойкими. Установлено, что введение крупнозернистой фракции ZrO_2 -CaO (100-500 мкм) в цирконистый оксидноуглеродистый материал способствует повышению термостойкости. Хотя, в целом, материалы с наполнением мелкозернистым ZrO_2 -CaO являются механически более прочными.

Проведены исследования на устойчивость разработанных огнеупоров к газоабразивному износу, в ходе которых установлено, что карбид кремния и

карбид бора повышают сопротивляемость материалов к газоабразивному износу.

По результатам проведенных исследований по характеристикам шлакоустойчивости и термической стойкости определен оптимальный состав цирконистого оксидноуглеродистого материала для шлакового пояса погружаемых стаканов. Выпущена опытно-промышленная партия погружаемых стаканов с улучшенным шлаковым поясом.

Показано, что разработанный цирконистый оксидноуглеродистый материал обладает лучшими эксплуатационными характеристиками по сравнению с серийно производимым на ОАО «ДИНУР», а также аналогичными материалами зарубежного производства.

Известно, что образование ZrC в цирконистом оксидноуглеродистом огнеупоре в процессе эксплуатации ведет к его ускоренному износу. Установлено, что случае модифицирования материала карбидами бора и кремния в нем не образуется карбид циркония, что способствует более длительной работе материала.

Установлено, что процессе эксплуатации при высокой температуре происходит дестабилизация диоксида циркония, а именно, снижается количество кубической и увеличивается моноклинной ZrO_2 . Образующийся моноклинный ZrO_2 занимает больший объем, что ведет к разрыхлению структуры огнеупора. Показано, что разрыхление происходит также вследствие окисления карбида кремния монооксидом углерода с образованием газообразного монооксида кремния.

Дальнейшее совершенствование цирконистых оксидноуглеродистых огнеупоров может быть достигнуто путем их дополнительного модифицирования добавками кремния, нитрида бора и бориды циркония, титана и хрома. Регулирование поровой структуры цирконистых оксидноуглеродистых огнеупоров возможно при введении в их состав технического углерода и высокотемпературного пека.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксельрод, Л.М. Повышение стойкости графитсодержащих погружаемых стаканов для МНЛЗ / Аксельрод Л.М. // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – №6. – С.27-30.
2. Masuo, Sugie. Submerged Nozzle for continous casting of steel / Masuo Sugie, Yoshinobu Tanada, Yukifumi Sakai [et al.] // Taikabutsu Overseas. – 1981. – №2. – С.78-85.
3. Сен, А. Разработка трубы для защиты струи металла на участке сталеразливочный ковш - промежуточный ковш для обеспечения более продолжительной разливки /А. Сен, Б. Прасад, Дж.-К. Саху и др. // Новые огнеупоры. – 2012. – №9. – С.3-6.
4. Суворов, С.А. Воздействие шлакообразующих смесей на циркониево-графитовый огнеупор / С.А. Суворов, Е.А. Вихров // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – №9. – С.3-11.
5. Бамбуров, В.Г. Антиоксиданты в углеродсодержащих огнеупорах / В.Г. Бамбуров, О.В. Синцова, В.П. Семянников и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – №2. – С.2-5.
6. Борисенко, О.Н. Влияние вида антиоксиданта и способа модифицирования графита на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров / О.Н. Борисенко, Г.Д. Семченко, А.А. Муха и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – №9. – С.3-7.
7. Кортель, А.А. Корундографитовые погружаемые стаканы для слябовой МНЛЗ / А.А. Кортель , Л.М. Аксельрод, Б.К. Васильев и др. // Огнеупоры. – 1990. – №6. – С.37-40.
8. Соловушка, Г.Э. Состояние дел и тенденции развития производства и использования углеродсодержащих и бескислородных огнеупоров, применяемых в черной металлургии / Г.Э. Соловушка // Огнеупоры. – 1991. – №4. – С.35-40.

9. Аксельрод, Л.М. Огнеупоры для МНЛЗ: опыт решения проблем и перспективы / Л.М. Аксельрод // Огнеупоры. – 1993. – №5. – С.29-32.
10. Refractory Slag Band. Заявка 20130045856. США. МПК⁶ C04B 35/482; N.E. Rogers, D. Kennedy – 12/735762. Заявлено 12.02.2009 Оpubл. 21.02.2013
11. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов: Учеб. пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.
12. Рогайлин, М.И. Справочник по углеграфитовым материалам / Рогайлин М.И., Чалых Е.Ф. – Л.:Химия, 1974. – 208 с.
13. Краткий справочник физико-химических величин. под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя, – 7-е изд., испр. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
14. Nakamura, M. Effect of ZrN Addition on Alumina-Carbon Materials / M. Nakamura, T. Kiwada, O. Nomura [et al.] // Taikabutsu Overseas. – 1996. – №2. – С.38-42.
15. Lin, W. Decarbonization Behavior of Graphite-Containing Refractories by Molten Steel / W. Lin, O. Nomura, R. Nakamura [et al.] // Taikabutsu Overseas. –1999. –№4. – С.15-24.
16. Косолапова, Т.Я. Карбиды / Т.Я. Косолапова – М.: Металлургия, 1968. – 300 с.
17. Каллига, Г.П. Литье циркониевых огнеупорных изделий / Г.П. Каллига, – М.: Металлургия, 1964. – 67 с.
18. Рутман, Д.С. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония / Д.С. Рутман, Ю.С. Торопов, С.Ю. Плинер и др., – М.: Металлургия, 1985. – 136 с.
19. Обабков, Н.В. Синтез порошков ZrO_2 - Y_2O_3 при непрерывном осаждении их гидроксидов / Н.В. Обабков, И.В. Князев, А.В. Яговцев // Новые огнеупоры. – 2003. – №5. – С.60-61.
20. Борисов, В.А. Огнеупорные берега стальных рек / В.А. Борисов // Уральский рынок металлов. – 2008. – №5. – С.26-31.

21. Kawamura, T. Development of High Corrosion Resistant Material for the Powder Line of Submerged Nozzles / T. Kawamura, T. Fushimi, T. Takigawa [et al.] // Taikabutsu Overseas. – 1996. – №4. – С.100.
22. Colin, S. Ceria-doped zirconia-graphite as possible refractory for tundish nozzles in steelmaking / S. Colin, F. Jeannot, B. Dupre [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 1993. – №6. – С.515-521.
23. Горшков, В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений: учеб. Для вузов. / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров – М.: Высш.шк., 1988. – 400 с.
25. Lee, W.E. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories / W. E. Lee, S. Zhang // International Materials Reviews. – 1999. –№3. – С.77-104.
24. L. Hongxia, Y. Bin, Y. Jinshong, and L. Guoqi, “Improvement on Corrosion Resistance of Zirconia-Graphite Material for Powder Line of SEN”, UNITECR 2003, Osaka, Japan, 2003, С.588-591.
26. Голак, П. Диоксид циркония – незаменимый материал для производства огнеупоров особого назначения / П. Голак, О.Г. Оганов // Новые огнеупоры. – 2006. – №4. – С.33-34.
27. Harada, K. Improvement of Corrosion Resistance in the Submerged Nozzle Powder Line by Increasing ZrO_2 / K. Harada, S. Iitsuka, T. Harada [et al.] // Taikabutsu Overseas. – 1997. – №4. – С.109.
28. Uchida, K. Influence of Zirconia Grain Size on Corrosion Resistance of Zirconia-Graphite Refractories / K. Uchida, M. Ando, S. Takahashi [et al.] // Taikabutsu Overseas. – 2000. – №3. – С.229.
29. Kawamura, T. Development of a High Corrosion Resistance Material for the Powder Line of Submerged Nozzles / T. Kawamura, T. Fushimi, T. Takigawa [et al.] // Taikabutsu Overseas. –1998. –№2. – С.44-48.
30. Кашеев, И.Д. Оксидноуглеродистые огнеупоры / И.Д.Кашеев. – М.: Интермет-инжиниринг, 2000. – 265 с.

31. Аксельрод, Л.М. Производство огнеупоров из графитсодержащих металлургических отходов / Л.М. Аксельрод, Д.Е. Денисов, Ю.В. Материкин и др. // Огнеупоры. – 1987. – №1. – С.38-40.
32. Чалых, Е.Ф. Технология углеграфитовых материалов / Е.Ф. Чалых. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 304 с.
33. Пирогов, Ю.А. Взаимосвязь термоокисления и структуры графитовых порошков / Ю.А. Пирогов, П.Я. Пустовар, Ю.Ф. Бойко, Л.Н. Солошенко // Огнеупоры. – 1989. – №12. – С.6-8.
34. Mochida, I. Roles of Carbons in Composite Refractories for Better Properties / I. Mochida // Taikabutsu Overseas. – 1988. – №4. – С.36-47.
35. Potschke, J. Why Is MgO - C Refractory Material Applicable in Steel Metallurgy? / J. Potschke // Refractories Worldforum. – 2013. – №2. – С.80–94.
36. Routschka, G. Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe: Aufbau, Eigenschaften, Prüfung / G. Routschka. – Essen: Vulkan-Verlag, 2007. – 625 с.
37. Очагова, И.Г. Разработка глиноземографитового удлиненного стакана для многократного применения / И.Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. – 2007. – №4. – С.79-83.
38. Aiba, Y. Study of Corrosion and Penetration of Zirconia Refractories by Molten Steel and Slag (3rd Report) / Y. Aiba, K. Oki, M. Sugie [et al.] // Taikabutsu Overseas. – 1985. – №1. – С.3-11.
39. Суворов, С.А. Зола природных графитов и их влияние на свойства периклазовых карбонированных огнеупоров / С.А. Суворов, В.А. Мусевич // Новые огнеупоры. – 2007. – №5. – С.35-40.
40. Hongxia, L. Improvement of Service Life and Reliability of SEN for TSCC / L. Hongxia, Y. Bin, L. Guoqi [et al.] // China`s Refractories. – 2008. – №1. – С.3-9.

41. Fujimoto, S. Application of Special Graphite Flakes for Graphite Containing Nozzle / S. Fujimoto, H. Shikano, T. Kaneko [et al.] // Taikabutsu Overseas. – 1985. – №3. – С.3-6.
42. Yoshitsugu, D. Effect of Apparent Porosity on the Corrosion Index of Zirconia-Graphite, with Higher ZrO₂ Content / D. Yoshitsugu, K. Morikawa, J. Yoshitomi, K. Asano // Taikabutsu Overseas. – 2007. – №2. – С.116.
43. Пат. 2463277 Российская Федерация, МПК⁷ C04B 35/48. Огнеупор, содержащий двуокись циркония и углерод, и способ его изготовления [текст] / Морикава Катсуми (JP), Йошитсугу Даисукэ (JP) – 2010132870/03; заявл. 13.03.09; опубл. 10.10.12, Бюл. № 28.
44. Suzuki, R. Effect of Grain Size Distribution on Properties of Alumina and Alumina-Carbon Bricks / R. Suzuki, M. Ogata, E. Iida // Taikabutsu overseas. – 2012. – №3. – С.201–209.
45. Очагова, И.Г. Повышение термостойкости низкоуглеродистых MgO-C изделий / И.Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. – 2014. – №3. – С.88-91.
46. Очагова, И.Г. Экологичные связки для огнеупоров / И.Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. – 2010. – №5. – С.67-70.
47. Matsumura, T. Effect of Pitch and Phenolic Resin on the Mechanical Properties of Al₂O₃-C Nozzle / T. Matsumura, R. Sakamoto, T. Yoshimoto [et al.] // Taikabutsu Overseas. – 1991. – №4. – С.48-49.
48. Jansen, H. Refraflex – Bindung von MgO-C-Steinen mit katalytisch aktiviertem Kunstharz / H. Jansen // Stahl und Eisen. – 2007. – №5. С.69-75.
49. Пат. 102006040700 ФРГ, МПК⁸ C04B 35/66, B22C 9/02. Verfahren für die Herstellung von kohlenstoffhaltigen feuerfesten Klebsand-Erzeugnissen durch Pressformgebung und/oder bildsamer Formgebung [текст] / С. Aneziris, S. Dudczig, V. Roungos [et al.] – № DE200610040700; заявл. 30.08.06.; опубл. 20.03.08. – 5 с.

50. Gardziella, A. Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology / A. Gardziella, L.A. Pilato, A. Knop. – Heidelberg: Springer-Verlag, 2000. – 560 с.
51. Боровик, С.И. Влияние углеродсодержащих добавок на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров / С.И. Боровик, Г.А. Лысова, А.М. Чукай // Новые огнеупоры. – 2011. – №5. – С.20-23.
52. Nishimura, D. Technical Trends of Phenolics for Japanese Refractories / D. Nishimura // Taikabutsu Overseas. – 1995. – №2. – С.10-14.
53. Очагова, И.Г. Разработка периклазоуглеродистых изделий с применением нанотехнологии / И.Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. – 2005. – №1. – С.71-73.
54. Очагова, И.Г. Повышение термостойкости MgO-C изделий с низким содержанием углерода / И.Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. – 2005. – №4. – С.92-93.
55. Yamaguchi, A. The Effect and Behavior of Additives for Carbon-Containing Refractories / A. Yamaguchi // Taikabutsu Overseas. – 2010. – №4. – С.282-286.
56. Очагова, И.Г. Влияние содержания SiC на прочность MgO-SiC-огнеупоров / И.Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. – 2007. – №5. – С.78-80.
57. Yamaguchi, A. Behaviors of SiC and Al Added to Carbon-Containing Refractories / A. Yamaguchi // Taikabutsu Overseas. – 1984. – №3. – С.14-18.
58. Соловущкова, Г.Э. Состояние дел и перспективы развития огнеупоров для основных переделов черной металлургии. Погружаемые стаканы промежуточных ковшей и трубы для защиты струи металла / Г.Э. Соловущкова, М.А. Бурова, И.Ф. Масовер и др. // Огнеупоры. – 1990. – №5. – С.60-62.

59. Guoqi, L. Properties of ZrO_2 -C Materials with Anti-Oxidants / L. Guoqi, L. Hongxia, Q. Fan [et al.] // Journal Advanced Materials Research. – 2011. – Vol. 156 – 157. – С.996-999.
60. Самсонов, Г.В. Бориды / Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов. – М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.
61. Кржижановский, Р.Е. Теплофизические свойства неметаллических материалов (карбиды): справочная книга / Р.Е. Кржижановский, З.Ю. Штерн. - Л.: Энергия, 1977. – 120 с.
62. Очагова, И.Г. Влияние добавки соединений бора на свойства MgO -C-изделий / И.Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. – 2009. – №6. – С.68-70.
63. Campos, K.S. The influence of B_4C and MgB_2 additions on the behavior of MgO -C Bricks / K.S. Campos, F.B. Silva, E.H. Nunes [et al.] // Ceramics International. – 2012. –Vol.38. – С.5661-5667.
64. Yamaguchi, A. Behavior and Effects of ZrB_2 Added to Carbon-Containing Refractories / A. Yamaguchi, H. Tanaka // Taikabutsu Overseas. – 1995. – №2. – С.3-9.
65. Matsui, T. Development of Submerged Nozzle for High-Oxygenized Steel Casting / T. Matsui, S. Sakai, K. Kurata [et al.] // Taikabutsu Overseas. – 1989. –№2. – С.11-19.
66. Ogino, K. Measurement of Wettability of Refractory by Molten Metal / K. Ogino // Taikabutsu Overseas. – 1982. – №2. – С.80-84.
67. Drneck, T. Stueckig machen im RHI-Konzern / T. Drneck, F. Fischeneder // Berg- und Huettenmannische Monatshefte. – 2010. – №6. – С.272-278.
68. Kamio, H. Nonlinear Finite Element Analysis of Nozzle for Continuous Casting (Elastic-Plastic Analysis of Thermal Shock Test by Water-Cooling) / H. Kamio, M. Sugawara, K. Asano [et al.] // Taikabutsu Overseas. – 2005. – №4. – С.265-272.

69. Аксельрод, Л.М. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок: справ. изд. в 2 кн. Кн. 2. Служба огнеупоров / Л.М.Аксельрод, Г.И. Антонов, Е.Е. Грищенко [и др.]; под ред. И.Д.Кашеева, Е.Е. Грищенко. – М.: Интермет Инжиниринг, 2002. – 656 с.
70. Очагова, И.Г. Свойства огнеупора с высоким содержанием ZrO_2 для шлакового пояса погружаемых стаканов / И.Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. – 2007. – №4. – С.83-86.
71. Сен, А. Влияние наноксидов и антиоксидантов на коррозионный и эрозионный износ погружных стаканов / А.Сен, Б. Прасад, Я.К. Саху [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – №4-5. – С.49-53.
72. Суворов, С.А. Кристаллизация шлакообразующих смесей для непрерывной разливки стали / С.А. Суворов, Е.А. Вихров // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – №3. – С.3-9.
73. Hiragushi, K. Local Corrosion of Graphite Containing Nozzles at Powder-Metal Interface/ К. Hiragushi, I. Furusato, H. Shikano [et al.] // Taikabutsu Overseas. – 1987. – №3. – С.4-13.
74. Koga, S. The Effect of the Refractory Composition on Erosion Resistance / S. Koga, J. Amano, K. Morikawa [et al.] // Taikabutsu Overseas. – 2006. – №3. – С.184-188.
75. Очагова, И.Г. Совершенствование глиноземографитовых погружных стаканов для УНРС в Японии / И.Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. – 1995. – №4. – С.150-159.
76. Очагова, И.Г. Механизмы коррозии оксидцирконийуглеродистых огнеупорных материалов шлаком в присутствии стали / И.Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. – 2010. – №1. – С.90-93.
77. Hong, J.H. Slagline Wear of Graphite-Bonded Zirconia SENs / J.H. Hong, S.M. Kim, J.S. Park // The American Ceramic Society Bulletin. – 1997. – №5. – С.75-78.

78. Hongxia, L. Erosion Effect of Molten Steel on Carbon Containing Refractories for Continuous Casting / L. Hongxia, Y. Bin, L. Guoqi [et al.] // China's Refractories. – 2007. – №2. – С.3-10.
79. Matsunaga, T. Formation of ZrC and Its Effect on the Penetration of Molten Steel into ZrO₂-C Refractory / T. Matsunaga, W. Lin, Y. Okawa [et al.] // Taikabutsu Overseas. – 2010. – №1. – С.33-40.
80. Nakamura, M. Reactivity of Submerged Entry Nozzle to Molten Steel / M. Nakamura, T. Kiwada, O. Nomura [et al.] // Taikabutsu Overseas. – 1995. – №1. – С.28-32.
81. Суворов, С.А. Устойчивость оксидных и карбонированных огнеупоров к воздействию расплавов ШОС / С.А. Суворов, В.В. Козлов, Е.А. Вихров // Новые огнеупоры. – 2013. – №3. – С.89-90.
82. Uchida, Y. Effect of ZrO₂ Material Properties on the Durability of ZrO₂-C Material / Y. Uchida, K. Morikawa, J. Yoshitomi // Taikabutsu Overseas. – 2010. – №2. – С.132.
83. Йошитсугу, Д. Повышение надежности циркониевографитовых погружаемых стаканов с помощью нанотехнологий / Д. Йошитсугу, К. Морикава, Й. Йошитоми [и др.] // Новые огнеупоры. – 2008. – №9. – С.61-65.
84. Tsukamoto, N. Current Topics of Shrouding Nozzles for Continous Casting / N. Tsukamoto, Y. Kurashina, E. Iida [et al.] // Shinagawa Technical Report. – 1994. – Vol.37. – С.55-60.
85. Kaji, N. Development of ZrB₂-Graphite Protective Sleeve for Submerged Nozzle / N. Kaji, H. Shikano, I. Tanaka // Taikabutsu Overseas. – 1994. – №2. – С.39-43.
86. Kawamura, T. Development of High Corrosion Resistant Material for the Powder Line of Submerged Nozzles / T. Kawamura, T. Fushimi, T. Takigawa [et al.] // Taikabutsu Overseas. – 1996. – №4. – С.100.

87. Yoshitsugu, D. Influence of Apparent Porosity on Corrosion Resistance of ZG Materials / D. Yoshitsugu, K. Morikawa, J. Yoshitomi [et al.] // Taikabutsu Overseas. – 2005. – №3. – С.219.
88. Абдрахманов, Е.С. Огнеупоры для металлургических и литейных печей : учебное пособие / Е.С. Абдрахманов, М.Ж. Тусупбекова. – Павлодар: ПГУ им. С. Торайгырова, 2006. – 86 с.
89. Кингери, У.Д. Введение в керамику / У.Д. Кингери. – М.: Стройиздат, 1967. – 501 с.
90. Стрелов, К.К. Технология огнеупоров / К.К. Стрелов, П.С.Мамыкин, – М.: Металлургия, 1978. – 375 с.
91. Фридман, Я.Б. Механические свойства металлов / Я.Б.Фридман, - М.:Машиностроение, 1974. –Т.2. – 368 с.
92. ГОСТ Р 52542-2006 Огнеупоры. Методы определения термической стойкости при охлаждении сжатым воздухом.
93. ГОСТ 7875.2-94. Изделия огнеупорные. Метод определения термической стойкости на образцах.
94. Baumann, S. Einfluss von Aluminiumoxid- und Titanoxid-Additiven auf die Thermoschockbeständigkeit von MgO-teilstabilisiertem Zirkonoxid : dis. Dr.-Ing. / Stefan Baumann. – Aachen., 2007. – 108 с.
95. Рапопорт, Ю.М. Ультразвуковая оценка термической стойкости огнеупоров / Ю.М. Рапопорт // Огнеупоры. – 1989. – №7. – С.29-33.
96. Harada, K. Improvement of Corrosion Resistance in the Submerged Nozzle Powder Line by Increasing ZrO₂ Content / K. Harada, S. Iitsuka, T. Harada // Taikabutsu Refractories. – 1997. – №11. – С.637.
97. Fujimoto, S. Spalling Test Methods for Graphite Containing Nozzles / S. Fujimoto, H. Shikano, T. Kaneko // Taikabutsu Overseas. – 1983. – №3. – С.12-15.

98. Kawakami, T. Evaluating Thermal-Shock Resistance of Alumina Graphite Nozzles / T. Kawakami, S. Tanaka, T. Hirota [et al.] // Taikabutsu Overseas. – 1987. – №1. – С.38-42.
99. Sasaki, A. Thermal Shock Testing of Continuous Casting Nozzles with Molten Iron, by a New Test Method / A. Sasaki, H. Kamio, K. Morikawa [et al.] // Taikabutsu Overseas. – 2008. – №2. – С.153.
100. Очагова, И.Г. Влияние зернового состава на коррозию и растрескивание бескремнеземистых глиноземографитовых защитных труб / И.Г.Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. – 2003. – №1. – С.90-92.
101. Takahashi S. Use of high residual carbon Phenol resin for Continuous Casting Nozzles / S. Takahashi, N. Yamaguchi, S. Naitoh [et al.] // Taikabutsu overseas. – 2010. – № 2. – С.131.
102. Адлер, Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – М.:Наука, 1976. – 279 с.
103. Пат. 6586355 США, МПК⁷ C04B 35/52, C04B 35/482. Slagline sleeve for submerged entry nozzle and composition therefor [текст] / Hoover D.B., Renda F.A., Griffin D.J. [et al.]. – № 10/022400; заявл. 20.12.01; опубл. 01.07.03. – 8 с.
104. ГОСТ 23.201-78. Обеспечение износостойкости изделий. Метод испытания материалов и покрытий на газоабразивное изнашивание с помощью центробежного ускорителя.
105. Войтович, Р.Ф. Окисление тугоплавких соединений. Справочник / Р.Ф. Войтович, Э.А. Пугач. – М.: Металлургия, 1978. – 112 с.
106. Li, Y.Q. Oxidation behavior of boron carbide powder / Y.Q. Li, T. Qiu. // Material Science and Engineering A. – 2007. – С.184-191.
107. Лебедева, Ю.Е. Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC [Электронный ресурс] /

- Ю.Е. Лебедева, Н.В. Попович, Л.А. Орлова // Электронный научный журнал «Труды ВИАМ». – 2013. – №2. – Режим доступа: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=7.
108. Пат. 7357994 США, МПК⁷ В32В 9/04. Thermal-environmental barrier coating system for silicon-containing materials [текст] // Hazel В.Р., Spritsberg I. - №11/160212; заявл. 14.06.05; опубл. 15.04.08. – 7 с.
109. Войтович, Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов / Р.Ф. Войтович. – Киев: Наукова думка, 1981. – 192 с.
110. Яговцев, А.В. Исследование влияния состава цирконистографитового материала на его свойства /А.В. Яговцев, Н.В. Обабков, И.Д. Кашеев // Новые огнеупоры. – 2013. – №10 – С.17-20.
111. Яговцев, А.В. Исследование шлакоустойчивости цирконистографитовых огнеупорных материалов /А.В. Яговцев, В.А. Перепелицын, Н.В. Обабков [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – №6. – С.39-44.
112. Яговцев, А.В. Взаимодействие цирконистографитового материала с расплавленным шлаком и воздушной средой / А.В. Яговцев, Н.В. Обабков // Химия в федеральных университетах: Материалы конференции. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013. – С.185–188.
113. Фиалков, А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А.С. Фиалков. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
114. Чеканова, В.Д. Стеклоуглерод. Получение, свойства, применение / В. Д. Чеканова, А. С. Фиалков // Успехи химии. – 1971. Том. – 40. – С.777-805.
115. Бакунов, В.С. Керамика из высокоогнеупорных окислов / В.С. Бакунов - М.: Металлургия, 1977. – 304 с.
116. Яговцев, А.В. Влияние добавок SiC и В₄C на потери при бакелизации и коксовании в процессе получения цирконистографитового материала / А.В. Яговцев, Н.В. Обабков // Современные твердофазные технологии:

- теория, практика и инновационный менеджмент: Материалы V Международной научно-инновационной молодежной конференции. – Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2013. – С.225-227.
117. Яговцев, А.В. Служба цирконистографитового огнеупора при разливке стали / А.В. Яговцев, В.А. Перепелицын, Э.А. Вислогузова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2015. – №1-2. – С.56-61.
118. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – Киев: Наукова думка, 1970. – 456 с.
119. Стекло: Справочник / Под ред. Н.М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1973. – 487 с.
120. Stein, V. Low-Carbon Carbon-bonded Alumina Refractories for Functional Components in Steel Technology / V. Stein, C.G. Aneziris // Journal of Ceramic Science and Technology. – 2014. – №2. – С.115–123.
121. Yagovtsev, A.V. Study of Effect of Zirconia-Graphite Material Composition on its Properties / A.V. Yagovtsev, N.V. Obabkov, I.D. Kashcheev // Refractories and Industrial Ceramics. – 2014. – №5. – С. 388–391.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

АКТ
выпуска опытной партии
корундографитовых погружных стаканов №1
марки КгС1Ц1 для ОАО «ЕВРАЗ НТМК».

В декабре 2013г. в цехе №2 на участке КГИ была выпущена опытная партия № 370 корундографитовых погружных стаканов №1 марки КгС1Ц1 в количестве 18 шт. Изделия изготовлены изостатическим прессованием, обожжены при 980⁰С. На изделия нанесена глазурь и наклеен теплоизоляционный материал.

Физико-химические показатели изделий представлены в таблице.

| Наименование Показателей | Показатели погружного стакана №1 | |
|---|----------------------------------|------------------|
| | Тело КгС1 | Шлаковый пояс Ц1 |
| 1. Предел прочности при изгибе, Н/мм ² | 9,3 7,0 | 5,3 5,1 |
| 2. Открытая пористость, % | 12,0 | 11,4 |
| 3. Кажущаяся плотность, г/см ³ | 2,55 | 3,98 |
| 4. Химический состав, % | | |
| Al ₂ O ₃ | 61,1 | - |
| ZrO ₂ | - | 81,1 |
| CaO | - | 4,0 |
| C | 25,5 | 11,2 |

Каждое изделие упаковано в полиэтиленовый пакет и коробку из гофрокартона. Все изделия упакованы в деревянный ящик с поддоном.

Зам. начальника ИЦ

Вед. инженер ИЛ ИЦ

Лопатин 19.12.2013
А.В. Яговцев
19.12.13.

Л.А.Карпец

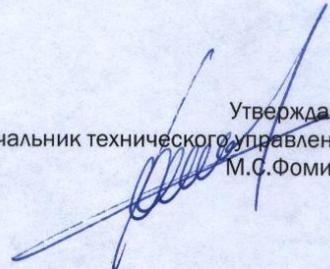
А.В.Яговцев

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)

ЕВРАЗ

Техническое управление
25.06.2014 142/10-8 – 938

Утверждаю
Начальник технического управления
М.С.Фомичев



АКТ

испытания опытной партии погружаемых стаканов марки КгС1Ц1-1
производства ОАО «ДИНУР»

Опытные изделия отличались от серийных укрупненным зерновым составом диоксида циркония и применением двух антиоксидантов карбида кремния и карбида бора.

Испытания опытных погружаемых стаканов КгС1Ц1-1 (партия 370 ящик 1775) проводились в период с 21.01.14 по 29.01.2014 на МНЛЗ-2 в конвертерном цехе в паре с серийно поставляемыми погружаемыми стаканами КгС1Ц1-1 производства ОАО «ДИНУР». Исходный наружный диаметр в шлаковой зоне стаканов составлял 97 мм. Сечение отливаемой заготовки: 240x440 мм. Опытные стаканы устанавливали на ручки №№ 2 и 4, а на ручки №№ 1 и 3 устанавливали серийно поставляемые (партия 370, ящики 1736, 1737)

22.01.2014 были установлены погружаемые стаканы на промежуточный ковш №12, марка стали О9Г2С. Промежуточный ковш отработал серию из 11 плавов. Погружаемые стаканы работали на 3-х уровнях шлакового пояса. Остаточная толщина наружного диаметра погружаемых стаканов по ручьям приведена в табл 1

Таблица 1. Остаточный диаметр стаканов после 11 плавов, мм

| | Ручей 1 | Ручей 2 (оп) | Ручей 3 | Ручей 4 (оп) |
|-----------|---------|--------------|---------|--------------|
| 1 уровень | 80 | 79 | 76 | 79 |
| 2 уровень | 78 | 82 | 77 | 74 |
| 3 уровень | 72 | 82 | 75 | 75 |

Проведённый анализ работы погружаемых стаканов показал:

1-2 ручей: остаточная толщина погружаемого стакана опытного была выше серийного на 21,3 %;

3-4 ручей: остаточная толщина погружаемого стакана опытного была на уровне с серийно поставляемыми стаканами.

23.01.2014 опытные стаканы установили на промежуточный ковш №24, марка стали 18ХЗМФБ. Было разлито 4 плавки. Погружаемые стаканы работа-



ли на 2-х уровнях шлакового пояса. Остаточная толщина наружного диаметра погружаемых стаканов по ручьям приведена в табл.2.

Таблица 2. Остаточный диаметр стаканов после 4 плавов, мм

| | Ручей 1 | Ручей 2 (оп) | Ручей 3 | Ручей 4 (оп) |
|--------|---------|--------------|---------|--------------|
| 1 пояс | 84 | 84 | 84 | 82 |
| 2 пояс | 92 | 90 | 94 | 96 |

Проведённый анализ работы погружаемых стаканов показал:

1-2 ручей: остаточная толщина опытного погружаемого стакана была ниже серийного на 11,1 %;

3-4 ручей: остаточная толщина опытного погружаемого стакана была сопоставима с остаточной толщиной серийно поставляемых стаканов

28.01.2014 были установлены погружаемые стаканы на промежуточный ковш №25, марка стали 70Г. Промежуточный ковш отработал 12 плавов. Погружаемые стаканы работали на 2-х уровнях шлакового пояса. Остаточная толщина наружного диаметра погружаемых стаканов по ручьям приведена в табл.3:

На первом ручье серийно поставляемый стакан отгорел в конце 12-й плавки.

Таблица 3. Остаточный диаметр стаканов после 12 плавов, мм

| | Ручей 1 | Ручей 2 (оп) | Ручей 3 | Ручей 4 (оп) |
|--------|---------|--------------|---------|--------------|
| 1 пояс | - | 64 | 57 | 62 |
| 2 пояс | - | 78 | 78 | 79 |

Результат в сравнении по ручьям:

3-4 ручей: остаточная толщина опытного погружаемого стакана была выше серийного на 10,0 %.

29.01.2014 установили погружаемые стаканы на промежуточный ковш №17, марка стали ЗСП. Промежуточный ковш отработал 8 плавов. Погружаемые стаканы работали на 3-х уровнях шлакового пояса. Остаточная толщина наружного диаметра погружаемых стаканов по ручьям приведена в табл.4



Таблица 4. Остаточный диаметр стаканов после 8 плавов, мм

| | Ручей 1 | Ручей 2 (оп) | Ручей 3 | Ручей 4 (оп) |
|--------|---------|--------------|---------|--------------|
| 1 пояс | 80 | 82 | 81 | 81 |
| 2 пояс | 78 | 79 | 76 | 79 |
| 3 пояс | 87 | 88 | 85 | 87 |

Результат в сравнении по ручьям:

1-2 ручей остаточная толщина погружаемого стакана опытного выше серийного на 10,2 %;

3-4 ручей остаточная толщина погружаемого стакана опытного выше серийного на 15,0 %.

Выводы:

1. Было испытано восемь опытных стаканов с усиленным шлаковым поясом при разливке разных марок стали. Стаканы устанавливали в ковш попарно с серийной продукцией

2. В процессе испытаний опытной продукции на одном стакане износ был больше, чем на серийном, на двух стаканах сопоставим с серийной продукцией и на пяти был меньше, что свидетельствовало в большинстве случаев о надёжной службе опытной продукции.

3.. Необходимо продолжить работу по повышению стойкости шлакового пояса погружаемых стаканов с испытанием на разных марках стали, МНЛЗ и предприятиях.

Главный специалист
по огнеупорам, к.т.н.

Э.А.Вислогузова

Начальник отдела
эксплуатации огнеупоров

Д.В.Корюков

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(обязательное)



Утверждаю:


Главный инженер
А. М. Гороховский

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

по результатам производства корундографитовых погружных стаканов, изготовленных с использованием массы №30 (циркониистографитовой) в слое Ц1

Масса №30 разработана в 2013 году с целью увеличить шлакоустойчивость и продлить время эксплуатации погружного стакана. На основании положительных результатов испытания погружных стаканов в январе 2014 года принято решение произвести более представительные партии. В течение 2014 года на УКГИ цеха №2 производились погружные стаканы с использованием экспериментальной массы №30, вместо серийной №260. При приготовлении массы №30 использовалось связующее марки «Гефест 120Р» производства ОАО «Уралхимпласт» (г. Нижний Тагил). За 2014 год приготовлено 10,5 тонн массы, произведено 1447 шт стаканов.

Свойства партий стаканов соответствовали требованиям ТУ 1523-084-00187085-2014

Следует отметить, что стоимость сырья для экспериментальной массы №30 ниже, чем для серийной №260 на 3694 руб/тн следовательно за 2014 год, получен экономический эффект от применения 38787 руб.

Стаканы с экспериментальным шлаковым поясом из массы №30 работают более длительный период по сравнению с серийновыпускаемыми стаканами в среднем на 10%.

Выводы:

1. В связи с тем, что масса №30 имеет стоимость ниже, чем масса №260, то ее применение экономически выгодно. В 2015 году при производстве погружных стаканов со слоем Ц1 использовать массу №30
2. Инженерному центру разработать состав циркониистографитового материала обеспечивающий повышение стойкости погружного стакана на 20%.

Начальник ОТК

Инженер-технолог 1 категории



Пономаренко З.Г.

Речнева Л.А.