
Взаимодействие цирконистографитового материала с расплавленным шлаком и воздушной средой

Яговцев А.В., Обабков Н.В.

ФГАОУ Уральский федеральный университет имени Первого Президента РФ Б.Н. Ельцина, Мира 19, Екатеринбург. Факс: 343-374-54-91; тел: (343) 375-47-08; E-mail: obabkovn@gmail.com

Цирконистографитовый материал применяется при непрерывной разливке стали. От устойчивости к шлаку зависит продолжительность разливки. Был использован дробный факторный эксперимент 2^{5-1} для определения влияния состава огнеупора (содержание графита, карбида кремния, карбида бора) на окисляемость и взаимодействие с шлакообразующей смесью (C/S=1, F=8%) при 1400°C. Установлено, что карбид бора обладает лучшими антиокислительными свойствами по сравнению с карбидом кремния. Добавка карбида бора в количестве 3%(масс) снижает устойчивость цирконистографитового огнеупора к шлаку

Введение

Цирконистографитовый материал широко применяется в шлаковом поясе погружных корундографитовых стаканов при непрерывной разливке стали. Погружной стакан находится между промежуточным ковшом и кристаллизатором. Кристаллизатор заполнен расплавленным металлом, который сверху защищен от окисления шлаком. Во время разливки шлак расходуется и постоянно обновляется добавлением шлакообразующей смеси (ШОС). Применение цирконисто-графитового материала обусловлено тем, что он более устойчив к расплаву шлака, чем корундографитовый, периклазо-графитовый и шпинелеграфитовый материалы [1].

Цирконистографитовый материал – это композиционный материал, который состоит из зерен диоксида циркония и чешуек природного графита связанных между собой

коксовым остатком от фенолформальдегидной смолы. Цирконистографитовый материал, корундографитовый и периклазографитовый материалы очень походят друг на друга наличием графита, присутствием коксового остатка (стеклоуглерода) разница лишь только в наполнителе.

Шлаковый пояс погружного стакана во время эксплуатации подвергается следующим воздействиям: окисление кислородом воздуха углеродистой составляющей (графита, стеклоуглерода), растворение оксидной составляющей в шлаке, растворение углеродистой составляющей в металле. Для защиты графита от окисления в состав огнеупора вводят различные антиоксиданты, металлы и (или) карбиды, которые окисляются с увеличением объема, закрывая поры для дальнейшего проникновения кислорода.

Таблица 1.

Уровни факторов и интервалы их варьирование (план 2^{5-1})

факторы		Уровни факторов	
обозначение	наименование	-1	+1
X ₁	Содержание ZrO ₂ -CaO (крупность -32 меш), масс.%	40	56
X ₂	Содержание графита, масс.%	10	20
X ₃	Содержание SiC, масс.%	0	5
X ₄	Содержание B ₄ C, масс.%	0	3
X ₅	Содержание органического связующего с отвердителем, масс.%	6,5	7,5
	Содержание ZrO ₂ -CaO (крупность -325меш), масс.%	Остальное	

Кислород играет важную роль в устойчивости цирконистографитового материала к шлаку. Из литературных источников [2] известно что, в инертной среде при температуре 1550°C взаимодействия цирконистографитового материала со шлаком (шлакообразующей смесью) не наблюдается, а наблюдается в окислительной среде при 1450°C.

Состав цирконистографитового оказывает влияние на устойчивость к шлаку.

Экспериментальная часть

Был реализован дробный факторный эксперимент типа 2^{5-1} [3]. Уровни факторов эксперимента и интервалы их варьирования представлены в таблице 1

Пресс-порошок смешивали в лабораторном смесителе.

На лабораторном прессе прессовали образцы в виде цилиндров с диаметром 50 мм. С торца в цилиндре формовали углубление. Образцы были высушены в сушильном шкафу при 240°C для отверждения фенолформальдегидной смолы. Коксование проводили в колпаковой печи при 980°C.

Для тестирования образцов огнеупоров была выбрана коммерческая шлакообразующая смесь с основностью (CaO/SiO₂)=1 и содержанием фтора 8%(масс). Смесь поместили в углубления цилиндров. Цилиндры со смесью установили в печь сопротивления. Выдержка образцов при 1400°C составила 1,5 часа. Далее образцы распилили на две части и сфотографировали.

В строке 1 образцы без анти-оксидантов
В строке 2 образцы с карбидом кремния
В строке 3 образцы с карбидом бора

Таблица 2.

Матрица планирования эксперимента 2^{5-1}

№ 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

В строке 4 образцы с карбидами кремния и бора

В столбцах А и Б образцы с 10% графита

В столбцах В и Г образцы с 20% графита

В столбцах Б и Г образцы с повышенным содержанием крупной фракции диоксида циркония.

Изображения с макроструктурой образцов обработали при помощи программы «SIAMS Photolab» и определили площадь разъединенную шлаком, также определили толщину окисленного слоя ($H_{\text{окисл}}$). Оценку шлакоустойчивости ($Y_{\text{шг}}$) полученных цирконистографитовых материалов определяли по изменению геометрических размеров: из определенных площадей вычли начальную площадь 510 мм^2

Результаты и обсуждение

Результаты измерения площади и толщины окисленного слоя были статистически обработаны. Получены следующие уравнения регрессии (значения факторов даны в кодированном виде):

$$Y_{\text{шг}} = 29 - 2X_1 - 8X_2 - 5X_3 + 2X_4 + 4X_5 - 2X_1X_2 + 2X_1X_3 - 1X_2X_3 + 5X_2X_4 - 3X_3X_4$$

$$H_{\text{окисл}} = 3,3 - 0,4X_2 - 0,4X_3 - 2,3X_4 + 0,4X_2X_4 + 0,4X_3X_4$$

Результаты измерений и вычислений по уравнениям регрессии представлены в таблице 4.

Значения толщины обезуглероженного слоя находятся в пределах 1-7 мм. Добавки карбида бора и карбида кремния снижают толщину окисленного слоя. Экспериментально установлено, что карбид бора обладает лучшими антиокислительными свойствами, чем карбид кремния поэтому в изучаемых цирконистографитовых материалах действие SiC менее эффективно, чем B_4C .

Добавка карбида кремния и графита снижает взаимодействие материала с оксидным расплавом. В то же время

Таблица 3.

Макроструктура образцов после испытания в разрезе

	А	Б	В	Г
1	 Состав 1	 Состав 2	 Состав 3	 Состав 4
2	 Состав 5	 Состав 6	 Состав 7	 Состав 8
3	 Состав 9	 Состав 10	 Состав 11	 Состав 12
4	 Состав 13	 Состав 14	 Состав 15	 Состав 16

введение B_4C снижает устойчивость цирконистографитового материала к шлаку. В процессе высокотемпературного окисления карбида бора образуется B_2O_3 , который легко растворяется шлакообразующей смесью, обнажая поверхность для дальнейшего, окисления. Высокое значение парного эффекта взаимодействия факторов X_2 и X_4 (содержания графита и карбида бора) можно объяснить тем, что зола содержащаяся в графите имеет температуру плавления 1340°C [4], а образующийся при окислении карбида бора оксид бора снижает эту температуру. Также известно, что оксидные расплавы (стекла) содержащие B_2O_3 хорошо смачивают графит, а смачивание приводит к более интенсивному массообмену.

Таблица 4.

Матрица планирования эксперимента 2⁵⁻¹

№ опыта	У _{шг}		Толщина окисленного слоя, Н _{о-кисл} , мм	
	Среднее	Расчет по модели	Среднее	Расчет по модели
1	47	48	7	7,0
2	38	38	7	7,0
3	16	14	6	5,5
4	13	15	5	5,5
5	30	29	6	5,5
6	42	43	5	5,5
7	16	19	4	4,0
8	12	9	4	4,0
9	40	43	1	1,0
10	48	45	1	1,0
11	47	46	1	1,0
12	23	24	1	1,0
13	30	28	1	1,0
14	18	20	1	1,0
15	21	21	1	1,0
16	24	24	1	1,0

Библиографический список

- 1 Saeko Koga, Jiro Amano, Katsumi Morikawa, Keisuke Asano // Journal of the Technical Association of Refractories. 2006. Vol.26 (3) P.184-188.
- 2 Суворов С.А., Вихров Е.А. Воздействие шлакообразующих смесей на циркониево-графитовый огнеупор//Огнеупоры и техническая керамика. 2010. №9. С.3-8.
- 3 Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. – М: Наука, 1976. – 279с.
- 4 Суворов С.А., Мусевич В.А. Зола природных графитов и их влияние на свойства периклазовых карбонированных огнеупоров// Новые огнеупоры. 2007. №5. С.35-40.