

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2015

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

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

Официальные оппоненты: **Базуев Геннадий Васильевич**,  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,  
главный научный сотрудник лаборатории  
неорганического синтеза;

**Хрустов Владимир Рудольфович**,  
кандидат технических наук,  
ФГБУН Институт электрофизики УрО РАН,  
старший научный сотрудник лаборатории  
прикладной электродинамики

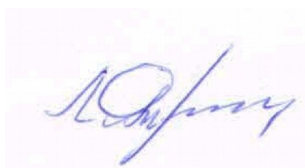
Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет»

Защита диссертации состоится «22» сентября 2015 г. в 16:30 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, зал Ученого совета (И-420).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>.

Автореферат разослан «    » июля 2015 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Ямщиков Леонид Федорович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** 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. Совершенствование цирконистографитового материала позволит продлить время эксплуатации погружаемого стакана и тем самым снизить издержки при непрерывной разливке стали.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом фундаментальных исследований УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина в рамках темы «Исследование физико-химических и технологических основ формирования конструкционных огнеупорных и строительных материалов с заданными свойствами».

**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 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 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 улучшенного состава цирконистографитового материала.
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 диоксида циркония, модифицировать их карбидами бора и кремния.

2. Показано, что при окислении на воздухе цирконистографитовых материалов, модифицированных SiC и B<sub>4</sub>C, в интервале температур 600-1000°C карбид бора замедляет этот процесс ввиду образования расплавленного B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Карбид кремния не оказывает влияния на процесс окисления до 1200°C. При температурах выше 1200°C 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 обоих карбидов SiC и B<sub>4</sub>C значение энергии активации процесса окисления резко увеличивается и достигает 700 кДж/моль, в тоже время эта величина без добавок SiC и B<sub>4</sub>C 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 препятствует образованию карбида циркония, что делает огнеупор более долговечным.

### **Практическая ценность**

На основании проведенных исследований разработаны состав и технология изготовления погружаемых стаканов с вставкой из цирконистого графитового огнеупора. В соответствии с разработанными рекомендациями изготовлена опытная партия погружаемых стаканов и испытана 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.

**Апробация результатов.** Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях: XXI молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии(г. Екатеринбург, 2011), “Теория и практика внедрения новых технологий и

материалов в производстве и строительстве” (г. Москва, 2012), «Химия в федеральных университетах» (г. Екатеринбург, 2013), «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» (г. Тамбов, 2013), Международная молодежная научная конференция, посвященная 65-летию основания Физико-технологического института (г. 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 3 приложений. Работа изложена на 145 страницах, содержит 45 рисунков, 31 таблицу.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

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

В **первой главе** рассмотрены основные составы и технологические аспекты производства огнеупорных изделий, используемых при непрерывной разливке стали, методы испытаний огнеупорных материалов, проведена оценка влияния химического состава на свойства оксидноуглеродистых огнеупоров.

На основании результатов проведенного анализа выдвинута гипотеза о возможности увеличения долговечности погружаемого стакана за счет применения комплексной антиокислительной добавки в цирконистографитовый материал.

Во **второй главе** приведено описание комплекса методов исследования цирконистографитовых материалов: предел прочности при изгибе, открытая пористость, кажущаяся плотность, поровая структура, шлакоустойчивость.

Для оценки влияния на свойства полученных огнеупоров таких факторов, как содержание диоксида циркония, зерновой состав, количество смолы, наличие антиоксидантов на свойства огнеупорного материала нами были разработаны математические (регрессионные) модели с использованием математического планирования эксперимента. С целью получения максимальной информации о влиянии факторов на свойства при сравнительно небольшом количестве опытов использовали дробный факторный эксперимент  $2^{5-1}$  (Таблица 1).

В качестве исходных компонентов для исследований использовали диоксид циркония фракции 32 меш (0,1-0,5) мм и 325 меш (0-45) мкм, частично стабилизированный оксидом кальция, графит марки FG98 с содержанием углерода 98%, карбид кремния марки 325 F, карбид бора фракции менее 45 мкм. В качестве связки использовали раствор новолачной смолы в фурфуроле, отверждаемый в процессе смешения триэтилентетрамином.

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

Факторы		Уровни факторов		
Обозначение	Наименование	-1	0	+1
$X_1$	Содержание $ZrO_2$ фракция (0,1-0,5) мм, мас.%	40	48	56
$X_2$	Содержание графита, мас.%	10	15	20
$X_3$	Содержание $SiC$ , мас.%	0	2,5	5
$X_4$	Содержание $B_4C$ , мас.%	0	1,5	3
$X_5$	Содержание органического связующего с отвердителем, мас.%	6,5	7,0	7,5
-	$ZrO_2$ фракция менее 45 мкм	Остальное		

В третьей главе приведены данные термического анализа цирконистографитовых материалов в интервале температур 50-1200°C. Окисление материалов проводили в воздушной среде.

При окислении образцов без антиоксидантов на кривой изменения веса наблюдается две ступени первая характеризует окисление стеклоглерода, а

вторая окисление графита. При окислении материалов, содержащих карбид кремния, на кривой изменения веса также наблюдаются две ступени. При окислении образцов, содержащих в качестве модификатора карбид бора, на кривой изменения веса наблюдается прибавка веса, что связано с его окислением. Окисление карбида бора в составе композита начинается приблизительно при 700°C. При окислении образцов с карбидами бора и кремния также наблюдается прирост массы.

С целью определения энергии активации процесса окисления были получены дополнительные кривые окисления при скоростях нагрева 15 и 30°C/мин

Энергии активации процесса окисления для образцов с карбидом кремния и без находятся на одном уровне (Таблица 2). Следовательно, карбид кремния не оказывает явного влияния на процесс окисления цирконистографитового материала.

Таблица 2 – Энергия активации процесса окисления

Образец	Степень превращения, $\alpha$ , %	Энергия активации, $E_{\alpha \text{ эксп}}$ , кДж/моль
C	60	250
	25	400
ZrO <sub>2</sub> -20C	45	95
	95	110
ZrO <sub>2</sub> -20C-5SiC	45	100
	90	95
ZrO <sub>2</sub> -20C-3B <sub>4</sub> C	33	180
	40	215
ZrO <sub>2</sub> -20C-5SiC-3B <sub>4</sub> C	35	100
	50	700

У образца с карбидом бора энергия активации повышается, что свидетельствует о затруднении реакции окисления. У образца с SiC и B<sub>4</sub>C значение энергии активации еще повышается по сравнению с образцом с

карбидом бора. Следовательно, карбид кремния оказывает вклад в присутствии карбида бора.

Материал после окисления был исследован при помощи рентгеноструктурного анализа. В образце без модификаторов наблюдается диоксид циркония моноклинный и кубический, причем соотношение кубической фазы к моноклинной сохранилось на том же уровне, что у исходного диоксида циркония. В образце с карбидом кремния после окисления обнаружены диоксид циркония кубический и моноклинный, карбид кремния и малое количество графита. В образце с карбидом бора после окисления не обнаруживается карбид бора, что свидетельствует о его окислении, также не обнаруживается кубический диоксид циркония, что свидетельствует о дестабилизации. В образце имеется достаточное количество графита. Образец с карбидом кремния и карбидом бора после окисления содержит три фазы: диоксид циркония моноклинный, графит, карбид кремния.

Данные рентгенофазового анализа подтверждают инертность карбида кремния, как антиокислительной добавки при температуре до 1200°C. В образцах с карбидом бора отмечаются рефлексы графита, что говорит об эффективности антиоксиданта при температурах до 1200°C. Также в материалах, в составе которых был карбид бора, после окисления отсутствует кубическая фаза  $ZrO_2$ , что дает основания предположить, что продукт окисления  $B_2O_3$  способствует дестабилизации диоксида циркония.

В **четвертой главе** приведены результаты исследования свойств цирконистографитовых материалов различных составов, получены уравнения регрессии, отражающие влияние компонентов на свойства материала.

Предел прочности при изгибе. Уравнение зависимости предела прочности при изгибе в зависимости от состава.

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

Карбид бора оказывает значительное влияние на повышение прочности цирконистографитового материала. Повышение содержания крупной фракции диоксида циркония и графита снижает прочность композиционного материала. Карбид кремния способствует повышению прочности совместно с карбидом бора. Содержание смолы в пределах 6,5 — 7,5 % мас. не оказывает влияния на прочность материала.

#### Кажущаяся плотность.

$$\rho_{\text{каж}} = 3,51 - 0,21 \cdot X_2 - 0,04 \cdot X_3 - 0,03 \cdot X_4 - 0,02 \cdot X_5 \quad (2)$$

Снижение кажущейся плотности при введении компонентов объясняется тем, что компоненты вводятся взамен диоксида циркония, а диоксид циркония самый плотный в составе композита.

#### Открытая пористость.

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

Введение карбида бора в количестве 3%мас. приводит к снижению пористости материала. Снижение пористости при введении графита (20% мас.) можно объяснить тем, что графит способствует уплотнению материала при прессовании, играя роль твердой смазки.

Была определена поровая структура цирконистографитовых материалов. Установлено, что состав материала не влияет на количество пор размером более 10 мкм.

Шлакоустойчивость цирконистографитовых материалов определяли тигельным методом. В качестве корродиента применили коммерческую шлакообразующую смесь с основностью 1 ( $\text{CaO/SiO}_2$ ) и содержанием фтора 8%мас. Макроструктура разрезов тиглей после испытаний представлены на рисунке 1.

















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

Рисунок 1 – Макроструктура тиглей после испытания на  
шлакоустойчивость

Была определена глубина (L) взаимодействия испытываемого образца (тигля) со шлаковой смесью.

$$L = 1,16 - 0,07 \cdot X_1 - 0,32 \cdot X_2 - 0,20 \cdot X_3 + 0,10 \cdot X_4 + 0,18 \cdot X_5 + 0,21 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,14 \cdot X_3 \cdot X_4 \quad (4)$$

Глубину взаимодействия со шлаком уменьшают: графит, карбид кремния. Карбид бора и смола увеличивают глубину взаимодействия.

На тиглях была определена толщина окисленного слоя, наименьшую толщину имеют образцы с карбидом бора.

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

Испытание на шлакоустойчивость материалов с карбидом бора показало, что диоксид циркония и оксид бора, образовавшийся при окислении карбида бора, растворяется в расплаве шлакообразующей смеси. При охлаждении из шлака кристаллизуются в первую очередь вторичный диоксид циркония ( $T_{пл} = 2750^{\circ}\text{C}$ ), затем цирконосиликат кальция  $2\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 4\text{SiO}_2$  ( $T_{пл} = 1427^{\circ}\text{C}$ ) в последнюю стадию затвердевает стекло. Рядом с кристаллами  $\text{ZrO}_2$  и цирконосиликата кальция обнаруживаются включения боросиликатного стекла.

В огнеупорах с карбидами кремния и бора диоксид циркония и образующиеся оксиды кремния и бора также растворяются в шлакообразующей смеси. При охлаждении расплава происходит кристаллизация сначала цирконата кальция  $\text{CaZrO}_3$  ( $T_{пл} = 2340^{\circ}\text{C}$ ), затем анортита  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $T_{пл} = 1553^{\circ}\text{C}$ ) после чего остаточный расплав затвердевает в стеклофазе (рисунок 2). В процессе взаимодействия часть оксида кальция расходуется на синтез цирконата кальция, при этом остаточный расплав, имея повышенную кислотность  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \ll 1,0$  становится более вязким, за счет чего резко снижается его проникающая способность в огнеупорный материал.

Предел прочности после испытания на термоудар описывается следующим уравнением регрессии:

$$\sigma_{изг} = 5,78 - 0,33 X_1 + 0,41 X_3 + 1,61 X_4 - 0,35 X_1 \cdot X_4 + 0,55 X_3 \cdot X_4 \quad (7)$$

Крупная фракция диоксида циркония снижает прочностные свойства материала после испытания, а карбиды бора и кремния наоборот способствуют повышению прочности этой характеристики.

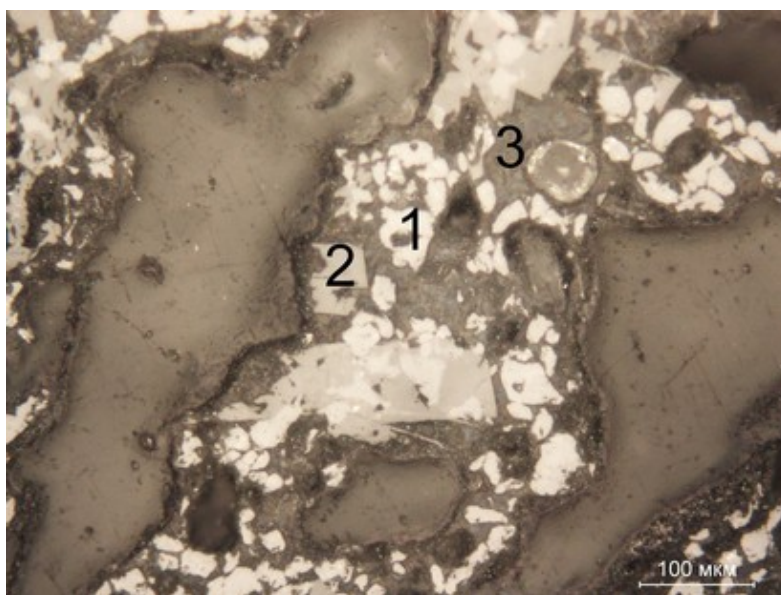


Рисунок 2 – Микроструктура контакта цирконистографитового огнеупора (состав 13) со шлаковым расплавом. 1 —  $ZrO_2$ , 2 – цирконат кальция  $CaO \cdot ZrO_2$ , 3 – стеклофаза + анортит  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . Свет отраженный.

Изменение массы при коксовании описывается уравнением регрессии

$$ПК = 2,24 - 0,38 X_4 + 0,26 X_5 \quad (8)$$

Карбид бора уменьшает потери массы огнеупора при коксовании, в следствие того, что за счет окисления  $B_4C$  происходит прибыль массы.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) определяли на приборе DIL 402 фирмы Netsch. Установлено, что для цирконистографитового материала в температурном интервале 20-1000°C ТКЛР

находится в пределах  $(5,0-6,0) \cdot 10^{-6}$  1/К. Была получена следующая регрессионная модель:

$$\alpha_{20-1000\text{ }^{\circ}\text{C}} = 5,48 - 0,05 \cdot X_1 + 0,20 \cdot X_2 - 0,10 \cdot X_3 - 0,10 \cdot X_4 - 0,21 \cdot X_5, \times 10^6 \text{ 1/К} \quad (9)$$

Наибольшее влияние на величину термического расширения композита оказывают графит и смола, причем введение смолы уменьшает, а графита - увеличивает ТКЛР.

В таблице 3 даны рекомендуемые составы цирконистографитовых материалов для использования в качестве шлаковых поясов погружаемых стаканов. В таблице 4 представлены обобщенные результаты влияния отдельных компонентов цирконистографитовых материалов на их свойства.

Таблица 3 – Рекомендуемые составы цирконистографитовых материалов с повышенными характеристиками

Компоненты цирконисто-графитовых материалов	Рекомендуемые составы материалов с повышенными характеристиками		
	Механической прочности	Шлако-устойчивости	Термостойкости
ZrO <sub>2</sub> (0,1-0,5 мм)	40	56	48
ZrO <sub>2</sub> (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

Таблица 4 – Влияние отдельных компонентов цирконистографитовых материалов на их свойства.

Свойства цирконистографитовых огнеупоров	ZrO <sub>2</sub> фракции (0,1-0,5) мм	Графит	SiC	B <sub>4</sub> C	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.

В пятой главе приведены результаты испытаний опытной партии погружаемых стаканов.

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.

Таблица 5 – Химический состав шлакообразующей смеси, %масс

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

Результаты опытно-промышленных плавов показали, что шлаковый пояс из материала А имеет меньшую скорость износа по сравнению с материалом Б на 29% (Таблица 6).

Таблица 6 – Износ шлакового пояса погружаемых стаканов

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

После эксплуатации в цирконистографитовом материале наблюдается повышение содержания моноклинной фазы диоксида циркония. Исследование микроструктуры огнеупоров Б после испытаний показали, крупные зерна ZrO<sub>2</sub> окружены прослойкой из включений ZrC (рисунок 3). Установлено что образование подобных включений в огнеупорах способствует ухудшению их служебных характеристик.

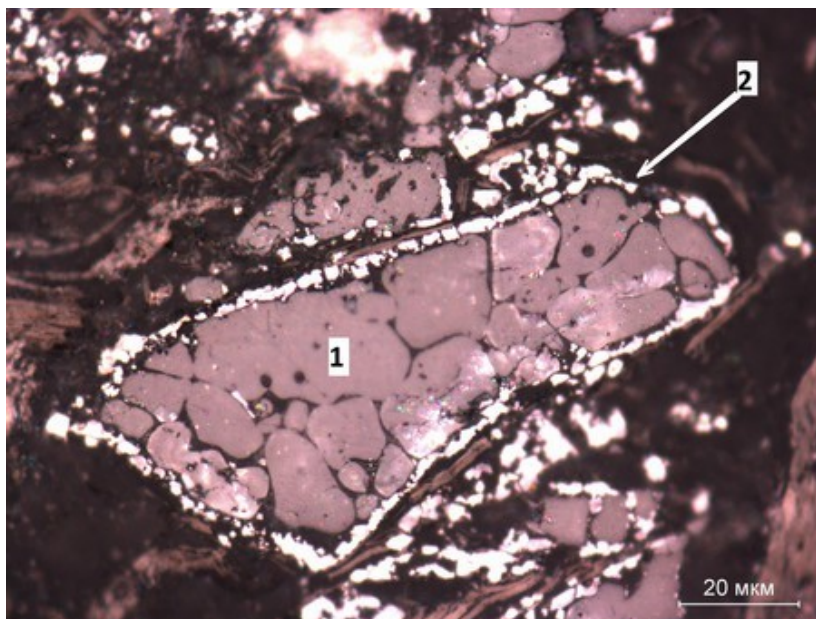


Рисунок 3 – Микроструктура цирконистографитового материала Б:  
1 —  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ ; 2 —  $\text{ZrC}$ .

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

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  $\text{SiC}$  и  $\text{B}_4\text{C}$  показал, что карбид кремния, обладая высокой устойчивостью к окислению на воздухе до  $1200^\circ\text{C}$ , в этих условиях не проявляет свойства антиоксиданта, в то время как при окислении карбида бора при температуре  $600^\circ\text{C}$  за счет образования расплавленного  $\text{B}_2\text{O}_3$  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  $500\text{-}600^\circ\text{C}$

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 B<sub>4</sub>C составляет величину 95 кДж/моль и практически не меняется при введении карбида кремния. Добавки карбида бора в свою очередь существенно увеличивает энергию активации процесса окисления огнеупорного материала. Установлено, что при введении добавок обоих карбидов SiC и B<sub>4</sub>C 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 характеристики термостойкости. Хотя, в целом, материалы с наполнением мелкозернистым  $ZrO_2$ -CaO являются более механически 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 боридами циркония, титана и хрома.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ**

*Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК*

1. 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 (0,06 п.л./0,02 п.л.)

2. Яговцев, А.В. Исследование влияния состава цирконисто-графитового материала на его свойства / А.В. Яговцев, Н.В. Обабков, И.Д. Кашеев // Новые огнеупоры. – 2013. – №10. – С. 17–20. (0,46 п.л./0,23 п.л.)

3. Яговцев, А.В. Цирконистогграфитовый материал для шлакового пояса погружаемого стакана / А.В. Яговцев, Д.Б. Кобелев, А.М. Гороховский // Новые огнеупоры. – 2014. – №3. – С.37 (0,06 п.л./0,03 п.л.)

4. Яговцев, А.В. Исследование шлакоустойчивости цирконисто-графитовых огнеупорных материалов / А.В. Яговцев, В.А. Перепелицын, Н.В. Обабков, А.М. Гороховский, А.В. Шак // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – №6. – С.39–44. (0,65 п.л./0,32 п.л.)

5. 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. (0,46 п.л./0,23 п.л.)

6. Яговцев, А.В. Служба цирконистографитового огнеупора при разливке стали / А.В. Яговцев, В.А. Перепелицын, Э.А. Вислогузова, Н.В. Обабков, А.М. Гороховский // Огнеупоры и техническая керамика. – 2015. – №1–2. – С.56–61. (0,65 п.л./0,32 п.л.)

*Другие публикации:*

7. Яговцев, А.В. Синтез порошков в системе  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Y_2O_3$  для плазменного напыления / В.Н. Обабков, А.В. Яговцев, Н.В. Обабков // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докладов XXI Рос. молодеж. науч. конф., посвящ. 150-летию со дня рожд. академика Н.Д.Зелинского. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2011. – С. 360-362. (0,08 п.л./0,02 п.л.)

8. Яговцев, А.В. Влияние состава на свойства огнеупорных материалов на основе композиций  $ZrO_2$ -углерод / А.В. Яговцев, Н.В. Обабков // Теория и практика внедрения новых технологий и материалов в производстве и строительстве: материалы I Международной научно-практической конференции. – М.: Изд-во Перо, 2012. – С.45–50. (0,36 п.л./0,18 п.л.)

9. Яговцев, А.В. Взаимодействие цирконистографитового материала с расплавленным шлаком и воздушной средой / А.В. Яговцев, Н.В. Обабков // Химия в федеральных университетах: материалы I Научно-технической конференции. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013. – С.185–188. (0,20 п.л./0,10 п.л.)

10. Яговцев, А.В. Влияние добавок SiC и B<sub>4</sub>C на потери при бакелизации и коксовании в процессе получения цирконистого графитового 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. (0,17 п.л./0,09 п.л.)

11. Яговцев, А.В. Взаимодействие цирконистого графитового материала с расплавленным шлаком и воздушной средой / А.В. Яговцев, Н.В. Обабков // *Chimica Techno Acta*, 2014. – Vol.1. – №3. – С.111–116. (0,20 п.л./0,10 п.л.)

12. Яговцев, А.В. Композиционный материал на основе диоксида циркония и графита / А.В. Яговцев // Материалы I Международной молодежной научной конференции, посвященной 65-летию основания Физико-технологического института. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – С.163-164. (0,08 п.л./0,08 п.л.)

---

Подписано в печать  
Плоская печать

Формат 60 x 84 1/16  
Тираж 100 экз.

Бумага писчая  
Заказ №

---

Ризография НИЧ УрФУ  
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19