

Д. т. н. И. Д. Кашеев¹, к. т. н. К. Г. Земляной¹ (✉), С. А. Поморцев²,
А. Г. Валуев², Ю. А. Борисова³

¹ ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

² ООО «Огнеупор», г. Магнитогорск, Россия

³ ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат», г. Магнитогорск, Россия

УДК 666.762.81-494:[666.762.32:621.746.329

АРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДИСТЫМИ ВОЛОКНАМИ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ*

Рассмотрена возможность применения углеродных волокон как армирующего элемента в структуре периклазоуглеродистых огнеупоров. Приведены результаты лабораторных и опытно-промышленных испытаний.

Ключевые слова: углеродные волокна, армирование, периклазоуглеродистые огнеупоры, предел прочности при изгибе, предел прочности при растяжении.

Широкое внедрение в последние 15 лет углеродсодержащих (периклазоуглеродистых) огнеупоров в сталеплавильное производство позволило в несколько раз повысить стойкость основных тепловых агрегатов черной металлургии: конвертеров, дуговых печей, сталеразливочных ковшей [1–3]. Повышение стойкости достигнуто за счет комплекса уникальных свойств углеродсодержащих огнеупоров — сочетания высокой огнеупорности и температуры начала деформации под нагрузкой, механической прочности и химической стойкости. Однако в настоящее время наблюдается стабилизация роста улучшения свойств углеродсодержащих огнеупоров, обусловленная как техническими, так и экономическими причинами, связанными с качеством исходного сырья, связующих композиций, проектированием структуры изделий, используемым оборудованием.

При этом основными причинами разрушения углеродсодержащих огнеупоров являются окисление углеродистой составляющей — графита и коксового остатка связующего [4], низкое качество огнеупорного заполнителя и графита [5, 6], что ухудшает механические свойства и снижает коррозионную стойкость огнеупора. Еще одним важным фактором разрушения углеродсодержащих огнеупоров в последнее время все чаще становится их недостаточная термостойкость (трещиностойкость), одним из типич-

ных проявлений которой является характерное разрушение футеровки сталеразливочного ковша в виде вертикальной трещины (рис. 1).

Один из традиционных способов повышения трещино- и термостойкости огнеупорных изделий — метод армирования волокнами. В структуре огнеупора волокна служат «полезными» дефектами, которые останавливают распространение трещин, а с другой стороны, повышают прочность композиционного материала,

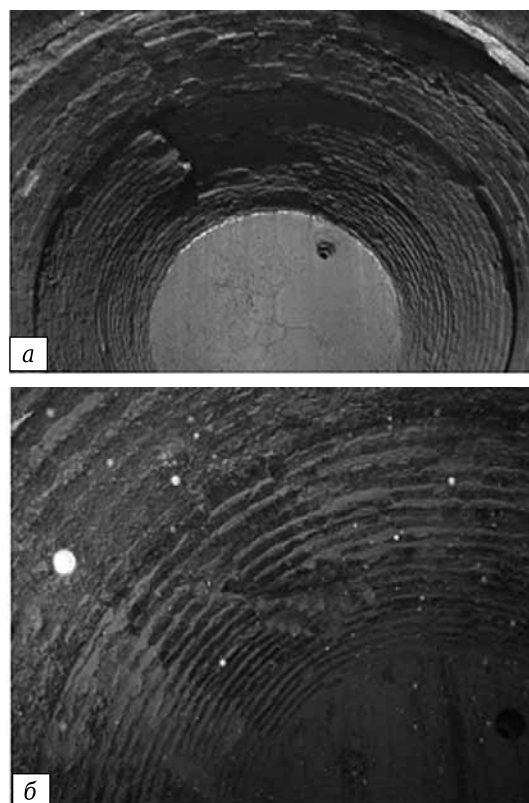


Рис. 1. Характерный вид разрушения периклазоуглеродистой футеровки сталеразливочного ковша в виде вертикальной трещины

* Первая часть статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 12 за 2015 г.

✉
К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@yandex.ru

предотвращая катастрофическое разрушение конструкции.

Известны работы по армированию жаростойких материалов металлическими волокнами и другими материалами: нитевидными и игольчатыми монокристаллами муллита и карбида кремния, углеродистыми нанотрубками, углеродными и другими волокнами [7–11].

Из всего многообразия армирующих материалов для периклазоуглеродистых (и всех других углеродистых) огнеупоров наиболее перспективны углеродные волокна (CNF) [12] ввиду высоких показателей их механических свойств и полной совместимости с материалами огнеупора. Нормативные показатели углеродных волокон приведены ниже:

Диаметр волокна, мкм.....	6–9
Предел прочности при растяжении одиночного волокна, МПа, не менее..	2500
Модуль упругости при растяжении одиночного волокна, ГПа, не менее...	180
Плотность волокна, г/см ³	1,68–1,80
Удлинение при разрыве одиночного волокна, %, не менее.....	0,8
Влажность, %, не более.....	1

Микроармирование огнеупоров дисперсными углеродными волокнами позволяет создать необходимый запас прочности, сохраняя целостность изделия, обеспечивая улучшение дополнительного комплекса свойств композита: повышение долговечности, снижение усадочной деформации, повышение трещиностойкости и ударной вязкости.

В первой части статьи [11] рассмотрена возможность применения углеродных волокон, уменьшения содержания чешуйчатого графита и улучшения технологических свойств от применения CNF [12].

В продолжение работ с использованием в шихте CNF были изготовлены образцы размером 115×40×40 мм, на которых проведено определение предела прочности при изгибе по ГОСТ 23775, и образцы размером 115×25×25 мм для определения предела прочности при растяжении. В качестве контрольного образца (№ 2) использовался образец аналогичного периклазоуглеродистого состава без CNF (табл. 1).

Из полученных результатов можно сделать вывод, что применение углеродных волокон увеличивает прочность образцов при изгибе на 20 %, при растяжении на 13 %. Можно предположить, что при приложении внешней нагрузки к пери-

клазоуглеродистому изделию без добавки CNF трещина зарождается, как правило, в матрице и распространяется по ней через все изделие вследствие ее меньшей прочности и большей жесткости ввиду наличия стеклообразного коксового остатка (см. рис. 2, а). В случае армирования структуры короткими волокнами (например, CNF) распространение трещины тормозится в микротрещинах, образовавшихся между матрицей и волокном, а также на границе между углеродными волокнами и матрицей (см. рис. 2, б). Основным механизмом торможения является диссипация энергии, сконцентрированной в устье трещины по сдвиговому механизму торможения, а также на поверхности ослабленного сцепления матрицы с армирующими волокнами [13, 14].

Для подтверждения «армирующих» эффектов углеродного волокна была выпущена опытно-промышленная партия изделий. Подготовку исходных материалов для выпуска опытной партии проводили по существующей в ООО «Огнеупор» технологии, добавку CNF перед введением в шихту обрабатывали поверхностно-активными веществами для гомогенного рас-

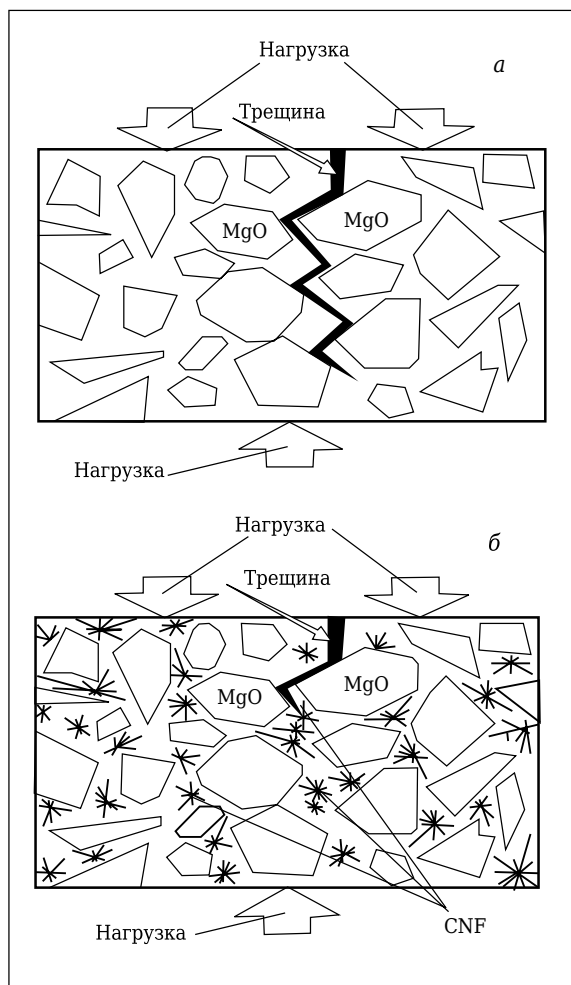


Рис. 2. Механизм образования трещины в материале: а — без волокон, б — с волокнами

Таблица 1. Результаты определения прочности, МПа

Предел прочности	Образец № 1	Образец № 2
При изгибе	16,8–17,6 17,1	13,9–14,6 14,2
При растяжении	39,6–31,2 34,3	33,7–27,6 30,1

пределения волокон в шихте. Формовочную массу готовили в промышленном планетарном смесителе «Айрих», изделия формовали на прессе «Лайс» под давлением 150 МПа. Термообработку изделий проводили в течение 30 ч с выдержкой при максимальной температуре 230 °С в течение 2 ч.

Опытными изделиями была выполнена футеровка части стен и шлакового пояса сталеразливочного ковша кислородно-конвертерного цеха ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат»: правая сторона от сливной — опытными изделиями, левая сторона — серийными. Сравнительные показатели серийных и опытных изделий представлены в табл. 2. При горячем ремонте на 42-й плавке визуально правая сторона ковша не отличалась от левой, разгары отсутствовали. Ковш выведен из эксплуатации при стойкости рабочей футеровки стен 82 плавки из-за вертикальных разгаров в зоне, футерованной серийными изделиями (рис. 3).

При ломке футеровки центральной части ковша, выложенной серийными изделиями, отмечено 5 разгаров, из них наибольший глубиной 35, шириной 20 и длиной 2000 мм. В зоне футеровки из опытных изделий отмечен один небольшой разгар. Для оценки состояния опытной футеровки были выполнены замеры ее остаточных толщин по всей высоте кладки. Остаточная толщина футеровки и износ различных зон приведены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В условиях эксплуатации периклазоуглеродистых изделий в сталеразливочных ковшах футеровка подвергается постоянным циклам нагрева (при наливке стали) и охлаждения (при сливе, транспортировке, подготовке к разливке) с перепадом температур до 700 °С, поэтому термостойкость — один из основных показателей, регламентирующих стойкость огнеупорных изделий. Армирование углеродными волокнами позволяет повысить термостойкость на 30 %.

Введение углеродных волокон позволяет также снизить количество вводимого графита с 7 до 4 % при сохранении показателей химической стойкости, окисляемости и мощности обезуглероженного слоя на уровне, соответствующем серийным изделиям.

Анализ величин температурного коэффициента линейного расширения свыше 1000 °С серийных и армированных изделий показывает, что меньшие величины и изменения в поведении характерны для армированных изделий. На контрольном образце до 1174 °С происходит равномерный рост изделия, с 1174 до 1400 °С идут усадочные процессы. На образцах с добавкой углеродистого волокна при температурах выше

Таблица 2. Показатели серийных и опытных изделий

Показатели	Опытные изделия	Серийные изделия
Предел прочности при сжатии, МПа	59,4	52,4
Открытая пористость, %	4,0	4,2
Содержание, %:		
MgO	96,0	95,9
C	9,33	10,0



Рис. 3. Экспериментальный ковш после службы

Таблица 3. Остаточная толщина футеровки и износ экспериментального ковша (№ 33)

Зона футеровки	Кладка	Остаточная толщина футеровки, мм	Износ, мм за плавку
Стена	Опытная	100–110	1,2–1,1
	Серийная	80–90	1,5–1,3
Шлаковый пояс	Опытная	80–90	2,9–2,6
	Серийная	80–90	2,9–2,6

1200 °С рост образцов замедляется, но усадка не наблюдается.

Введение CNF в лабораторные образцы увеличивает их пределы прочности относительно показателей серийных образцов ковшевых изделий при растяжении на 13 %, при изгибе на 20 %, при сжатии на 13 %.

В зоне стен износ опытных изделий ниже, чем у серийных, на 0,2 мм за плавку, что позволяет прогнозировать увеличение ресурса стойкости футеровки сталеразливочных ковшей с применением углеродного волокна на 5–7 плавков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана промышленная технология армирования ковшевых периклазоуглеродистых изделий углеродными волокнами. Введение армирующих волокон в структуру ковшевых изделий позволяет улучшить физико-химические и механические свойства изделий, снизить износ на 0,2 мм за плавку и повысить стойкость футеровки на 5–7 плавков.

Библиографический список

1. **Вислогозова, Э. А.** Повышение стойкости футеровок металлургических агрегатов — существенный вклад в стабильную и эффективную работу конвертерного цеха / Э. А. Вислогозова, О. В. Долматов, В. М. Кулик [и др.] // *Сталь*. — 2013. — № 9. — С. 45–49.
2. **Аксельрод, Л. М.** Настоящее и перспективы развития производства огнеупорных материалов в СНГ в 2011–2020 гг / Л. М. Аксельрод // *Новые огнеупоры*. — 2011. — № 6. — С. 10–28.
3. **Aneziris, C. G.** Magnesite carbon bricks — a high duty refractory material / C. G. Aneziris, D. Borzov, J. Ulbricht // *Interceram Refractories Manual*. — 2003. — № 2. — P. 22–27.
4. **Окке, С.** Характеристика окислительных процессов в углеродсодержащих огнеупорных материалах для металлургии / С. Окке, С. Андре, Ж. П. Эраув [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 2008. — № 1. — С. 55–60.
5. **Вислогозова, Э. А.** Анализ влияния качества периклазоуглеродистых огнеупоров на свойства футеровки конвертеров / Э. А. Вислогозова, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // *Новые огнеупоры*. — 2013. — № 3. — С. 129–133.
6. **Visloguzova, E. A.** Analysis of the effect of periclase-carbon refractory quality on converter lining life / E. A. Visloguzova, I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2013. — Vol. 54, № 2. — P. 83–87.
7. **Борисенко, О. Н.** Влияние вида модификатора и периклазового заполнителя на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров на фенолформальдегидной смоле / О. Н. Борисенко, Г. Д. Семченко // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 2008. — № 7. — С. 11–15.
8. **Кэмбелл, У.** Монокристалльные волокна и армированные ими материалы ; пер. с англ. / У. Кэмбелл, Р. Вагнер, А. Млавски [и др.]. — М. : Мир, 1973. — 464 с.

8. **Карпинос, Д. М.** Армирование корундовой керамики нитевидными кристаллами муллита / Д. М. Карпинос, Е. П. Михащук, В. М. Грошева [и др.] // *Огнеупоры*. — 1979. — № 12. — С. 34–36.
9. **Жариков, Е. В.** Упрочнение многослойными углеродными нанотрубками композиционных материалов системы $Al_2O_3 - MgO$ / Е. В. Жариков, Ч. Т. Т. Зыонг, П. П. Файков [и др.] // *Перспективные материалы*. — 2015. — № 12. — С. 5–14.
10. **Кащеев, И. Д.** Использование углеродных волокон в огнеупорных материалах / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, С. А. Подкопаев [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2010. — № 10. — С. 15–20.
11. **Поморцев, С. А.** Армирование углеродистыми волокнами периклазоуглеродистых огнеупоров / С. А. Поморцев, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2015. — № 12. — С. 18–20.
12. **Демчук, В. А.** Пористая стеатитовая керамика, армированная углеродным волокном / В. А. Демчук, Г. Б. Щекина, Б. Б. Калинин // *Естественные и технические науки*. — 2014. — № 2. — С. 24–27.
13. **Yoshinori, Matsuo.** Strengthening of $MgO-C$ brick by addition of MgO supported carbon nanofiber / Yoshinori Matsuo, Masato Tanaka, Jyouki Yoshitomi [et al.] // *Taikabutsu Refractories*. — 2014. — № 6. — P. 182–187.
14. **Портной, К. И.** Структура и свойства композиционных материалов / К. И. Портной, С. Е. Салибеков, И. Л. Светлов [и др.]. — М. : Машиностроение, 1979. — 255 с. ■

Получено 19.02.16

© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, С. А. Поморцев, А. Г. Валуев, Ю. А. Борисова, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ICC6 — 6-й международный конгресс по керамике «От лаборатории к производству»

21-25 августа 2016 г.

г. Дрезден, Германия

www.icc-6.com