

А. В. Яговцев¹, д. т. н. Н. В. Обабков², д. т. н. И. Д. Кашеев²

¹ ОАО «Первоуральский динасовый завод», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

² ГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.762.52

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ЦИРКОНИСТОГРАФИТОВОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО СВОЙСТВА

Приведен анализ современных оксидографитовых огнеупорных материалов. С использованием планирования эксперимента исследованы плотность, предел прочности при изгибе и пористость цирконистографитовых материалов. Дана оценка влияния различных компонентов на свойства получаемых материалов.

Ключевые слова: цирконистографитовый материал, огнеупоры для непрерывной разливки стали, плотность, предел прочности при изгибе, пористость.

Основное направление совершенствования технологии непрерывной разливки стали — повышение производительности машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) и качества разливаемой стали. Практика показывает, что для осуществления этого требуются огнеупорные изделия повышенной стойкости. Наиболее ответственными узлами огнеупорного канала МНЛЗ являются защитные трубы, стопоры-моноблоки и погружаемые стаканы, обеспечивающие перелив стали из промежуточного ковша в кристаллизатор.

Ранее погружаемые стаканы изготавливали преимущественно из непрозрачного кварцевого стекла по технологиям, внедренным на Подольском заводе огнеупорных изделий и Первоуральском динасовом заводе [1]. С конца 70-х годов прошлого века кварцевые стаканы стали вытесняться более эффективными корундографитовыми, которые производили на Боровичском комбинате огнеупоров и Богдановичском ПО «Огнеупоры» изостатическим прессованием [2, 3]. Корундографитовые погружаемые стаканы могут быть изготовлены со шлаковым поясом и без него. Материал шлакового пояса стаканов, содержащий более 68 мас. % ZrO_2 и более 15 мас. % С, характеризуется кажущейся плотностью не менее $3,45 \text{ г/см}^3$ и открытой пористостью не более 18 %. Один корундографитовый стакан заменил 4–8 кварцевых стаканов при разливке марганцовистых сталей типа 22ГЮ, 09Г2 [2].

По сравнению с корундографитовым более высокой стойкостью к шлаку обладает цирконистографитовый материал [4], поэтому из него выполняют шлаковый пояс погружаемого стакана. Цирконистографитовый материал — это композиционный материал. Частицы диоксида циркония и графита связаны между собой в нем коксовым остатком фенолоформальдегидной смолы (стеклоуглеродом). Цирконистографитовый матери-

ал по характеристикам похож на корундографитовый и периклазографитовый огнеупоры.

Механическая прочность цирконистографитового материала важная характеристика, которая влияет на его эксплуатационные свойства, такие как термостойкость и шлакоустойчивость. В первую очередь на предел прочности при изгибе оказывает влияние состав, т. е. соотношение диоксида циркония и графита, наличие добавок. Данные о прочности цирконистографитового материала приводятся в различных источниках.

Одни из первых корундографитовых погружаемых стаканов с цирконистографитовой вставкой были описаны японскими исследователями [4]. Содержание графита в цирконистографитовом материале достигало 30 мас. %, в последующем удалось снизить содержание графита до 10–15 мас. %. Состав и свойства некоторых цирконистографитовых материалов представлены в табл. 1 [5]. В литературном источнике [6] также приводятся данные о свойствах цирконистографитового материала известных зарубежных компаний (табл. 2).

Таблица 1. Состав и свойства материала стаканов

Показатели	Материал стакана	
	1	2
Химический состав, мас. %:		
SiO_2	6	11
CaO	4	2
ZrO_2	80	70
С	8	16
Кажущаяся плотность, г/см^3	3,90	3,43
Открытая пористость, %	16,0	15,0
Предел прочности при изгибе, МПа	10,0	6,0
Модуль упругости, 10^4 МПа	0,5–0,7	0,2–0,3

Таблица 2. Свойства зарубежных материалов

Показатели	Материал	
	Vesuvius TS 240	Shinagawa G7Z2
Массовая доля, %:		
ZrO ₂	75,7–80	83
C ($\Delta m_{\text{прк}}$)	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), %.		

Авторами работы [3] предложено использование более крупнозернистых порошков ZrO₂. Дополнительная добавка в композицию SiC повышает термическую и коррозионную стойкость огнеупорных углеродсодержащих материалов и способствует повышению предела прочности при изгибе [7].

На основании данных табл. 1 можно предположить, что с увеличением содержания диоксида циркония предел прочности при изгибе материала увеличивается, однако, судя по данным табл. 2, этого нельзя утверждать. Японские производители огнеупоров сообщают о присутствии в цирконистографитовом огнеупоре карбида кремния, причем количественно не выделяют отдельно, а указывают в сумме с углеродом (графитом). Авторы статьи [8] сообщают, что добавка карбида кремния в цирконистографитовый материал повышает предел прочности при изгибе с 9,7 до 12,3 МПа. Карбид кремния при добавлении в корундографитовый материал в количестве 3–5 мас. % [7] также повышает механическую прочность материала после обжига в восстановительной среде.

В статье [9] приводится таблица (табл. 3), в которой указаны значения предела прочности при изгибе для материалов с различной открытой пористостью и разным содержанием графита. Анализируя данные табл. 3, невозможно однозначно судить о влиянии на предел прочности при изгибе

Таблица 3. Физические свойства цирконистографитового материала

Показатели	Образцы					
	A15	B15	C15	A17	B17	C17
Массовая доля, %:						
ZrO ₂	78	82	86	78	82	86
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

материала содержания в нем диоксида циркония и графита.

В работе [10] использовали нанодиоксид циркония (80–100 нм). Нанодиоксид циркония вводили в количестве 0,8, 1,2 и 1,6 %. С повышением содержания нанодиоксида циркония предел прочности при изгибе увеличивается: 12,2; 13,9 и 16,7 МПа при соответственном снижении открытой пористости до 14,2, 12,8 и 9,5 %.

Авторы статьи [11] сообщают, что при введении в состав корундографитовой трубы оптимального количества карбида бора и карбида кремния предел прочности при изгибе материала повышается на 10 %.

Исследователи работы [12] показывают, что добавка карбида бора в количестве 2 мас. % снижает открытую пористость огнеупора с 14,6 до 11,9 %, повышает предел прочности при изгибе с 6,1 до 7,2 МПа при комнатной температуре и с 5,1 до 8,5 МПа при 1400 °С.

За рубежом применяют фенолоформальдегидные смолы в качестве связующего вместо глины при производстве корундографитовых изделий, в том числе погружаемых стаканов с цирконистографитовой вставкой. В России в 2005 г. двумя предприятиями — ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» и ОАО «Динур» была приобретена европейская технология производства корундографитовых изделий, в которой вместо глины применяется фенолоформальдегидная смола. Это значительно улучшило характеристики производимых изделий и приблизило их к зарубежным аналогам.

С целью дальнейшего совершенствования состава огнеупорных материалов и технологии их производства нами было проведено исследование влияния отдельных компонентов в огнеупорных композициях на их комплекс свойств.

Для исследований в качестве исходных компонентов использовали диоксид циркония фракции 0,5–0,15 мм (32 меш) и 0–45 мкм (325 меш), частично стабилизированный оксидом кальция производства фирмы «Фоскор» (ЮАР), графит марки FG98 производства фирмы «Циндао» (Китай) с содержанием углерода 98 %, карбид кремния фракции мельче 63 мкм производства ОАО «Волжский абразивный завод» и карбид бора фракции мельче 45 мкм производства фирмы «China Abrasives» (Китай). В качестве связующего использовали раствор новолачной смолы.

Был реализован дробный факторный эксперимент типа 2⁵⁻¹ [13]. Уровни факторов эксперимента и интервалы их варьирования представлены в табл. 4. Матрица планирования эксперимента 2⁵⁻¹ приведена в табл. 5

Исходную шихту готовили в лабораторном чашечном смесителе. Масса навески для каждого опыта составляла 10 кг. После смешивания шихту просеивали через сито с сеткой № 2 (2 мм) и выдерживали ее в течение 1 сут. Далее шихту засыпа-

ли в пресс-форму и прессовали в изостатическом прессе под давлением 100 МПа. Сформованные заготовки термообработывали в сушильном шкафу при 240 °С для отверждения смолы и обжигали в восстановительной среде при 950 °С.

Из обожженных заготовок вырезали различные образцы для исследований. Определение предела прочности при изгибе проводили на балках размерами 20×20×120 мм. Результаты испытаний представлены в табл. 6.

После статистической обработки экспериментальных данных были получены следующие уравнения регрессии (значения факторов даны в кодированном виде):

$$\sigma_{изг} = 6,99 - 0,51X_1 - 0,54X_2 + 0,54X_3X_4 + 1,46X_4,$$

$$P_{отж} = 14,6 - 0,5X_1 - 0,8X_2 + 0,3X_3 - 1,2X_4 + 0,2X_5,$$

$$\rho_{каж} = 3,51 - 0,21X_2 - 0,04X_3 - 0,03X_4 - 0,02X_5.$$

Анализ полученных уравнений регрессии показывает, что на увеличение предела прочности при изгибе материала наиболее существенное влияние оказывает карбид бора (X_4), а увеличение содержания графита (X_2) и крупной фракции (X_1) способствует снижению прочности композиций.

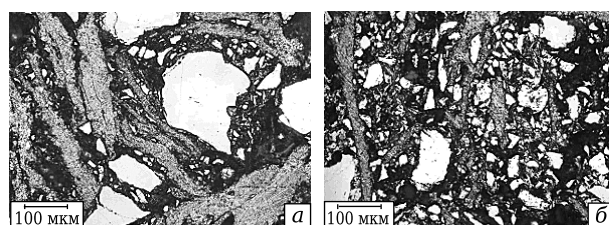
Микроструктура огнеупоров некоторых цирконистографитовых огнеупоров представлена на рисунке.

Огнеупор состава 13 согласно данным табл. 6 обладает самым высоким пределом прочности

Таблица 5. Матрица планирования эксперимента 2⁵⁻¹

Состав	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

при изгибе. Огнеупор состоит из мелких зерен, небольшого количества графита. Огнеупор состава 7 имеет самый низкий предел прочности при изгибе, что в первую очередь связано с большим количеством графита.



Микроструктура полученных цирконистографитовых огнеупоров: а — состав 7; б — состав 13

Таблица 4. Уровни факторов и интервалы их варьирования (план 2⁵⁻¹)

Факторы		Уровень фактора		
наименование	обозначение	-1	0	+1
Содержание, мас. %:				
ZrO ₂ -CaO (крупность -32 меш)	X ₁	40	48	56
графита	X ₂	10	15	20
SiC	X ₃	0	2,5	5
B ₄ C	X ₄	0	1,5	3
органического связующего с отвердителем	X ₅	6,5	7,0	7,5
Содержание Zr ₂ O-CaO (крупность -325 меш)	-	Остальное		

Таблица 6. Результаты исследования свойств полученных материалов*

Состав	Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	Открытая пористость $P_{отж}$, %	Кажущаяся плотность $\rho_{каж}$, г/см ³
1	6,32/7,12	16,7/16,7	3,79/3,77
2	5,12/6,11	15,2/15,5	3,83/3,80
3	5,74/6,05	15,0/14,9	3,42/3,38
4	6,12/5,03	14,4/14,3	3,37/3,34
5	6,54/6,04	17,9/17,0	3,65/3,73
6	5,38/5,02	16,1/16,4	3,65/3,69
7	4,24/4,97	15,9/15,8	3,23/3,27
8	4,84/3,95	13,8/14,5	3,35/3,30
9	9,32/8,95	13,8/14,1	3,75/3,76
10	7,76/7,94	13,5/13,5	3,69/3,72
11	7,48/7,88	12,8/12,9	3,18/3,29
12	6,06/6,86	12,0/11,6	3,35/3,32
13	11,40/10,04	14,5/14,9	3,83/3,65
14	8,40/9,02	13,9/13,7	3,61/3,68
15	8,98/8,96	12,7/13,1	3,26/3,25
16	8,20/7,95	13,0/12,5	3,21/3,21

* Числитель — среднее значение показателя, знаменатель — рассчитанное по модели.

На уменьшение открытой пористости сильнее всего влияет добавка карбида бора, далее по значимости идет увеличение содержания графита. На значение кажущейся плотности сильнее всего влияет содержание графита, что связано с разной плотностью диоксида циркония и графита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Повышенное содержание крупной фракции (56 мас. %) в шихте цирконистографитовых огнеупоров приводит к уменьшению предела прочности при изгибе и снижению открытой пористости. На кажущуюся плотность содержание крупной фракции не оказывает влияния. Для получения прочного материала необходимо уменьшить содержание в шихте крупной фракции, а для снижения его открытой пористости увеличить.

Повышенное содержание графита (20 мас. %) приводит к уменьшению предела прочности при изгибе, открытой пористости и кажущейся плотности. Снижение кажущейся плотности огнеупора объясняется тем, что плотность графита ниже плотности диоксида циркония. Уменьшение открытой пористости связано с уплотнением материала за счет скользкости графита.

Карбид кремния способствует повышению прочности только в присутствии карбида бора. Увеличение содержания карбида кремния повышает открытую пористость, что, возможно, связано с окислением SiC до газообразных SiO и CO. Увеличение содержания карбида кремния приводит к уменьшению кажущейся плотности, а совместно с карбидом бора повышает кажущуюся плотность.

Анализ полученных моделей показывает, что при небольших добавках карбида бора (до 3 мас. %) наблюдается повышение предела прочности при изгибе и уменьшение открытой пористости. Это происходит главным образом вследствие частичного окисления карбида бора с образованием B_2O_3 , который вследствие низкой температуры плавления является активатором в процессе спекания. Повышение содержания связующего в композите способствует увеличению открытой пористости, так как в процессе коксования идет значительное газовыделение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реализован дробный факторный эксперимент. В результате получены уравнения зависимости предела прочности при изгибе, открытой пористости, кажущейся плотности и окисляемости в зависимости от состава. Установлено, что существенно повышает прочностные свойства цирконистографитового материала добавка карбида кремния в присутствии карбида бора. Показано, что карбид бора в цирконистографитовом материале способствует также уменьшению открытой пористости.

* * *

Работа выполнена при технической поддержке ОАО «Динур».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Полонский, Ю. А.** Применение кварцевой керамики в черной металлургии / Ю. А. Полонский, Г. Э. Соловухова // Черная металлургия : бюл. — 1983. — № 15. — С. 33–45.
2. **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.
3. **Соловухова, 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. Соловухова, М. А. Бурова, И. Ф. Масовер [и др.] // Огнеупоры. — 1990. — № 5. — С. 60–62.
4. **Masuo, Sugie.** Submerged Nozzle for continous casting of steel / Sugie Masuo, Yoshinobu Tanada, Yukifumi Sakai [et al.] // Taikabutsu Overseas. — 1981. — Vol. 1, № 2. — P. 78–85.
5. **Routschka, G.** Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe: Aufbau, Eigenschaften, Prüfung / G. Routschka. — Essen : Vulkan-Verlag, 2007. — 625 S.
6. **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. Гришеников [и др.] ; под ред. И. Д. Кашеева, Е. Е. Гришеникова. — М. : Интермет Инжиниринг, 2002. — 656 с.
7. **Очагова, И. Г.** Разработка глиноземографитового удлиненного стакана для многократного применения / И. Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. — 2007. — № 4. — С. 79–82.
8. **Li, H.** Improvement on Corrosion Resistance of Zirconia-Graphite Material for Powder Line of SEN / H. Li, B. Yang, J. Yang, G. Liu // China's Refractories. — 2003. — Vol. 12, № 4. — P. 3–6.
9. **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.
10. **Сен, А.** Влияние нанооксидов 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.
11. **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.
12. **Liu, Guo Qi.** Properties of ZrO_2 -C Materials with Anti-Oxidants / Guo Qi Liu, Hong Xia Li, Fan Qian [et al.] // J. Advanced Materials Research. — Vol. 156/157. — P. 996–999.
13. **Адлер, Ю. П.** Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. — М. : Наука, 1976. — 279 с. ■

Получено 03.06.13

© А. В. Яговцев, Н. В. Обаков, И. Д. Кашеев, 2013 г.