

А. В. Яговцев, Н. В. Обабков

*Уральский федеральный университет, 620002,
Екатеринбург, ул. Мира, 19.
E-mail: obabkovn@gmail.com*

Взаимодействие цирконистографитового материала с расплавленным шлаком и воздушной средой

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 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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. 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 .

© Яговцев А. В., Обабков Н. В., 2014

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). При-

менение 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 мате-

риал, корундографитовый и периклазографитовый материалы очень подходят 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 антиокси-

данты, металлы и (или) карбиды, которые окисляются с увеличением объема, закрывая поры для дальнейшего проникновения кислорода.

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

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 табл. 1, 2.

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 °С для отверждения фенолформальдегидной смолы. Коксование проводили в колпаковой печи при 980 °С.

Для тестирования образцов огнеупоров была выбрана коммерческая шлакообразующая смесь с основностью $(CaO/SiO_2) = 1$ и содержанием фтора 8 масс. %. Смесь поместили в углубления цилиндров. Цилиндры со

Таблица 1

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

Обозначение	Факторы Наименование	Уровни факторов	
		-1	+1
X1	Содержание ZrO_2 -CaO (крупность –32 меш), масс. %	40	56
X2	Содержание графита, масс. %	10	20
X3	Содержание SiC, масс. %	0	5
X4	Содержание B_4C , масс. %	0	3
X5	Содержание органического связующего с отвердителем, масс. %	6,5	7,5
	Содержание ZrO_2 -CaO (крупность –325 меш), масс. %	Остальное	

Таблица 2

Матрица планирования эксперимента 2^{5-1}

№ состава	X_0	X_1	X_2	X_3	X_4	$X_5 = X_1X_2X_3X_4$
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

смесь установили в печь сопротивления. Выдержка образцов при 1400 °С составила 1,5 часа. Далее образцы распилили на две части и сфотографировали (табл. 3).

В строке 1 – образцы без антиоксидантов.

В строке 2 – образцы с карбидом кремния.

В строке 3 – образцы с карбидом бора.

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 обрабатывали при помощи программы SIAMS Photolab и определили площадь разъеденную 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 мм².

















Результаты и обсуждение

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

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

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

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

Результаты измерений и вычислений по уравнениям регрессии представлены в табл. 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 B₄C.

Добавка карбида кремния и графита снижает взаимодействие материала с оксидным расплавом. В то же время введение B₄C снижает устойчивость цирконистографитового материала к шлаку. В процессе высокотемператур-

Таблица 4

Матрица планирования эксперимента 2⁵⁻¹

№ опыта	У _{шг}		Толщина окисленного слоя, Н _{окисл} , 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

ного окисления карбида бора образуется В₂О₃, который легко растворяется шлакообразующей смесью, обнажая поверхность для дальнейшего окисления. Высокое значение парного эффекта взаимодействия факторов X₂ и X₄ (содержания графита и карбида бора) можно объяснить тем, что зола, содер-

жащаяся в графите, имеет температуру плавления 1340 °С [4], а образующийся при окислении карбида бора оксид бора снижает эту температуру. Также известно, что оксидные расплавы (стекла), содержащие В₂О₃, хорошо смачивают графит, а смачивание приводит к более интенсивному массообмену.

1. Koga S., Amano J., Morikawa K., Asano K. *J. Techn. Assoc. Refract.*, 2006, 26, 184.
2. Suvorov S. A., Vikhrov E. A. *Refract. Industr. Ceram.*, 2010, 51, 187.
3. Adler P., Markova E. V., Granovsky J. V. Planning of experiments in search of optimal conditions. M.: Nauka, 1976. 279 p.
4. Suvorov S. A., Musevich V. A. *Refract. Industr. Ceram.*, 2007, 48, 118.



A. V. Jagovcev, N. V. Obabkov

*Ural Federal University,
19, Mira street, 620002, Ekaterinburg
E-mail: obabkovn@gmail.com*

Interaction of ZG-refractory with mold flux and ambient air

Zirconia graphite refractory is used in continuous casting of steel. Slag corrosion resistance influence on time of casting. With factorial experiment 2^{5-1} influence mixture of refractory (content of graphite, silicon carbide, boron carbide) on oxidation resistance and interaction with mould powder ($C/S = 1$, $F = 8\%$) at $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Boron carbide is better antioxidant than silicon carbide. Boron carbide 3 % mass decrease slag corrosion resistance of ZG-refractory. The thicknesses de-carbonized layer are within 1–7 mm. Additives of boron carbide and silicon carbide reduce the thickness of the oxidized layer. It was established experimentally that the boron carbide has the best antioxidant properties than silicon carbide therefore, in the study circulatorio materials action SiC less effective than B_4C .