

ПЕРЕВОД № 8

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ МЕТАЛЛА НА СВОЙСТВА ПРОДУВОЧНОЙ ПРОБКИ НА ОСНОВЕ КОРУНДА¹

Effect of metal addition on properties of Corundum-based purging plug / Zhang Hui, Teng Guoqiang, Wang Jinxiang // **UNITECR' 2005**. С. 368-371. Англ.

АННОТАЦИЯ

Основной причиной износа продувочной пробки на основе корунда в процессе службы является структурное растрескивание, вызванное действием расплавленного металла и вдуванием холодного газа или проникновением шлака. Для повышения устойчивости продувочной пробки к растрескиванию в состав материалов на основе корунда вводили металлы и изучали влияние добавок алюминия или кремния на микроструктуру и свойства материалов на основе корунда, спеченных в различных средах.

При спекании на воздухе добавки алюминия и кремния пагубно влияют на кажущуюся плотность, предел прочности при изгибе и термостойкость вследствие неоднородности структуры. В дальнейшем планируется проведение исследований о влиянии металла с более высокой температурой плавления и отличной устойчивостью к окислению на характеристики продувочной пробки на основе корунда. Результаты показывают, что материалы на основе корунда с добавками алюминия или кремния имеют различные микроструктуру и свойства при спекании на воздухе и в атмосфере азота. Введение металлических добавок Al и Si отрицательно влияет на плотность, прочность и термостойкость материала на основе корунда при спекании на воздухе вследствие неоднородности структуры.

Мы также обнаружили, что при спекании в атмосфере азота введенные Al и Si могут взаимодействовать с N_2 , образуя вначале AlN и Si_3N_4 , а затем – твердый раствор или с Al_2O_3 , или с Cr_2O_3 , что оказывает положительное влияние на предел прочности при изгибе при повышенных температурах и термостойкость.

Ключевые слова: добавка металла, спекание, продувочная пробка на основе корунда.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время процесс внепечной обработки с вдуванием аргона является наиболее популярным в мировой практике. Можно сказать, что вторичное рафинирование не будет развиваться беспрепятственно и успешно без высокостойких продувочных пробок. Основные функции продувочной пробки в днище ковша можно представить следующим образом: (1) Ускорение физических процессов и химических реакций в жидкой стали. (2) Поддержи-

¹ Лоянский институт огнеупорных исследований (*Luoyang Institute of Refractories Research*), и Университет науки и технологии (*University of Science and Technology*), Пекин, Китай

вание температуры жидкой стали и равномерное распределение компонентов в жидкой стали. (3) Стимулирование всплывания неметаллических включений газовым потоком к поверхности жидкой стали для обеспечения чистоты стали. Во время применения продувочной пробки часто возникает напряжение, вызванное расплавом и холодным газом, что ведет к растрескиванию и повреждению вдуваемым газом. Чтобы обеспечить высокую проницаемость и повысить срок службы, в данном испытании в продувочную пробку на основе глинозема вводили термически улучшенные металлы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Исходные материалы

Типичный химический состав основных сырьевых материалов приведен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав основных сырьевых материалов (%)

Материал	Химический состав			
	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	R ₂ O
Пластинчатый глинозем	99.48	-	0.06	0.08
α-Al ₂ O ₃	99.15	-	0.11	0.37
Оксид хрома	-	99.62	0.03	0.08

Металлические добавки Al и Si имеют чистоту 99 % и средний размер частиц 200 меш.

2. Подготовка образцов

Образцы базируются на пластинчатом глиноземе с различной величиной добавки Al и Si. Во избежание чрезмерного расширения металлический Si добавлялся одновременно с металлическим Al. Содержание металлического Al в матрице колебалось в пределах от 3 до 15 %, а величина добавки Si в матрицу была фиксированной и составляла 3 %.

Ингредиенты матрицы образцов показаны в табл. 2.

Дополнительное изменение линейных размеров, кажущаяся плотность, открытая пористость, предел прочности при изгибе при комнатной и повышенной температурах, а также термостойкость определяли на образцах в виде стержня размерами 25 × 25 × 125 мм³ после обжига при 1500 °C на воздухе и в атмосфере азота. В то же время был проведен анализ под сканирующим электронным микроскопом для идентификации микроструктуры материалов с добавкой металлов.

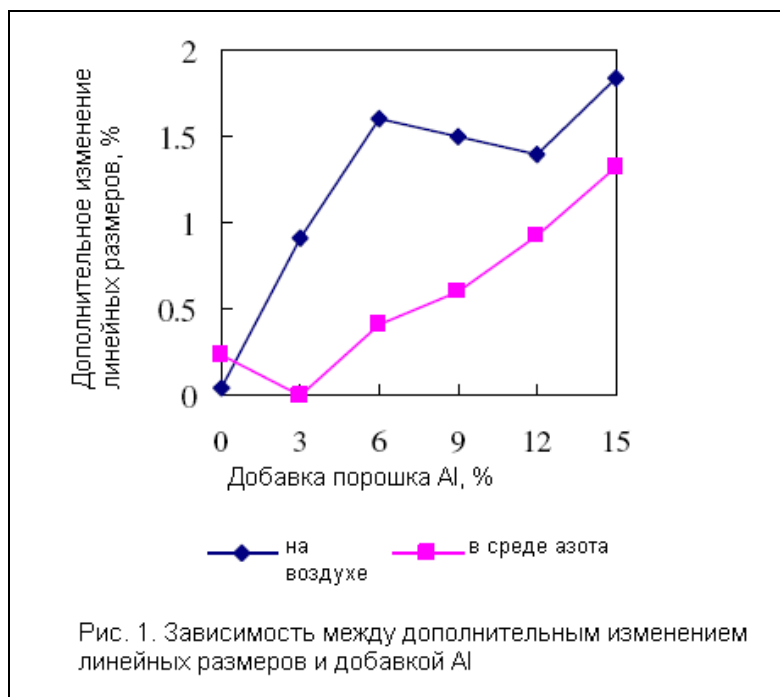
Таблица 2. Ингредиенты матрицы (%)

Компоненты	Образцы					
	B0	B1	B2	B3	B4	B5
Пластинчатый глинозем	50	44	41	38	35	32

Порошок Al	0	3	6	9	12	15
Порошок Si	0	3	3	3	3	3
α -Al ₂ O ₃ тонкодисперсный	35					
Оксид хрома	15					

РЕЗУЛЬТАТЫ

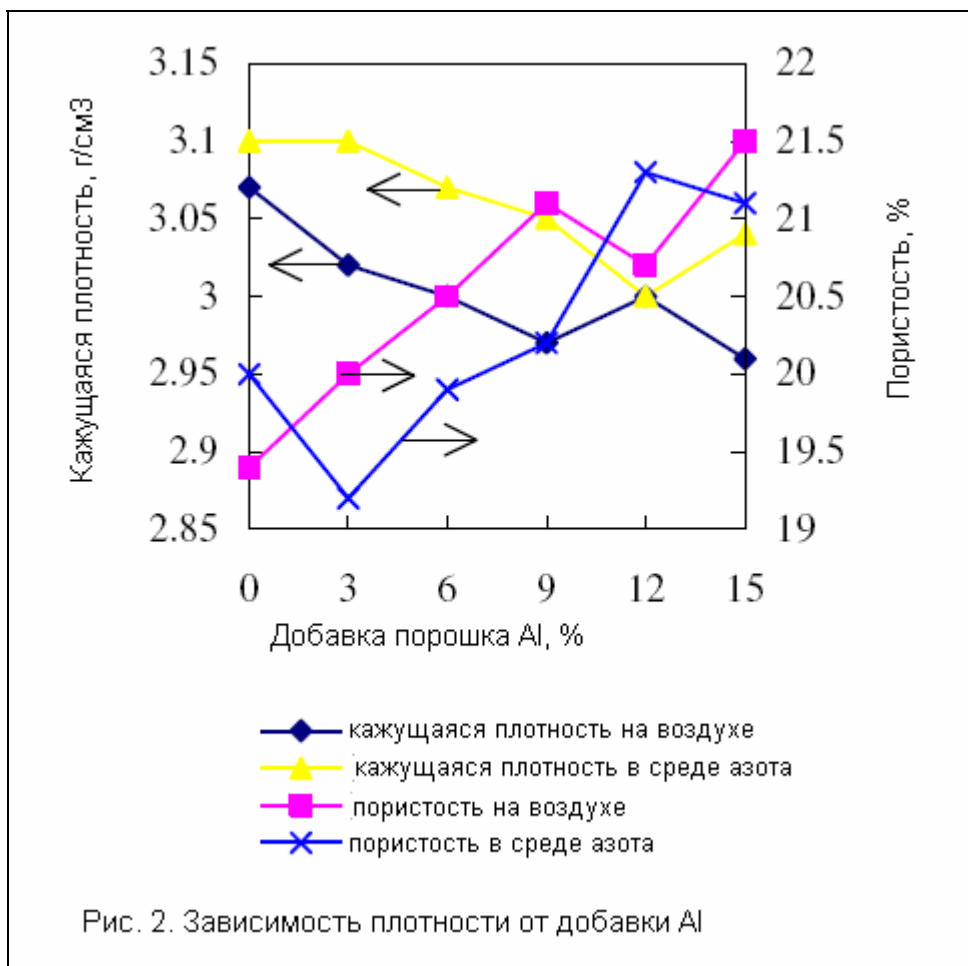
1. Дополнительное изменение линейных размеров (PLC) опытных образцов



На **рис. 1** представлены значения дополнительного изменения линейных размеров материала на основе глинозема с различной величиной добавки Al; из рисунка видно явный рост этого показателя по мере повышения добавки Al. Дополнительное изменение линейных размеров образцов (В1-В5), спеченных в среде азота, меньше, чем у образцов, спеченных на воздухе.

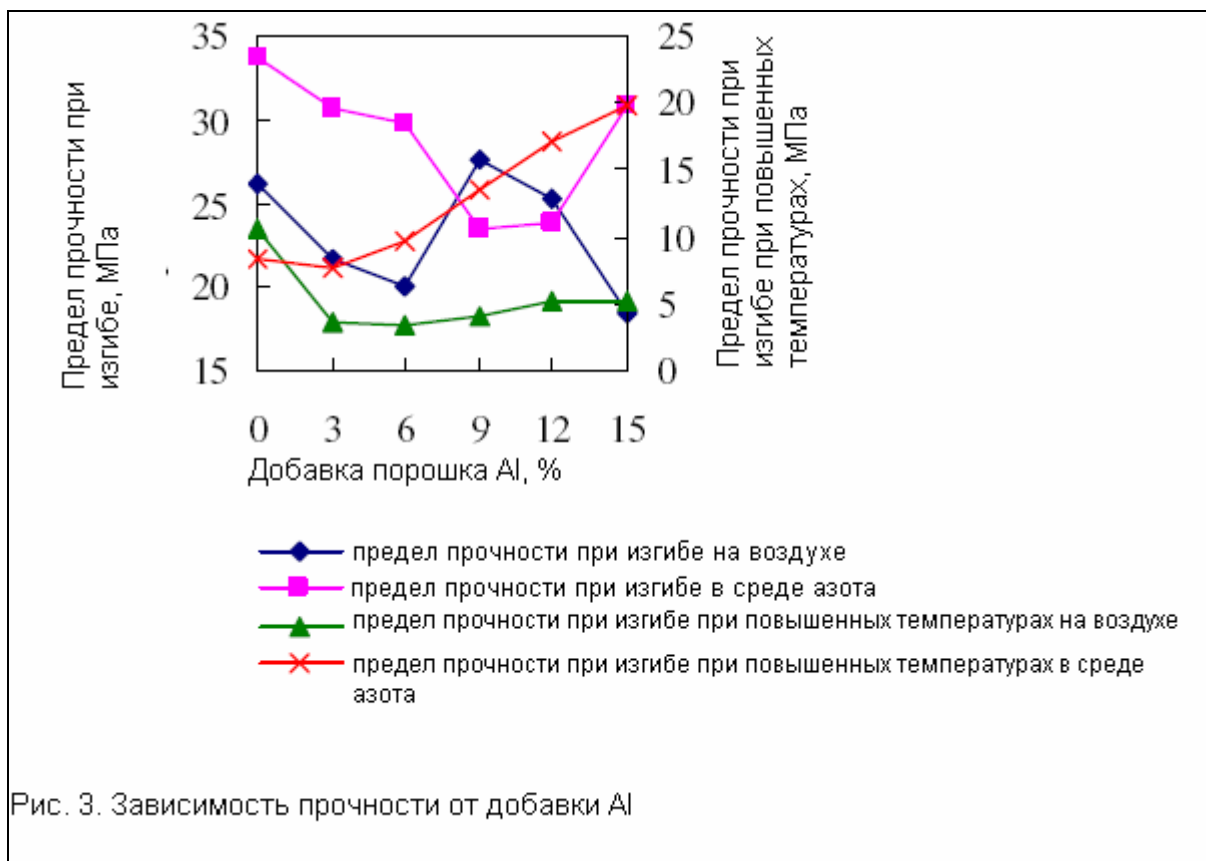
2. Кажущаяся плотность и открытая пористость

С повышением добавки Al кажущаяся плотность стремится к снижению, а открытая пористость — к росту как при спекании на воздухе, так и в среде азота (**рис. 2**). При одинаковой величине добавки металла образцы, спеченные в среде азота, показывают более высокую плотность по сравнению с образцами, спеченными на воздухе.



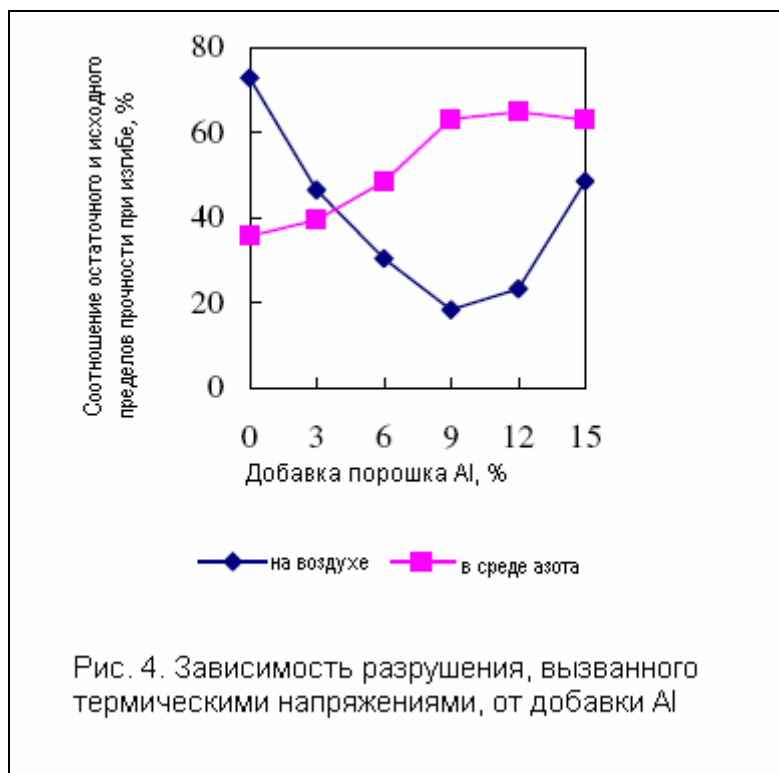
3. Влияние добавки Al на прочность

Как можно видеть на **рис. 3**, предел прочности при изгибе образцов В1-В5, спеченных на воздухе, имеет тенденцию к снижению в сравнении с образцом В0 без добавки Al, за исключением образца с 9 % Al, демонстрирующего максимальное значение этого показателя; в то же время предел прочности при изгибе при повышенных температурах образцов (В1-В5), спеченных на воздухе, резко снижается. Когда происходит спекание в среде азота, предел прочности при изгибе при комнатной температуре образцов (В1-В5) имеет подобную тенденцию к снижению и образец с добавкой 15 % Al характеризуется максимальным значением этого показателя. При этом наблюдается существенный рост предела прочности при изгибе при повышенных температурах у образцов (В1-В5).



4. Влияние добавки Al на термостойкость

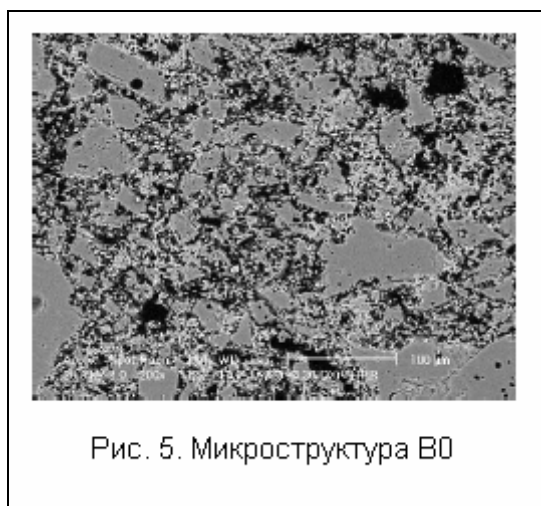
На **рис. 4** показана зависимость между термостойкостью и добавкой Al. Образцы (B1-B5) с добавкой Al, спеченные в среде азота, демонстрируют существенное улучшение термостойкости. Однако термостойкость образцов, спеченных на воздухе, хуже в сравнении с образцом B0 без добавки металла.



5. Анализ микроструктуры

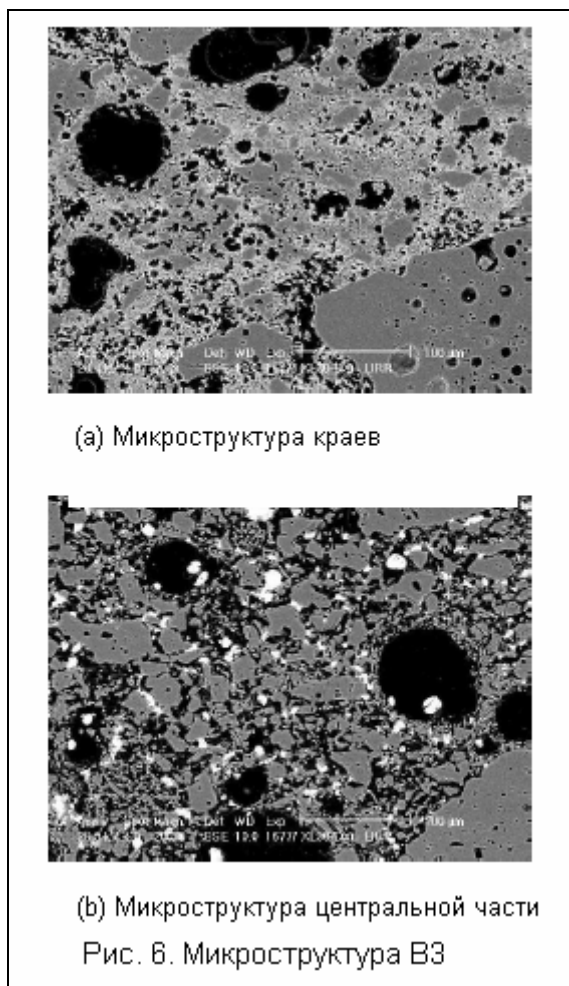
5.1. Микроструктура образцов, спеченных на воздухе

Рис. 5 показывает, что твердый раствор $(Al, Cr)_2O_3$ хорошо размещен в матрице образца В0 без добавки Al с образованием однородной сетчатой структуры. Более того, твердый раствор $(Al, Cr)_2O_3$ соединил наполнитель с матрицей вплотную и жестко.



На **рис. 6** можно видеть, что существует различная структура по краям и в центре образцов (В1-В5). По краям существуют разбросанные повсеместно крупные и круглые поры, которые вызываются плавлением металлического Al при высокой температуре. В то же время слева вокруг поры присутствует плотный глинозем, образовавшийся вследствие окисления Al. Плотная поверхность предотвращает проникновение воздуха в центр образцов. Поэтому

восстановительная среда спекания в центре делает возможным восстановление алюминием (Al) Cr_2O_3 до металлического Cr. Впоследствии металлический Cr взаимодействует с металлическим Si с образованием композита Cr_5Si_3 . Эти реакции, сопровождающиеся расширением, приводят к образованию рыхлой и пористой структуры в центре образцов (B1-B-5) с добавкой металла.



5.2. Микроструктура образцов, спеченных в среде азота

На **рис. 7** показана микроструктура образца B0, спеченного в среде азота, подобная структуре, полученной на воздухе, за исключением небольшого количества твердого раствора CrN и Cr_2O_3 в предшествующей структуре. Твердый раствор $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ не был обнаружен в образцах (B1-B5) с добавкой металла, спеченных в среде азота. Кроме того, энергодисперсионным рентгеновским анализом были исследованы корунд и фаза CrN , β – сиалон и твердый раствор. Чем больше добавка Al, тем образуется большее количество β – сиалона и твердого раствора $(\text{AlN}, \text{Si}_3\text{N}_4, \text{Cr}_2\text{O}_3)$ в виде игл или столбиков. AlN был обнаружен только в образце B5.

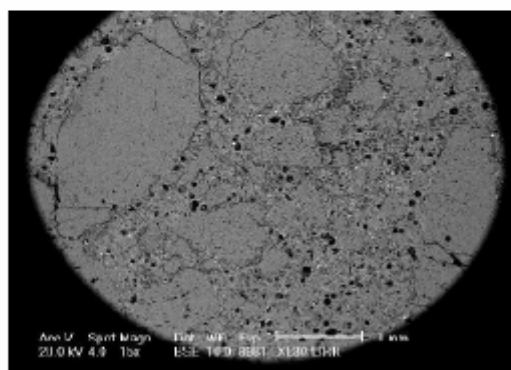
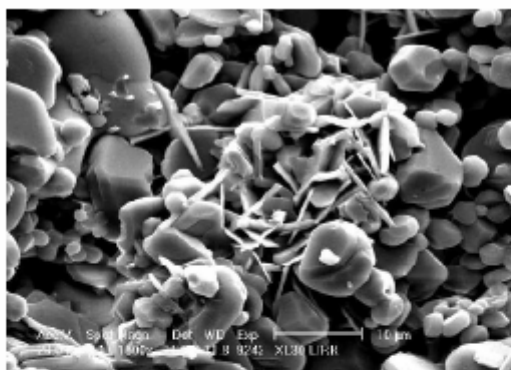
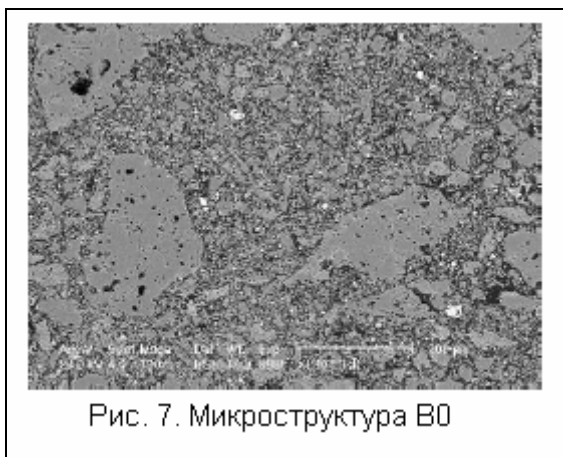


Рис. 8. Микроструктура B3

ОБСУЖДЕНИЕ

Вследствие отмеченных различий и неоднородности структуры по краям и в центральной части образцов с добавкой металла, спеченных на воздухе, кажущаяся плотность стремится к снижению, пределы прочности при изгибе при комнатной и повышенных температурах падают и термостойкость также уменьшается. Кроме того, затруднено ослабление напряжения из-за образо-

вания плотной поверхности образцов, что является еще одной причиной низкой термостойкости.

Из результатов, упомянутых выше, можно заключить, что в процессе спекания в среде азота на первом этапе происходит образование AlN и Si_3N_4 , сопровождающееся расширением, что объясняет снижение кажущейся плотности и предела прочности при изгибе при комнатной температуре. Затем на следующем этапе появляются β – сиалон и твердый раствор (AlN , Si_3N_4 , Cr_2O_3), что способствует повышению высокотемпературного предела прочности при изгибе. Вследствие значительной разницы между коэффициентами расширения β – сиалона и корунда вокруг корунда можно наблюдать микротрещины в процессе охлаждения, что обеспечивает снижение напряжения. При этом, с одной стороны, повышается термостойкость, а с другой стороны, наблюдается отрицательное влияние на плотность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При спекании на воздухе добавки металлических Al и Si в материал на основе корунда отрицательно влияют на кажущуюся плотность, предел прочности при изгибе и термостойкость вследствие неоднородности структуры на краях и в центральной части материала. В свете полученных результатов будет предпринято последующее исследование влияния металла с более высокой температурой плавления и отличной устойчивостью к окислению на свойства продувочных пробок на основе корунда.
2. При спекании в среде азота добавленные Al и Si реагируют с N_2 , образуя вначале AlN и Si_3N_4 и затем твердый раствор либо с Al_2O_3 , либо с Cr_2O_3 , что оказывает положительное влияние на высокотемпературный предел прочности при изгибе и термостойкость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ¹.Zhang Baoxin, Dong Xiaojun, "Influence of refining condition on the application of slit purging plug," Refractories, 01, 65-68 (2000) ;
- ². Xuu Wendong., Sun Jialin., Hong Yanruo, Zhong Xiangchong, "The study of corundum- Si_3N_4 purging plug by process of transition plastic phase moulding," Refractories, 04,1-5(2003)