

УДК 536.532:669.130

СИЛИЦИРОВАННЫЙ ГРАФИТ — МАТЕРИАЛ ЗАЩИТНОЙ АРМАТУРЫ ТЕРМОПАРЫ ПОГРУЖЕНИЯ

С. М. Дукарский, М. И. Родченков, А. С. Тарабанов

Применение защитной арматуры из силицированного графита для термопары погружения обеспечивает надежный контроль температуры чугуна и шлака на выпусках из доменных печей с погрешностью, не превышающей ± 15 град. Излагается механизм постепенного разрушения защитного наконечника из силицированного графита в среде чугуна и шлака и объясняется причина его высокой стойкости. Предложен оптимальный состав силицированного графита как материала защитной арматуры термопар погружения.

В 1964 г. Центральная лаборатория автоматики (ЦЛА) разработала установку для измерения температуры жидкого чугуна и шлака, представляющую собой механизированную термопару погружения [1—3]. В этой установке для защиты рабочего конца термопары использована защитная арматура из силицированного графита (рис. 1), разработанная ЦЛА совместно с лабораторией жароупорных материалов Института горючих ископаемых*.

Применение тонкостенных защитных наконечников из силицированного графита позволило обеспечить продолжительный срок службы термопары и достаточную точность при измерениях температуры чугуна и шлака.

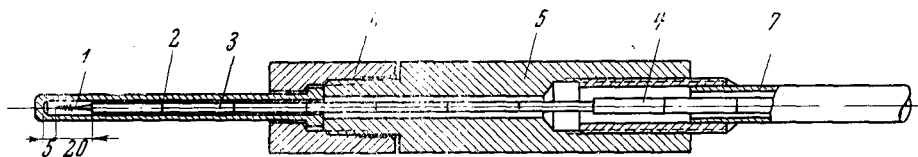


Рис. 1. Рабочий конец термопары погружения:

1 — термоэлектроды; 2 — защитный наконечник; 3, 4 — двухканальные керамические трубки; 5 — блок; 6 — соединительная гайка; 7 — стальной чехол термопары

Силицированные наконечники получают путем пропитки жидким кремнием заготовок из пористого графита, легко поддающегося механической обработке. При этом на поверхности пор графита образуется карбид кремния, а оставшийся объем пор заполняется кремнием. Карбид кремния, входящий в состав силицированного графита, придает материалу защитной арматуры высокую коррозионную и эрозионную стойкость, а также повышенную механическую прочность. Высокая стойкость к теплосменам обеспечивается графитом.

Полнота силицирования материала пропитки («привеса»), рассчитываемая по формуле

$$\Pi = (P_K - P_H)P_H^{-1} \cdot 100\%, \quad (1)$$

* Ныне — лаборатория углеграфитовых материалов Института высоких температур АН СССР.

где Π — степень пропитки, P_k — вес наконечника после силицирования, P_n — вес наконечника до силицирования.

Испытания защитных наконечников из силицированного графита проводились в 1960—66 гг. на заводах «Запорожсталь», «Азовсталь», Череповецком металлургическом заводе и Кузнецком металлургическом комбинате. Испытаниям подвергались наконечники, изготовленные из различных марок графита: ПГ-50, ПРОГ-2400 и ГМЗ [4] и силицированные по различным технологическим схемам.

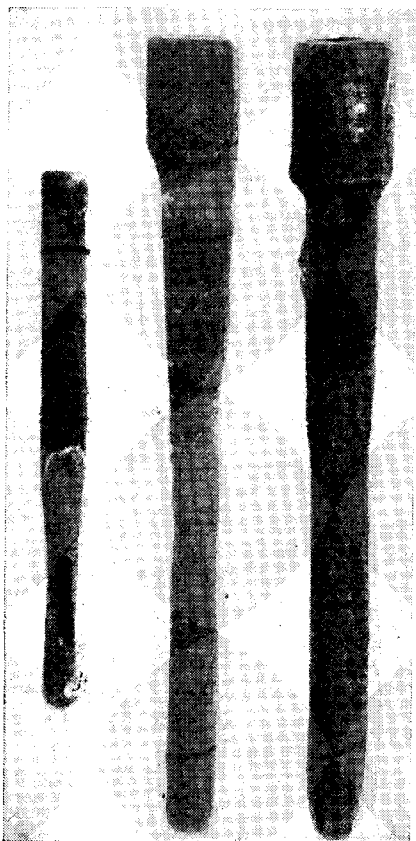


Рис. 2. Образцы защитных наконечников из силицированного графита после испытаний

погружениях. Кроме того, износ по высоте наконечника неравномерный. Наибольший износ претерпевает участок поверхности наконечника на границе воздух — чугун (или воздух — шлак).

Износ наконечника вызывается химическим взаимодействием материала наконечника с чугуном или шлаком, плавлением и растворением отдельных его компонентов, абразивным действием чугуна (шлака), которое усиливается с возрастанием скорости потока, выгоранием графита на воздухе и образованием микротрещин в теле наконечника при тепловом ударе, возникающем при его погружении в чугун или шлак. Степень воздействия отдельных факторов на износ погружаемой и пограничной частей наконечника зависит от конкретных условий работы термопары. Например, при повторно-кратковременных измерениях наконечник чаще находится на воздухе в разогретом состоянии, чем при длительных измерениях; поэтому при одном и том же полезном времени использования он больше подвергается окислению. Время остывания наконечника на воздухе от температуры чугуна или шлака до температуры 500°C , когда прекращается интен-

Испытания защитных наконечников на стойкость проводились в среде жидкого чугуна и шлака, выпускаемых из доменных печей, при повторно кратковременных и длительных погружениях. Стойкость определялась по скорости износа наконечников в мм/мин , рассчитанной как отношение изменения толщины стенки наконечника ко времени пребывания его в среде чугуна или шлака. Были испытаны наконечники диаметром $11/6$, $14/6$, $17/6$ и $20/10$ мм (в числителе указан наружный, а в знаменателе — внутренний диаметр).

В таблице приведены результаты испытания наконечников из силицированного графита в доменном чугуне и шлаке различных заводов.

На рис. 2 показаны образцы наконечников после испытания.

Испытания показали, что скорость износа наконечников зависит от рабочих условий. В среднем стойкость наконечника в чугуне на 20—30% ниже, чем в шлаке.

Скорость износа наконечника в потоке чугуна или шлака в полтора-два раза больше, чем в ванне, образуемой в желобе перед перебивной лопатой.

Скорость износа при повторно-кратковременных погружениях на 20—50% выше, чем при длительных

сивное окисление графита, составляет ~1,5 мин., т. е. почти столько, сколько составляет время измерения в повторно-кратковременном режиме.

Пограничная область поверхности наконечника изнашивается сильнее остальной погружаемой части, так как во время измерения она подвергается окислению и повышенному абразивному действию твердых частиц, плавающих на поверхности.

С увеличением степени силицирования до привеса 50—80% стойкость наконечника увеличивается. Графит марки ПГ-50 лучше поддается сили-

Марка графита	Толщина стенки наконечника, мм	Степень пропитки, %	Время одного погружения, мин.	Скорость износа, мм/мин	Среда	Место испытания
ПРОГ-2400-С	4	58—61	12,5	0,010	Поток шлака	Кузнецкий меткомбинат
	4	43	2,0	0,013		
	5	40—41	2,0	0,016		
ГМЗ-С	4	39	2,0	0,030	Спокойный чугун	Череповецкий метзавод
	4	43,5	2,0	0,019		
	4	47,0	2,0	0,019		
	4	63,5	2,0	0,014		
	4	65,5	2,0	0,012		
	4	61—69	2,0	0,016±0,018		
ПРОГ-2400-С	6	60	26	0,019	Спокойный шлак	«Запорож-сталь»
	6	60	3,3	0,030		
	2,5	60	35	0,024	Спокойный чугун	
	4	60—70	2	0,067	Спокойный чугун	
ГМЗ-С	4	60—70	2	0,100	Поток чугуна	«Азовсталь»
	4	60—70	2	0,060		
	4	60—70	2	0,160		
	4	60—70	2	0,130		
	4	60—70	2	0,060		
	4	60—70	2	0,040		

Примечание. После силицирования марки графита обозначается ПГ-50-С, ПРОГ 2400-С, ГМЗ-С.

цированию, чем графит марок ПРОГ-2400 и ГМЗ. Так, наконечник из графита марки ПГ-50 имел стойкость на 70% выше, чем наконечник из графита марки ГМЗ, силицированный одновременно с первым наконечником. Скорость износа наконечников в чугуне была соответственно 0,015 и 0,025 мм/мин.

Но наконечники, имеющие одинаковый привес после силицирования, обладают неодинаковой стойкостью в чугуне и шлаке (см. таблицу). На скорость износа влияют соотношение компонентов (карбида кремния, графита и кремния) и равномерность силицирования по объему.

Содержание карбида кремния в силицированном графите определяется приближенной формулой

$$SiC = 1,43 [P(100 + P)^{-1} \cdot 100\% - Si], \quad (2)$$

где SiC — содержание карбида кремния, %; Si — содержание кремния, %.

Из формулы (2) видно, что при одинаковом привесе наконечники могут содержать карбид кремния и кремний в различных соотношениях.

Исследование микроструктуры материала защитного наконечника из силицированного графита после испытаний показывает, что разрушение наконечника идет в основном за счет окисления графита и выплавления кремния.

На рис. 3, *a* показана микроструктура силицированного графита до испытаний. Участки черного цвета представляют собой графит, серые участки — карбид кремния, белые участки — кремний.

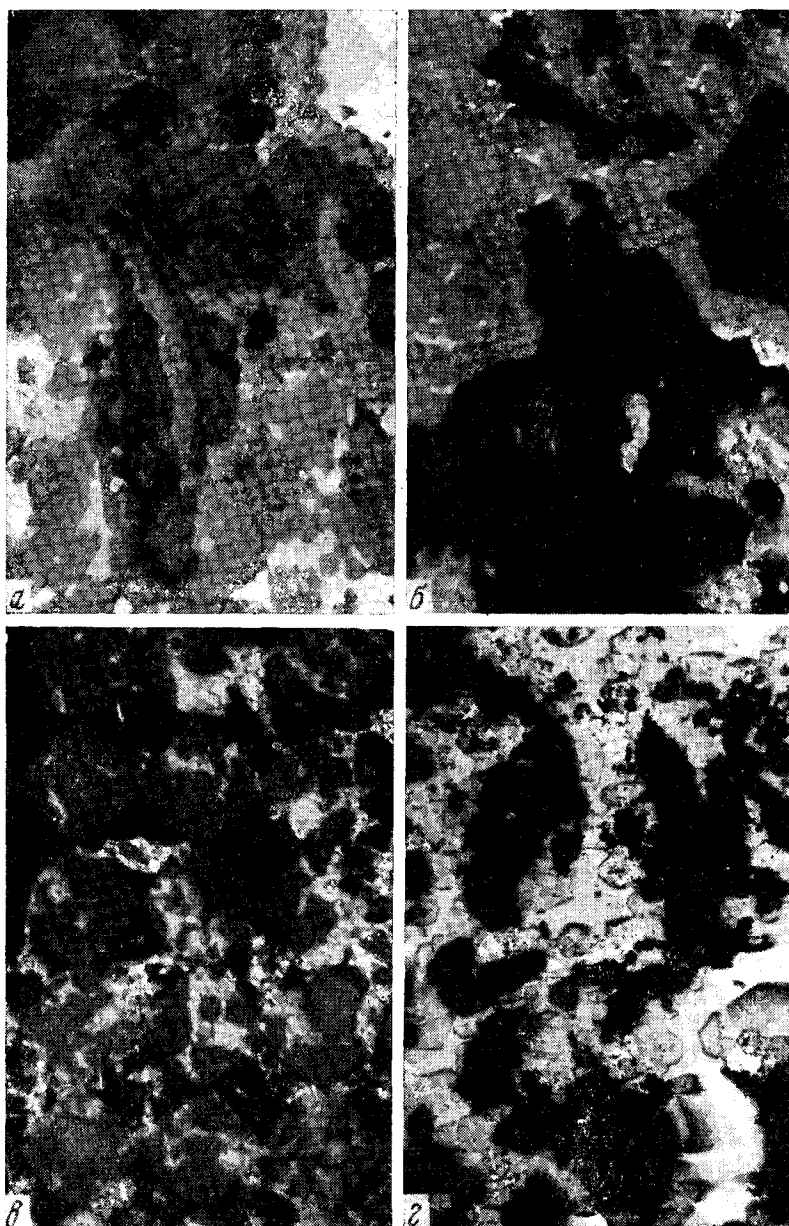


Рис. 3. Микроструктура наконечника из силицированного графита.
200 ×

a — до испытаний; *b* — в зоне контакта с жидким шлаком; *c* — на границе воздух — чугун (воздух — шлак); *d* — в зоне контакта с воздухом (над чугуном или шлаком)

На рис. 3, *b*, приведена микроструктура силицированного графита в месте контакта со шлаком. На этом рисунке видны поры, которые образовались в результате выгорания графита и вымывания кремния, а затем заполнились шлаком (темные пятна). Шлак затрудняет дальнейшее окис-

ление материала, поэтому наконечники в зоне контакта со шлаком имеют более высокую стойкость, чем в переходной зоне воздух — шлак, где графит и кремний беспрепятственно окисляются.

В результате интенсивного выгорания графита и выплавки кремния в переходной зоне воздух — шлак, где температура близка к температуре шлака, в материале защитного наконечника остается только каркас из карбида кремния (см. рис. 3, в).

На рис. 3, г, показана микроструктура выступающей из чугуна или шлака части наконечника, где температура не поднималась выше 1300°C . На этой зоне наблюдаются поры, образовавшиеся при выгорании графита, однако кремний и карбид кремния сохранились.

Большой износ наконечников в чугуне, чем в шлаке, объясняется тем, что карбид кремния частично растворяется в чугуне. На рис. 4 показана микроструктура застывшего чугуна в зоне контакта его с наконечником. Видны нитевидные кристаллы карбида кремния в чугуне.



Рис. 4. Микроструктура чугуна в зоне контакта его с силицированным графитом. $200\times$

Испытания защитных наконечников с привесом более 100% на стойкость в чугуне показали, что очень большое содержание карбида кремния снижает термостойкость наконечника. Такой наконечник выдерживал в чугуне всего около 10 кратковременных погружений. При этом поверхность наконечника сначала растрескивалась, а затем он рассыпался.

Приведенные сведения позволяют установить следующий оптимальный химический состав защитного наконечника из силицированного графита для измерения температуры чугуна и шлака: 40—65% SiC, 1,5—5% Si, не более 10% примесей, остальное — графит. Химический анализ силицированных наконечников позволяет лучше оценить качество силицирования, чем определение привеса. Равномерность силицирования по объему выявляется при рентгеновском просвечивании наконечника.

Наконечник из силицированного графита указанного выше состава диаметром $14/6$ мм после 20 погружений в шлак с суммарным временем 4 час. 11 мин. имел износ стенки 2,5 мм. Такой же наконечник после 114 кратковременных двухминутных погружений с суммарным временем пребывания в шлаке 3 час. 48 мин. имел износ стенки 3 мм. Наконечник диаметром $20/10$ мм после 17 погружений в кипящий шлак при температуре $\sim 1600^{\circ}\text{C}$ с суммарным временем пребывания 4 час. 15 мин. имел износ стенки 1,5 мм.

Как видно из рис. 1, горячий спай термопары при измерении температуры подвергается отжигу в воздушной атмосфере. При этом стойкость термоэлектродов оказывается ниже стойкости защитного наконечника. Исследование термопар из различных тугоплавких сплавов (вольфрам — молибден + 0,5% алюминия (ЦНИИЧМ-1) [5], вольфрам + 5% рения — вольфрам + 20% рения, вольфрам + 10% рения — вольфрам + 20% рения [6] и молибден + 20% рения — молибден + 50% рения [7]) показало, что все эти термопары при отжиге на воздухе при 1400 — 1500°C становятся хрупкими уже после 10—20 мин. отжига и постепенно окисляются. В исследованных условиях работы термопары погружения, при наличии инерционных сил и вибраций, стойкость термопар из вольфрамрениевых спла-

вов и ЦНИИЧМ-1 составляет в среднем 50—70 кратковременных двухминутных измерений или около 2,5 час. длительных измерений. В этих условиях предпочтительней применять термомпару ЦНИИЧМ-1, не требующую компенсационных проводов.

Применение термомпар из платинородиевых сплавов нежелательно ввиду неизбежного расхода драгоценного металла. Кроме того, градуировки этих термомпар в контакте с графитом и кремнием нестабильны.

Проверка стабильности градуировки термомпары ЦНИИЧМ-1 с защитным наконечником из силицированного графита производилась путем периодического сравнения показаний рабочей термомпары с показаниями идентичной контрольной термомпары. Сравнение их показаний после 28-го, 29-го, 30-го, 50-го и 71-го погружений рабочей термомпары в разных случаях дало максимальное расхождение $\pm 7,5$ и ± 10 град.

С учетом остальных погрешностей измерения установка позволяет производить измерение температуры чугуна и шлака с ошибкой ± 15 град при доверительной вероятности 0,95. Постоянная термической инерции термомпары с защитным наконечником из силицированного графита диаметром $1^4/8$ мм оставляет 8—10 сек. в чугуне, 12—15 сек. в шлаке. Необходимая глубина погружения наконечника указанных размеров, обеспечивающая измерение с погрешностью ± 15 град, должна быть не менее 50 мм.

В настоящее время защитная арматура из силицированного графита для термомпар погружения серийно изготавливается по технологии Института высоких температур АН СССР и применяется на 100 действующих установках для измерения температуры чугуна и шлака. Защитная арматура из силицированного графита может быть применена в чугунолитейной, химической, шлакоперерабатывающей, стекольной промышленности и цветной металлургии.

Центральная лаборатория
автоматики

Поступила в редакцию
28 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Родченков. Бюл. ЦНИИЧМ, № 15, 2, 1962.
2. С. М. Дукарский, В. М. Зуев, М. И. Родченков. Бюл. ЦНИИЧМ, № 18, 31, 1965.
3. В. М. Гиттер, С. К. Данишевский, С. М. Дукарский, М. И. Родченков. Измерит. техника, № 12, 31, 1966.
4. М. М. Ангелевич. Углеродистые электроды и графитизированные изделия, Металлургиядат, 1961.
5. Н. И. Сведе-Швец, О. З. Бузинский, Н. Н. Моргунова. Вольфрам-молибденовая термомпара ЦНИИЧМ-1, ТЭИ АН СССР, М., 1956.
6. С. К. Данишевский, С. И. Ипатова, Е. И. Павлова, Н. И. Смирнова. Заводск. лаборатория, № 9, 1139, 1963.
7. С. К. Данишевский, С. И. Ипатова, П. П. Олейников, Л. Д. Олейникова, Е. И. Павлова, Н. И. Смирнова, Л. И. Трахтенберг. Измерит. техника, № 4, 50, 1966.