

Д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**¹, к. т. н. **К. Г. Земляной**¹ (✉), **К. В. Миронов**²,
А. А. Форшев², **Ф. П. Николаев**², **Д. В. Сушников**²

¹ ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
Екатеринбург, Россия

² АО ЕВРАЗ НТМК, г. Нижний Тагил, Россия

УДК 666.76:669.162.212.017]:620.186.1

МИНЕРАЛОГИЯ И МИКРОСТРУКТУРА РАЗНОВИДНОСТЕЙ ГАРНИСАЖА В ДОМЕННОЙ ПЕЧИ № 6 АО ЕВРАЗ НТМК

Приведены результаты комплексного исследования вещественного состава и микроструктуры 20 образцов гарнисажа, отобранных после выдувки доменной печи № 6 АО ЕВРАЗ НТМК. В образцах гарнисажа диагностировано более 30 минералов и металлических фаз разных химических классов. В отличие от гарнисажа доменных печей других металлургических комбинатов (НЛМК, ЗСМК) гарнисаж доменных печей НТМК имеет аномально высокое содержание соединений титана, цинка, ванадия, а также тяжелых цветных металлов и серы. На основании детального петрографического анализа выявлено 5 структурно-генетических типов (разновидностей по составу и происхождению) гарнисажа. В разновидностях гарнисажа в большом количестве содержится греналь, в составе которой преобладают тугоплавкие соединения карбонитридов титана и ванадия с общей формулой $(\text{Ti}, \text{V})(\text{C}, \text{N})$.

Ключевые слова: гарнисаж, доменная печь ЕВРАЗ НТМК, структурно-генетический анализ, греналь, карбонитрид титана и ванадия (КНТВ), графит, цементит, цинкит, шлаковые силикаты.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Доменная печь № 6 ЕВРАЗ НТМК полезным объемом 2200 м³ (диаметр горна 9700 мм, 2 чугунные летки, 22 воздушные фурмы) была задута после реконструкции в 2004 г. и выдута для последующего ремонта в 2018 г. За этот период было выплавлено 27950 тыс. т переплавленного ванадийсодержащего чугуна. Средний химический состав чугуна, мас. %: Fe 94,1, Ti 0,14, V 0,496, Mn 0,38, C 4,6, Si 0,08, S 0,024, P 0,05.

После выдувки печи и ее охлаждения воздухом и водой футеровку и гарнисаж обрушали при помощи машины для ломки футеровки с гидромолотом и удаляли из печи. При этом отбирали пробы из горна, фурменной зоны и заплечиков. Всего на исследование было представлено 17 образцов гарнисажа (13 шт.) и футеровки (4 шт.) преимущественно из горна, а также частично из горизонта заплечиков и распара. Проба «козлового» чугуна (Г13) отобрана из лещади. Точки отбора проб гарнисажа по высоте доменной печи № 6 показаны на рис. 1. Ниже приведены более подробные сведения о точках отбора проб, номера исследованных образцов гарнисажа от Г1 до Г13.



К. Г. Земляной

E-mail: kir77766617@yandex.ru

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА И МИКРОСТРУКТУРЫ

При выполнении работы использованы 5 главных методов фундаментального исследования состава и микроструктуры неорганических материалов: минералого-петрографический, химический, рентгенофазовый (РФА), дифференциальный термический и микрорентгено-спектральный.

Комплексный минералого-петрографический метод анализа выполняли с использованием металлографического микроскопа Olympus (Япония, 1000-кратное увеличение) в отраженном свете. Для изготовления аншлифов использовали алмазные микропорошки и безводные жидкости (для предотвращения гидратации ряда соединений). Химическое травление для диагностики стекла (шлаковой стеклофазы) и карбидов выполняли неорганическими кислотами (HF, HCl, H₂SO₄).

Химический состав исследуемых материалов определяли на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре ARL QUANT'X (Thermo Scientific, США) с применением программы UniQUANT (Rh K_α-излучение, мощность трубки 50 Вт, диапазон напряжения 4–50 кВ с шагом 1 кВ, диапазон тока 0–1,98 мА с шагом 0,02 мА, детектор Si (Li), энергетическое разрешение 150 эВ).

Изменения фазового состава массы при нагревании, а также температуру плавления

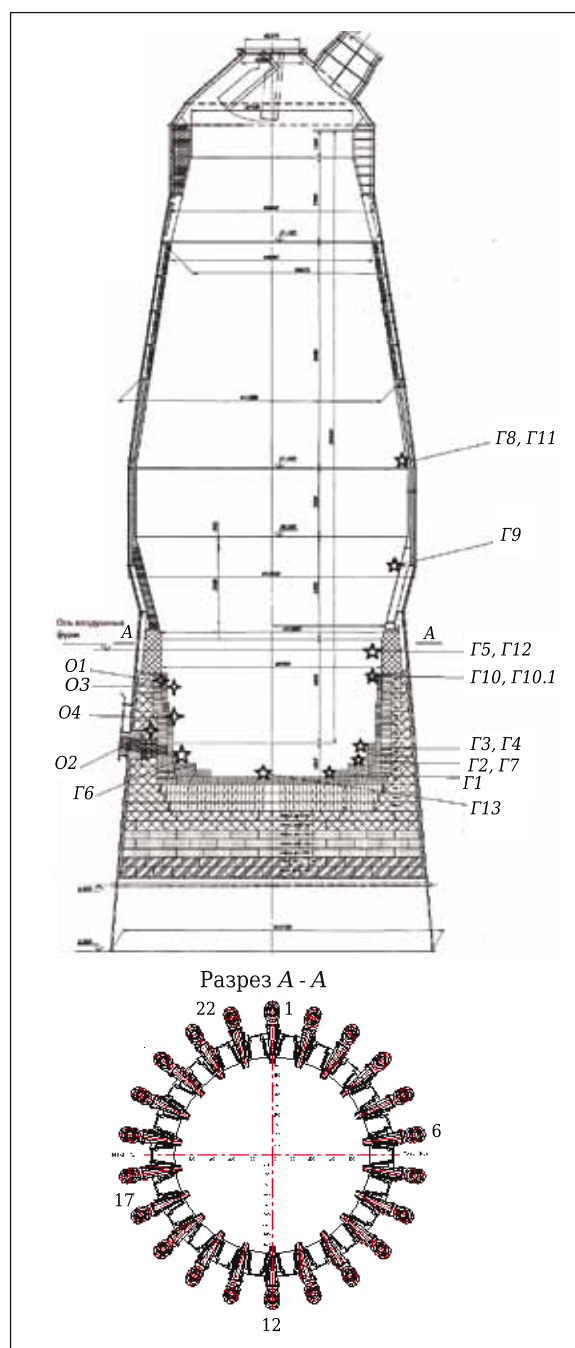


Рис. 1. Схема отбора проб гарнисажа и огнеупоров по высоте доменной печи № 6. Зоны отбора образцов гарнисажа: Г1 — образец с отметки +7.500, район воздушной фурмы № 4; Г2 — образцы с отметки +8.000, район воздушной фурмы № 7; Г3 — образец (чугунная пластина между блоками) с отметки +9.100, район чугунной летки № 2; Г4 — образец с отметки +9.100, район чугунной летки № 2; Г5 — образец из района воздушной фурмы № 5; Г6 — образец из района чугунной летки № 1; Г7 — образец с отметки +5.500; Г8 — образец из зоны распара, район трещины корпуса; Г9 — образец из фурменной зоны, зона с отключенным холодильником; Г10 — образец с отметки +9.550, район чугунной летки № 2; Г11 — образец из зоны распара, нормальное охлаждение; Г12 — образец из фурменной зоны, нормальное охлаждение; Г13 — образец («козловой» чугун)

определяли термогравиметрическим методом на дифференциальном сканирующем дериватографе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch Gerätebau GmbH, Германия) с использованием программного пакета Proteus Analysis 5.2 по методике DIN 51004:1994 Determination of melting temperatures of crystalline materials using differential thermal analysis (Определение температур плавления кристаллических материалов, используя дифференциальный термический анализ). Погрешность метода при определении температуры плавления $\pm 3\%$.

Фазовый состав определяли методом РФА на дифрактометре с вращающимся анодом MiniFlex 600 (Cu K_α -излучение, $\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$, интервал съемки $3,00\text{--}60,00^\circ$, шаг сканирования $0,02^\circ$) компании Rigaku – Carl Zeiss (Япония) с программами управления и сбора данных MiniFlex Guidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JSPDS, полуколичественную оценку содержания фаз — с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio) по методу Чанга (Chung) [1].

Кажущуюся плотность, открытую пористость и водопоглощение (по керосину) определяли по ГОСТ 2409–2014 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения». Петрографические исследования и исследование химического состава отдельных элементов структуры проводили на растровом электронном микроскопе JSM 6390LA (Jeol, Япония) с вольфрамовым катодом и системой регистрации характеристического рентгеновского излучения. Условия съемки: 20 кВ, SEI, BES, рабочее состояние 11 мм.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРОБ ГАРНИСАЖА

Химический состав кусковых образцов приведен в табл. 1. Видны широкие пределы содержания главных компонентов (веществ), представленных в виде оксидов, весьма сложной многокомпонентной системы $\text{Fe-C-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO-V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. Содержание отдельных элементов определено инструментально, содержание фаз (металлов, углерода, оксидов, карбидов) рассчитано инженерной точностью на основании данных химического, рентгенофазового, дифференциально-термического методов анализа. Следует отметить большое количество примесных элементов, попадающих в систему с железорудным сырьем, коксом, флюсами (табл. 2, 3).

Оксид алюминия в исследуемых пробах имеет широкий интервал концентраций (0–55 мас. %) при среднем содержании в доменном шлаке ЕВ-РАЗ НТМК около 14 мас. %. Это указывает на присутствие в образцах продуктов растворения

Таблица 1. Химический состав образцов

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в образце													
	Г1	Г2	Г3	Г4	Г5	Г6	Г7	Г8	Г9	Г10	Г10.1	Г11	Г12	Г13
Fe	21,11	4,48	88,8	31,75	30,2	23,71	32,97	50,48	18,83	12,66	11,66	81,19	75,68	29,02
Si	34,14	10,09	3,01	9,76	6,23	20,21	6,69	10,09	15,87	16,82	7,31	2,07	2,66	6,04
Ti	3,55	0,53	2,84	17,17	42,92	16,09	41,82	5,34	3,04	14,09	3,1	1,47	1,6	48,72
Zn	0,27	66,2	0,539	0,929	2,66	2,11	0,15	1,77	6,36	2,87	61,41	2,03	8,19	0,92
Ca	1,82	0,357	1,02	18,49	8,42	8,38	7,88	20,25	5,47	26,41	9,2	2,65	4,95	7,4
Mg	1,14	–	1,12	6,14	2,66	3,7	3,81	6,47	0,55	4,83	3,09	1,21	2,43	3,78
Mn	0,80	0,03	0,52	0,78	0,34	0,56	0,43	1,56	0,05	1,14	0,55	0,41	0,44	0,21
K + Na	0,61	0,14	0,53	0,51	0,16	4,33	0,11	1,45	0,33	1,2	0,65	0,16	0,05	0,12
V	0,24	0,048	0,59	9,19	4,38	1,02	4,16	0,93	0,12	4,04	0,77	0,30	0,39	2,49
Al	35,17	16,33	–	–	–	17,76	–	–	47,49	13,31	–	–	–	–
S	0,12	0,47	0,84	1,28	1,09	0,26	1,46	–	–	0,35	1,03	1,04	0,55	0,82
Co	0,18	0,05	–	0,33	0,31	0,20	0,3	0,47	0,17	0,11	–	0,68	0,7	0,28
Cu	–	–	–	0,005	0,18	0,016	0,015	0,013	0,66	–	0,056	1,06	0,007	–
Pb	–	0,93	–	–	–	–	–	0,17	0,19	–	0,075	4,45	1,89	0,015
Cr	–	–	–	–	–	0,048	–	0,208	0,134	–	0,044	0,065	–	–
Ba	0,054	0,016	–	0,066	0,021	0,029	0,013	0,047	0,051	0,10	0,05	–	–	0,023
PЗЭ	0,17	0,04	0,008	3,57	0,028	1,14	2,41	0,69	0,27	0,95	0,10	0,55	0,18	0,031
Mo + W	0,019	–	–	–	–	0,035	–	–	–	–	0,84	–	0,145	–
Ni	0,01	–	0,02	–	–	0,01	–	–	–	–	–	0,01	–	–
Zr	0,49	0,088	–	0,03	0,018	0,08	–	0,016	0,39	0,082	0,025	–	0,005	0,01
Cl + I + Br	0,088	–	–	–	0,154	–	0,125	–	–	–	–	0,333	–	0,075
Bi	–	–	–	–	0,048	0,014	0,04	–	–	–	–	–	–	0,04
P	–	–	–	–	–	0,296	–	–	–	–	–	–	–	–
Fe _{мет}	1	–	47	–	3	10	–	25	–	2	–	2	8	–
C _{своб}	–	13	–	–	13	20	22	–	–	13	46	–	–	13
Карбиды:														
SiC	–	5	–	–	–	24	10	9	2	18	–	3	–	–
Fe ₃ C	9	5	42	11	17	1	1	8	16	–	–	54	50	–
TiVC	2	1	3	20	24	10	38	6	3	11	–	3	2	46
Оксиды:														
SiO ₂	30	1	2	20	9	2	–	–	10	–	7	–	4	8
Al ₂ O ₃	41	20	–	–	–	20	–	–	55	17	–	–	–	–
FeO	13	1	1	17	20	2	18	20	10	10	6	25	17	18
CaO	1	0,4	1	18	7	6	5	20	3	20	5	2	5	7
MgO	1	–	1	9	2	1,5	2	8	0,5	5	2	2	3	4
ZnO	0,1	51	0,4	0,5	1,5	1,5	0,1	1,5	3	1,5	30	2	7	0,6

Таблица 2. Химический состав магнетитовых руд Качканарского, Гороблагодатского и Высокогорского месторождений (Свердловская обл.)

Рудный материал	Содержание в рудном материале, мас. %													Источник информации
	Fe	TiO ₂	V ₂ O ₅	S	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Co	Cu	Zn	
Качканарское (Гусевогорское) месторождение														
Исходная руда	16,0	1,3	0,15	0,03	0,02	39,0	10,1	14,1	8,9		Нет данных			[2]
Концентрат I	60,8	2,64	0,55	0,03	0,009	5,0	2,62	1,9	2,8		»	»		[2]
Концентрат II	62,1	2,4	0,58	0,03	0,007	3,6	2,44	1,06	2,06		»	»		[2]
Гороблагодатское месторождение														
Исходная руда	35,5	0,60	0,05	0,68	0,05	18,9	8,29	11,5	1,91	0,95	0,02	0,13	0,08	[3, 4]
Высокогорское месторождение														
Исходная руда	42,6	1,26	0,15	0,02	0,02	39,79	6,74	15,79	12,01	0,14	0,03	1,20	0,15	[3–5]

алюмосиликатной или корундосодержащей футеровки. Количественным индикатором шлаковой составляющей в исследуемых образцах является содержание CaO, которое варьируется от 1,04 до 21,7 мас. %. Во всех образцах присутствует железо: и в металлической (восстановленной) форме — Fe, и в карбидной — Fe₃C, и в оксидной — FeO, Fe₂O₃, FeSiO₃, и в других формах. Пересчет его содержания в высшую оксидную форму Fe₂O₃ показывает пределы содержания от 0,14 до 79,7 мас. %. Присутствие в образцах MgO связано с количеством шлако-

вого компонента. Во многих образцах имеются в значительном количестве оксиды цветных металлов CuO, PbO, ZnO, особенно ZnO (от 0,13 до 53,2 мас. %), что подтверждает концепцию о накоплении элементов с низкой температурой кипения в доменном процессе.

Основным железорудным сырьем для производства чугуна на ЕВРАЗ НТМК является ванадийсодержащий титаномагнетитовый концентрат, поставляемый в виде агломерата и окатышей с Качканарского ГОКа. Титаномагнетит Качканарского месторождения (Гусево-

Таблица 3. Химический состав шихтовых материалов доменной плавки, мас. %

Продукт*	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	MgO	S	Zn	TiO ₂	Mn	CaO	SiO ₂	P	Al ₂ O ₃	Cr	Основность	Na ₂ O	K ₂ O	Pb
Агломерат КГОКа	54,1	9,4	66,9	0,527	2,57	0,017	0,012	2,51	0,17	11,0	4,7	0,006	2,58	0,057	2,33	-	-	-
Окатыши КГОКа	61,1	3,2	83,9	0,588	2,53	0,004	0,013	2,75	0,17	1,2	3,8	0,006	2,53	0,52	0,31	-	-	-
Железофлюс ВГОКа	51,9	10,4	62,6	0,659	3,35	0,043	0,088	1,79	0,45	12,8	5,5	0,036	2,58	0,111	2,32	-	-	-
Доменный при-сад стальной	60,2	18,4	-	0,772	5,51	0,066	0,035	0,84	1,83	11,7	7,3	0,153	2,24	0,23	1,59	0,1	0,08	0,003
габаритный																		
Металлический продукт УПОШа	72,5	12,3	-	0,385	2,91	0,148	-	2,10	0,61	8,0	6,7	0,055	2,83	-	1,19	-	-	-
Металлодобавка УПОШа	88,8	1,6	-	0,66	0,84	0,046	-	0,25	0,33	2,5	2,2	0,05	0,87	-	1,14	-	-	-
Металлоотсев УПВШа (смесь)	83,0	-	-	6,204	0,40	-	-	2,25	2,60	0,5	3,3	0,011	-	-	0,16	-	-	-
Металлопродукт сухой (г. Сухой Лог)	88,3	-	-	4,10	0,23	-	-	1,39	1,73	0,3	2,1	0,013	-	-	0,15	-	-	-

* КГОК — Качканарский ГОК; ВГОК — Высокогорский ГОК; УПОШ — участок подготовки отвалных шлаков; УПВШ — участок помола ванадийсодержащих шлаков.

горская залежь) представляет собой полиминеральную смесь, состоящую из ванадиевого магнетита $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+}, \text{V}^{3+})_2\text{O}_4$, ильменита $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ и ульвошпинели $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2^{3+}\text{O}_4$.

Титаномagnetитовый концентрат КГОКа содержит, мас. %: $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 60–62 TiO_2 2,4–2,6, V_2O_5 0,5–0,6, SiO_2 3,5–5,2, Al_2O_3 2,4–2,6, CaO 1,0–2,0, MgO 2,0–3,0 и практически не содержит цветных, в том числе тяжелых металлов. Главным источником цветных металлов в образцах, по видимому, являются концентраты других железорудных месторождений (скарновые руды Урала), особенно Тагило-Кушвинской группы: Высокогорского, Гороблагодатского и др. Разнообразное железорудное сырье обуславливает широкий спектр химических элементов и их концентраций во всех продуктах доменной плавки в условиях ЕВРАЗ НТМК; TiO_2 в гарнисаже присутствует во всех образцах в количестве от 1,8 до 55,5 мас. %, а V_2O_5 от 1,0 до 10,0 мас. %.

Уникальная особенность вещественного состава шихтовых материалов, используемых при плавке чугуна, в условиях ЕВРАЗ НТМК заключается в высоком содержании тугоплавких и трудно восстанавливаемых соединений титана и ванадия (см. табл. 1). Физико-химические свойства TiO_2 определяют его поведение в высокотемпературных зонах доменной печи (горн, район воздушных фурм) и селективное накопление в чугуне, шлаке и гарнисаже (гренали) [6–8]. Содержание титана колеблется в широких пределах (от 0,53 до 48,72 мас. %), что соизмеримо с концентрацией железа.

В шлакообразовании и формировании гарнисажа активное участие принимают помимо соединений титана и железа оксиды силикатной группы: CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 . Источниками этих оксидов являются не только железная руда и флюсующие компоненты (известняк, бентонит в окатышах, силикаты в агломерате и др.), но и зола кокса. По данным [9], кокс производства ЕВРАЗ НТМК содержит 14,2 мас. % золы, которая включает, мас. %: SiO_2 48,1, Al_2O_3 20,4, $(\text{CaO} + \text{MgO})$ 6,2, Fe_2O_3 20,2, P_2O_5 0,69.

МИНЕРАЛЬНЫЙ (ФАЗОВЫЙ) СОСТАВ ГАРНИСАЖА

В образцах гарнисажа диагностировано более 30 минералов / неорганических соединений разных химических классов: простые элементы ($\alpha\text{-Fe}$, Zn , C , Si), карбиды (Fe_3C , $\alpha\text{-SiC}$, $\beta\text{-SiC}$, TiC , VC , CaC_2), нитриды (TiN , Si_3N_4), простые оксиды (Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , TiO , Ti_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , SiO_2 , PbO_2), сложные оксиды (алюминаты, титанаты, ванадаты, ферриты), силикаты (Zn_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 , $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_4$, $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, $\text{CaFe}(\text{SiO}_3)_2$) и алюмосиликаты ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). При этом ряд соединений с близкими кристаллохимическими свойствами обра-

Таблица 4. Минеральный (фазовый) состав образцов гарнисажа

Минералы / фазы / соединения		Содержание минералов, мас. %, в образце													
название	химическая формула	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G10.1	G11	G12	G13
Карбиды, нитриды титана и ванадия	(TiC + TiN + VC + VN), твердые растворы	2,3	-	-	41,4	36,1	21,9	42,5	1,5	-	16,0	-	-	-	30,8
	Углерод аморфный и кристаллический	4,5	9,6	-	3,7	2,3	3,5	1,3	-	-	0,4	50,0	15,2	13,5	11,4
	Кокс и графит	-	12,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	50,2	18,7
Карбид кремния и кремний металлический	α-SiC(первичный), β-SiC (вторичный), Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Цинк и цинкит	Zn + ZnO	1,7	14,2	-	5,3	1,9	-	-	1,7	2,8	2,3	18,0	1,9	23,2	6,1
Виллемит и танит	Zn ₂ SiO ₄ + ZnAl ₂ O ₄	1,9	-	-	1,4	-	-	-	-	-	-	-	4,0	-	-
Железо + цементит (чугун)	Fe + Fe ₃ C	28,4	0,8	1,2	31,7	36,8	28,2	19,9	42,9	-	52,0	-	2,7	10,5	-
Вюстит и магнетит	FeO + Fe ₃ O ₄	3,4	-	98,5	2,3	2,8	3,9	5,0	16,6	2,3	3,5	2,3	19,4	13,9	-
Фаялит	Fe ₂ SiO ₄	2,1	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-	6,5	-	-	3,2
Оксиды титана	TiO + Ti ₂ O ₃ + Ti ₃ O ₅ + TiO ₂	-	-	-	-	2,4	-	-	5,8	2,0	-	2,0	-	1,5	10,0
Корунд	(Al, Fe ³⁺ , Ti ³⁺) ₂ O ₃	29,5	55,6	-	-	-	21,2	-	-	38,9	-	-	-	-	-
Мулит	3(Al, Fe ³⁺) ₂ O ₃ ·2SiO ₂	8,9	-	-	-	-	-	-	-	39,1	-	-	-	-	-
Стеклофаза	SiO ₂ от 40 до 98,5 %	2,4	1,8	-	1,9	4,4	3,9	2,8	3,4	1,9	2,9	2,4	1,3	8,7	11,4
Шпинель	(Mg, Fe ²⁺)(Al, Fe ³⁺) ₂ O ₄	-	-	-	4,5	10,3	7,4	10,1	4,9	-	4,4	3,1	0,3	-	1,4
Мелилит (геленит + окерманит)	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ + 2CaO·MgO·2SiO ₂	13,4	3,0*	-	2,8	-	7,0	15,4	13,2	-	8,5	-	-	-	20,7
Прочие примесные	CaS, Cu ₂ O, CuO, CaCO ₃ , ZnS, MnS, ZnFe ₂ O ₄ и др.	≤1,5	≤2,5	≤0,3	≤3,0	≤3,0	≤3,0	≤3,0	≤10,0	≤13,0	≤10,0	≤5,0	≤5,0	≤10,0	≤5,0

*Указано содержание платтнерита (PbO₂), мас. %.

*Указано содержание платтнерита (PbO₂), мас. %.

зуют изоморфные смеси или твердые растворы во всех классах. Минеральный (фазовый) состав образцов гарнисажа приведен в табл. 4.

Известно, что большую часть кампании доменная печь работает не на исходной футеровке, а на сформировавшемся на ее поверхности огнеупорном гарнисаже. В связи с этим при исследовании каждого образца уделялось внимание прежде всего содержанию и теплофизическим свойствам основных минералов (табл. 5). Температура плавления (или сублимации для углеродов и карбидов) фаз резко снижается от элементов и карбидов (> 2500 °C) до 1200 °C в силикатах (фаялит FeSiO₄ имеет температуру плавления всего 1205 °C). Температура плавления и огнеупорность наиболее важных тугоплавких соединений, установленных в данной серии образцов гарнисажа, заметно уменьшается в ряду: графит (углерод), кокс, карбид титана TiC, нитрид титана TiN, карбид кремния α -SiC и карбид ванадия VC, карбид кальция CaC₂, корунд α -Al₂O₃, цинкит ZnO, муллит 3Al₂O₃·2SiO₂, рутил TiO₂, кварц SiO₂, цементит Fe₃C.

Наиболее высокую температуру плавления кроме углерода*¹ (графит и кокс) и карбида кремния имеет сложный твердый раствор в системе Ti-V-C-N. Бинарные бескислородные соединения — карбиды TiC, VC и нитриды TiN, VN имеют близкие значения параметра элементарной ячейки a_0 , и все относятся к одной кристаллической кубической системе (тип NaCl). Значения a_0 , бинарных фаз системы Ti-V-C-N, нм: TiC 0,4324, TiN 0,4220, VC 0,4182, VN 0,4126 [10]. Изоморфные смеси или твердые растворы фаз широко развиты и в кислородсодержащих минералах: оксидах, силикатах и других химических классах.

МИКРОСТРУКТУРА ГАРНИСАЖА

Как указано выше, в состав 20 образцов гарнисажа входит более 30 минералов (неорганических соединений) разных химических классов: элементы, бескислородные фазы, твердые растворы оксидов, силикаты и др. Так как гарнисаж в металлургических печах и других высокотемпературных тепловых агрегатах является самопроизвольно сформированной новой (вторичной) футеровкой, его главными минералообразующими фазами являются тугоплавкие (огнеупорные) соединения. Действительно, минеральная основа всех исследованных образцов представлена кристаллическим (графит), полуморфным (рент-

*¹ Углерод и SiC не имеют температуры плавления вследствие прямого превращения при нагревании в газообразное состояние (сублимация).

Таблица 5. Главные свойства минералов в гарнисаже

Химический класс	Минерал (соединение)		Температура плавления, °C	ТКЛР, 10 ⁻⁶ 1/град	Плотность, г/см ³	Относительная твердость (по Моосу)
	название	формула				
Элементы	Графит	C	3730–3800	2,2–5,3	2,09–2,25	1,0–1,5
	Железо	Fe	1536	11,7–12,0	7,86	4,5–6,0
	Цинк	Zn	419	31,2–32,7	7,13	2,5
	Кремний	Si	1415	2,3–4,8	2,33	6,5–7,0
Карбиды	Цементит (когенит)	Fe ₃ C	1600	–	7,2–7,6	5,5–6,0
	Муассанит	α-SiC	2830	5,68	3,21	9,5
	Карбид титана	TiC	3250	7,7	4,93	9,2–9,4
	Карбид ванадия	VC	2830	7,2	5,77	9,0
	Карбид кальция	CaC ₂	2300	–	2,1–2,2	4,0
	Нитриды	TiN	3205	9,35	5,43	9,0–9,5
Нитриды	Нитрид ванадия	VN	2360	–	6,04	8,5–9,0
	Сульфиды	CaS	2000	–	2,59	4,0
	Сфалерит	ZnS	–	–	3,9–4,1	3,5–4,0
	Алабандин	MnS	–	–	3,95–4,04	3,5–4,0
Простые оксиды	Троилит	FeS	1190	–	4,58–4,84	3,5–4,0
	Корунд	α-Al ₂ O ₃	2050	6,2–8,5	3,9	9,0
	Группа кремнезема	SiO ₂ (стекло, кварц)	1650–1723	0,5–4,3	2,65–2,20	6,0–7,0
	Цинкит	ZnO	1950	8,1–8,3	5,66	4,0–5,0
	Рутит	TiO ₂	1840	7,0–8,0	4,2–4,3	6,0–6,5
	Иоцит (вюстит)	FeO	1360–1380	10,9–13,5	5,70–5,90	4,5
Сложные оксиды	Аносовит и др.	Ti _m O _n (Ti ₃ O ₅ , Ti ₄ O ₇ ,...)	2170–2300	7,0–8,0	5,37	6,0–6,5
	Шпинель	MgO·Al ₂ O ₃	2135	8,0	3,58	8,0
	Магнетит	FeO·Fe ₂ O ₃	1580	7,5	4,8–5,2	5,5–6,0
	Ганит	ZnO·Al ₂ O ₃	1950	–	4,62	7,5–8,0
	Герцинит	FeO·Al ₂ O ₃	1780	–	3,95–4,40	7,5–8,0
	Окорманит	2CaO·MgO·2SiO ₂	1450	10,4	2,94	5,0–5,5
Силикаты	Геленит	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	1600	6,7	3,05	5,0–5,5
	Фаялит	2FeO·SiO ₂	1205	10,2	4,85	5,0–5,5
	Виллемит	2ZnO·SiO ₂	1570	–	2,88	5,0–5,5
	Муллит	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	1910	5,5–6,0	3,20	6,5–7,0

геноаморфным) твердым и аморфным сажистым углеродом; сложными твердыми растворами карбонитридов титана и ванадия (Ti, V)(C, N)*²; тугоплавкими минералами оксидного состава (Al₂O₃, ZnO, ZnAl₂O₄, TiO₂, TiO, MgAl₂O₄, FeAl₂O₄ и др.) с температурами плавления (солидуса) выше 1700 °C (см. табл. 4, 5).

Системный анализ микроструктуры многофазных неорганических материалов, в число которых входит гарнисаж доменных печей, осуществляется по структурно-генетической методологии, включающей сочетание сведений о механизме (генезисе) образования, изменения и разрушения минеральных фаз с позиции петрографии, минералогии, кристаллографии, физической химии и термодинамических параметров технологических процессов (температура, давление, концентрация компонентов, кинетические факторы и др.). Для систематизации микроструктуры гарнисажа авторы настоящей статьи использовали следующие структурно-генетические характеристики фаз, различимые под оптическим микроскопом: геометрические (форма, размеры и пространственное взаиморасположение минеральных индивидов — кристаллов, аморфного вещества и пор), идиоморфизм и ксеноморфность кристаллов, хронологическую последовательность образования минералов,

степень метаморфизма, перекристаллизации, псевдоморфизации и реакционного изменения in situ (метасоматоз) кристаллов и стеклофазы, генезис каждого элемента микроструктуры, включая микротрещины, поры, каверны и другие макро- и микродефекты строения [11, 12].

В результате комплексного структурно-генетического изучения микроструктуры в сочетании с данными химического, рентгеноструктурного, дериватографического и электронно-микроскопического методов анализа в 20 исследованных образцах установлено 5 структурно-генетических разновидностей гарнисажа: 1 — карбидно-металлический (аналог кермета); 2 — карбидно-силикатный (аналог бикерамики); 3 — углеродистый (карборундографитовый и графитовый); 4 — корундосодержащий; 5 — полифазный (сложного переменного состава). Разновидности 1 и 2 являются металлургическими настылями, которые в отечественной и зарубежной литературе называются «греналями» [6–8] (система SiC–TiC–TiN–VC–VN–Fe₃C₂–Fe). Их строение аналогично строению композиционных материалов типа кермета и бикерамики.

Гарнисаж разновидности 1 имеет микроструктуру, которая во многом аналогична строению керметов. Керметы представляют собой керамико-металлические материалы, являющиеся композицией керамических фаз (обычно в роли заполнителя с более высокой температу-

*² Далее принято сокращение КНТВ.

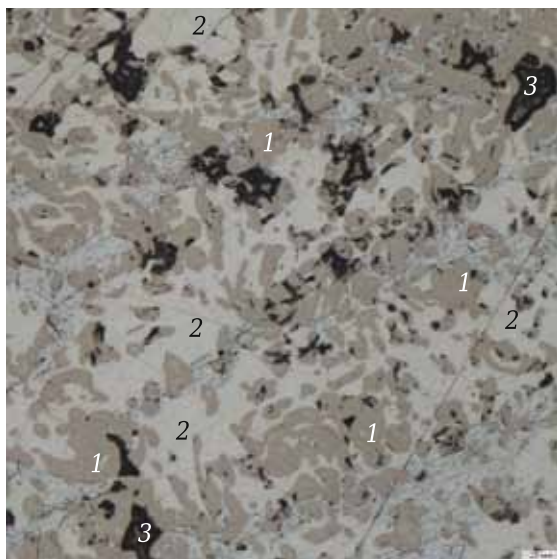


Рис. 2. Микроструктура керметного гарнисажа (образец Г4): 1 — КНТВ; 2 — чугун ($\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$); 3 — шлаковые силикаты + углерод. $\times 100$. Свет отраженный

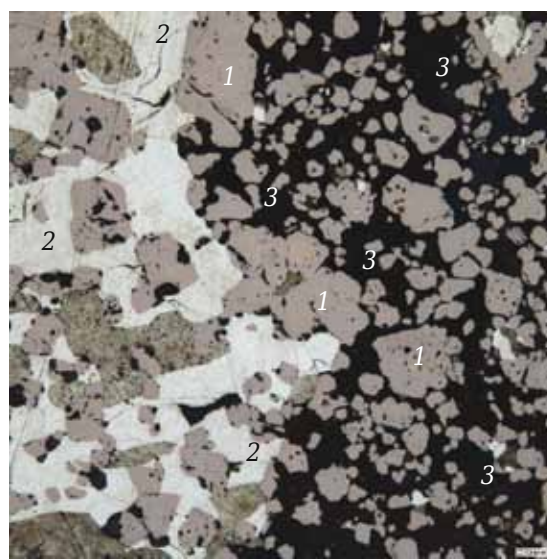


Рис. 3. Микроструктура «козлового» чугуна (образец Г13): 1 — КНТВ; 2 — чугун ($\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C} + \text{C}$); 3 — шлаковые силикаты + углерод. $\times 375$. Свет отраженный

рой плавления) и матрицы (связующего вещества). В этом гарнисаже заполнителем является КНТВ с температурой плавления выше 2000°C , а матрицей — железо $\alpha\text{-Fe}$ ($T_{\text{пл}} = 1539^\circ\text{C}$) и цементит Fe_3C ($T_{\text{пл}} = 1600^\circ\text{C}$). Матрица и заполнитель имеют резко контрастный вещественный состав и, соответственно, физико-химические свойства, что весьма характерно для композиционных материалов. Структуру гарнисажа греналевых типа разновидности 1 имеют образцы Г4, Г5, Г7, Г8 и Г13 (рис. 2, 3). Разновидность 2 гарнисажа названа авторами карбидно-силикатной (или греналесиликатной). Она также по структуре является аналогом композиционного материала типа бикерамики (двойная керамика). В связи с неоднородной микроструктурой этот тип гарнисажа в той или иной степени наблюдается в образцах Г5, Г7, Г8 и Г13 (рис. 4).

Самым неожиданным результатом детальных фазового и микроструктурного анализов оказался факт присутствия в образце «козлового» чугуна двух первых разновидностей греналевых образований: керметной и бикерамической (см. рис. 3). По нашим определениям, «козловой» чугун является не чугуном, а композитом, состоящим из гренали, металла и шлака, что на много порядков увеличивает его кажущуюся вязкость и затрудняет удаление через чугунную летку. Подобные металлокерамические тугоплавкие образования в горнах доменных печей в научной литературе получили название «тотерман» [7, 13]; в данном случае тотерман неподвижного типа.

Гарнисаж разновидности 3 имеет преимущественно ($\geq 50\%$) углеродистый состав и состоит из кристаллического (графит) и аморфного углерода, а также карбида кремния в качестве преобладающих фаз (система C-Si). В небольшом

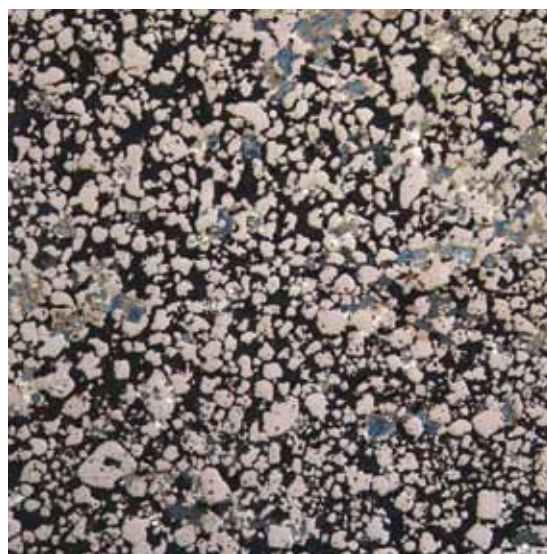


Рис. 4. Микроструктура бикерамического гарнисажа разновидности 2 (образец Г5): светлое — КНТВ; белые зерна с высокой отражательной способностью — чугун ($\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$); темное — шлаковые силикаты + углерод; цветные включения — низшие оксиды титана. $\times 190$. Свет отраженный. Травление HF

количестве в нем содержатся цинкит ZnO , вюстит FeO , магнетит Fe_3O_4 и шлаковые силикаты (рис. 5, 6). Гарнисаж разновидности 3 в связи с высоким содержанием самого высокоогнеупорного вещества — углерода имеет расчетную температуру плавления выше 1800°C .

Структурный анализ гарнисажа разновидности 3 показал присутствие в нем двух видов углеродистых материалов — продуктов термического перерождения кокса: первичного, представленного кристаллическим графитом, и вторичного, состоящего из смеси



Рис. 5. Микроструктура углеродистого гарнисажа разновидности 3 (образец *G10.1*): светло-серое — первичный графит (из футеровки); темно-серое — аморфный углерод и полуграфит; ярко-белое — металл ($\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$); черное — стеклофаза (шлак). $\times 190$. Свет отраженный

частично графитизированного (полуграфит) и аморфного (сажистого) углерода. На рис. 5 видно микротрещиноватое светлое зерно первичного графита (с высоким коэффициентом отражения $R \approx 15\%$) в матрице темно-серого рыхлого вторичного углерода. На рис. 6 показано псевдоморфное замещение углерода (как первичного из захваченного гарнисажем кокса шихты, так и вторичного из образовавшегося в объеме гарнисажа сажистого углерода) карбидом кремния: $2\text{C}_{\text{тв}} + \text{SiO}_{\text{газ}} \rightarrow \text{SiC}_{\text{тв}} + \text{CO}_{\text{газ}}\uparrow$.

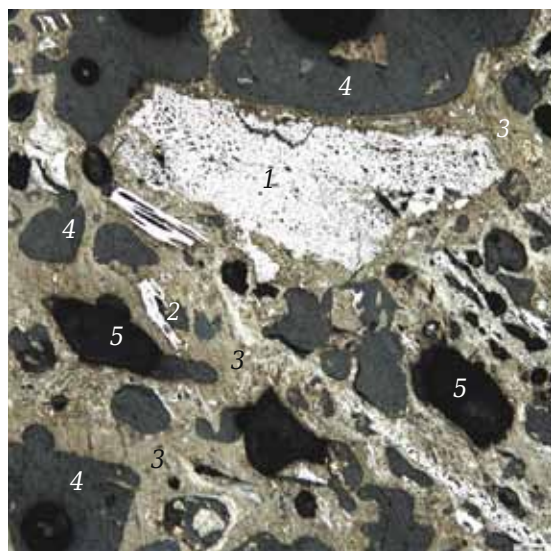


Рис. 6. Микроструктура углеродистого гарнисажа разновидности 3, содержащего вторичный $\alpha\text{-SiC}$ (образец *G11*): 1 — первичный карбид кремния ($\alpha\text{-SiC}$); 2 — вторичный карбид кремния ($\beta\text{-SiC}$); 3 — кокс; 4 — первичный графит; 5 — поры. $\times 100$. Свет отраженный. Травление HF

В таком гарнисаже установлены три структурных разновидности углерода: сажистый (дисперсный рентгеноаморфный порошок с частицами размерами менее 1 мкм), пористый рентгеноаморфный кокс (пористость до 35–45 %) с низким светотражением (6–10 %) и плотный графитированный кокс (общая пористость 3–5 %) с коэффициентом отражения 16–18 %, т. е. по свойствам приближающийся к графиту. Рентгеноаморфный пористый углеродистый гарнисаж находится выше горна на участке распара (образец *G11*). Значительно ниже, в районе горна (образец *G10.1*) углеродистый гарнисаж состоит уже из двух разновидностей углерода: фрагментов плотного графитированного и уплотненного рентгеноаморфного, цементирующего трещиноватые обломки первого. Параллельно в этом гарнисаже на относительно развитой поверхности углерода проходили процессы осаждения и конденсации металлического цинка из паровой фазы и образования стеклофазы за счет примесей (зола) кокса шихты и конденсатов из газовой фазы печи.

Гарнисаж разновидности 4 является массообменным, образуется в результате высокотемпературных массообменных физико-химических процессов между остатками футеровки (возможно, керамического стакана) и реагентами доменной плавки во всех агрегатных состояниях (твердых, жидких, газообразных). Обычно такой гарнисаж имеет очень сложный и переменный вещественный состав, включающий все фазы (соединения) металлургического гарнисажа и тугоплавкие продукты их взаимодействия с огнеупорами (например, цинк, цинкит ZnO , гер-

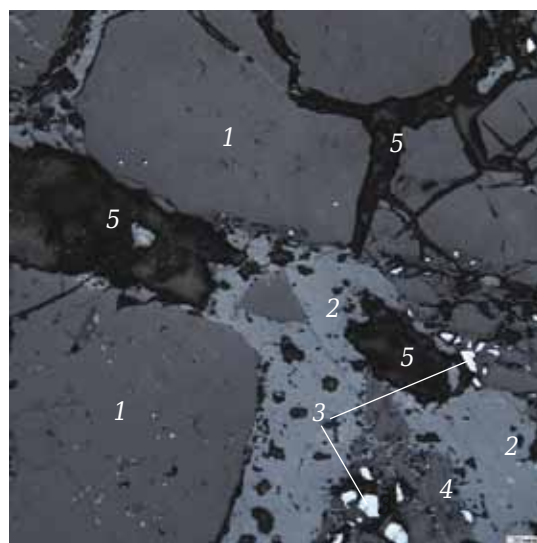


Рис. 7. Микроструктура пробы гарнисажа разновидности 4 (образец *G2*): 1 — корунд; 2 — цинкит; 3 — первичный карбид кремния; 4 — муллит; 5 — поры и микротрещины, заполненные стеклофазой и углеродистым веществом. $\times 190$. Свет отраженный

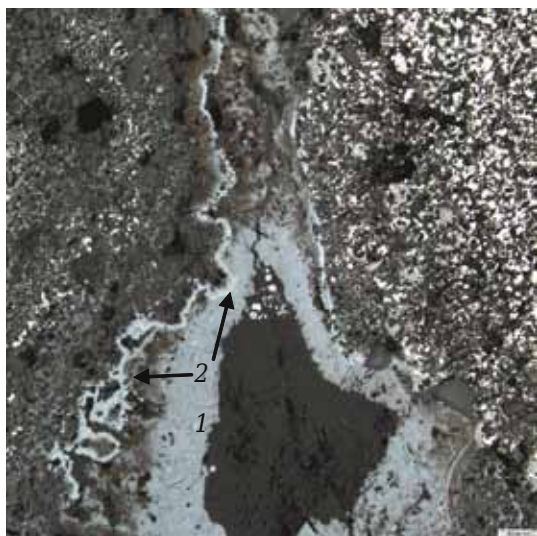


Рис. 8. Микроструктура пробы гарнисажа разновидности 5 (образец Г12): 1 — цинкит; 2 — цинк металлический; белое — КНТВ в стадии окисления до оксидов титана TiO , Ti_2O_3 и Ti_4O_7 (серое); темное — шлаковые силикаты со сферолитами Zn и ZnO . $\times 190$. Свет отраженный

цинит $FeO \cdot Al_2O_3$, ганит $ZnO \cdot Al_2O_3$ и др.). Таким образом, гарнисаж этой разновидности отличается от всех остальных тем, что представляет собой интенсивно перерожденные фрагменты футеровки (видимо, керамического стакана), сцементированные шлаковыми минералами, металлической фазой и твердыми растворами на основе КНТВ (образцы Г1, Г2, Г6, Г9, Г10).

Характерным дефектом макро- и микроструктуры гарнисажа является развитая сетка трещин явно хрупкого механического и/или термического разрушения (рис. 7–9). Трещины имеют толщину от 30 мкм до 2,5 мм и произвольную ориентировку. Часть этих микротрещин заполнена греналью и шлаковым расплавом (см. рис. 9). Наличие сетки трещин свидетельствует о значительных механических или термических силовых воздействиях и напряжениях, превышающих прочность гарнисажа. Формирование трещин, очевидно, обуславливает периодическое обрушение и циклическое обновление локальных участков стен рабочего пространства доменной печи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В отличие от доменных печей других металлургических комбинатов, например НЛМК, ЗСМК [14–17], гарнисаж доменной печи № 6 ЕВРАЗ НТМК имеет аномально высокое содержание соединений титана, ванадия, цинка, а также тяжелых цветных металлов и серы.

Все 20 исследованных образцов гарнисажа представляют собой исключительно сложные по химико-минеральному составу и весьма неоднородные по микроструктуре и свойствам много-



Рис. 9. Микроструктура гарнисажа разновидности 5 (образец Г10). Образец состоит из двух разновозрастных систем микротрещин: первичная (обозначена овалом), заполненная преимущественно КНТВ 1, и более поздние вторичные 2, залитые шлаковым расплавом; белое — КНТВ; серое — шлаковые силикаты. Следует отметить, что первичные трещины переходят во вторичные (нижняя часть снимка), а вторичные трещины пересекают первичные, обогащенные КНТВ. $\times 100$. Свет отраженный

фазные композиционные металл-керамические материалы, в состав которых входит более чем 30 неорганических соединений (минеральных фаз).

Ранее в нижней части шахты доменной печи НТМК авторами были установлены генетические группы гарнисажа: массообменный и металлургический [18]. В настоящем исследовании вещественного состава и микроструктуры гарнисажа выявлено 5 его структурно-генетических разновидностей: 1 — карбидно-металлический (КНТВ + Fe + Fe_3C); 2 — карбидно-силикатный (КНТВ + шлаковые силикаты); 3 — углеродистый (графит + полуграфит + аморфный углерод + SiC); 4 — корундосодержащий (корунд + ZnO + $ZnAl_2O_4$ + шлаковые силикаты); 5 — полифазный (содержит соединения разновидностей 1–4). Наиболее высокую огнеупорность имеют разновидности 1 и 2, представленные греналью (температура полного плавления выше $1700^\circ C$).

«Козловой» чугуна (образец Г13) представляет собой смесь разновидностей 1 и 2, которые при максимальной температуре в горне 1650 – $1700^\circ C$ находятся в термопластичном состоянии с высокой вязкостью и отсутствием жидкотекучести. Это объясняется высокой температурой плавления составляющих гренали: TiN ($T_{пл} = 3205^\circ C$), TiC ($T_{пл} = 3250^\circ C$), VC ($T_{пл} = 2830^\circ C$), VN ($T_{пл} = 2360^\circ C$), которые образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов (Ti, V)(C, N), что обусловлено близкими значениями параметров элементарной ячейки кристаллов. Общей тенденцией изменения состава гарнисажа по

высоте нижнего строения доменной печи является снижение удельного объема гренали от лещади к распару.

Результаты структурно-генетического анализа показали, что кокс в доменной печи выполняет две функции. Кроме основной функции (карботермического восстановления железа и переходных металлов из сырья) он активно участвует в формировании наиболее химически и термически износостойчивого гарнисажа. Наиболее вероятной причиной графитизации кокса в доменной печи является термобарогенез [12], т. е. воздействие высоких температуры и давле-

ния вышележащих слоев шихты и чугуна в сочетании с химической активностью продуктов плавки. Физико-химический механизм графитизации кокса в гарнисаже доменных печей требует дополнительного изучения.

По текстурно-структурным характеристикам углеродистого и других типов металлургического гарнисажа выявлен циклический характер формирования гарнисажа и его разрушения под воздействием высокого динамического давления столба материалов в шахте и горне, а также возможных термоударов при длительной работе доменной печи.

Библиографический список

1. **Hubbard, C. R.** The reference intensity ratio for computer simulated powder patterns / C. R. Hubbard, E. H. Evans, D. K. Smith // J. Appl. Cryst. — 1976. — Vol. 169, № 9. — P. 169–174.
2. **Газалеева, Г. И.** Развитие технологии титаномagnetитов, перспективы ее широкого использования в России и СНГ, комплексное использование сырья / Г. И. Газалеева // Труды конгресса с международным участием и конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований «Техноген-2019». — Екатеринбург : УрО РАН, 2019. — 656 с.
3. **Борисенко, Л. Ф.** Рудные месторождения СССР. В 3 т. Т. 1 / Л. Ф. Борисенко, М. Б. Бородаевская, В. В. Бурков [и др.] ; под общ. ред. В. И. Смирнова. — М. : Недра, 1974. — 328 с.
4. **Овчинников, Л. Н.** Полезные ископаемые и металлогения Урала / Л. Н. Овчинников. — М. : Геоинформмарк, 1998. — 412 с.
5. **Яковлев, В. Л.** Методика геометризации качественных характеристик Гусевгорского месторождения титаномagnetитовых руд / В. Л. Яковлев, Ю. В. Лаптев, А. М. Яковлев // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2015. — № 11. — С. 286–296.
6. **Филиппов, В. В.** Исследование условий формирования гренали при плавке титаномagnetитов Качканарского ГОКа / В. В. Филиппов, В. С. Рудин, А. Ю. Чернавин [и др.] // Сталь. — 2000. — № 5. — С. 15–19.
7. **Bergsma, D.** Fundamentals of titanium-rich scaffold formation in the blast furnace heath / D. Bergsma, R. J. Fruehan // Ironmaking Conference Proceedings. — 2001. — P. 297–312.
8. **Гостенин, В. А.** Структура карбонитридного гарнисажа, образующегося в горне и лещади / В. А. Гостенин, А. Л. Сibaгатуллин, В. П. Мавров [и др.] // Сталь. — 2007. — № 2. — С. 29, 30.
9. **Емлин, Б. И.** Справочник по электротермическим процессам / Б. И. Емлин, М. И. Гасик. — М. : Металлургия, 1978. — 288 с.
10. **Самсонов, Г. В.** Тугоплавкие соединения : справочник по свойствам и применению / Г. В. Самсонов. — М. : Металлургиздат, 1963. — 400 с.
11. **Белянкин, Д. С.** Петрография технического камня / Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин. — М. : Изд-во АН СССР, 1952. — 583 с.
12. **Перепелицын, В. А.** Основы технической минералогии и петрографии / В. А. Перепелицын. — М. : Недра, 1987. — 255 с.
13. Толковый металлургический словарь ; под ред. В. И. Куманина. — М. : Русский язык, 1989. — 446 с.
14. **Каверзин, А. М.** Исследование гарнисажа и футеровки в горне доменной печи № 2 АО «ЕВРАЗ ЗСМК» (Сообщение 1) / А. М. Каверзин, В. Г. Щипицын, А. В. Ващенко [и др.] // Черная металлургия. Бюл. научно-технической и экономической информации. — 2018. — № 8. — С. 17–29.
15. **Каверзин, А. М.** Исследование гарнисажа и футеровки в горне доменной печи № 2 АО «ЕВРАЗ ЗСМК» (Сообщение 2) / А. М. Каверзин, В. Г. Щипицын, А. В. Ващенко [и др.] // Черная металлургия. Бюл. научно-технической и экономической информации. — 2018. — № 9. — С. 9–24.
16. **Курунов, И. Ф.** Исследование состава и структуры гарнисажа горна ДП № 6 НЛМК (Сообщение 1) / И. Ф. Курунов, А. С. Близиных, В. Н. Титов [и др.] // Черная металлургия. Бюл. научно-технической и экономической информации. — 2019. — Т. 75, № 2. — С. 166–181.
17. **Шепетовский, И. Э.** Исследование состава гарнисажа в горне доменной печи Косогорского металлургического завода, выплавляющей ферромарганец с использованием шунгита (Сообщение 1) / И. Э. Шепетовский, А. Г. Шалыгин, М. Р. Садрудинов [и др.] // Черная металлургия. Бюл. научно-технической и экономической информации. — 2019. — Т. 75, № 4. — С. 432–447.
18. **Перепелицын, В. А.** Некоторые процессы образования гарнисажа в шахте доменной печи / В. А. Перепелицын, А. С. Фрейденберг, И. Н. Сорокин // Огнеупоры. — 1976. — № 2. — С. 39–42. ■

Получено 01.06.20

© В. А. Перепелицын, К. Г. Земляной,
К. В. Миронов, А. А. Форшев,
Ф. П. Николаев, Л. В. Сушиников, 2020 г.