

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МУЛЛИТОКРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Приведены химико-минералогическая характеристика и физико-механические свойства муллитокремнеземистого огнеупора МКРА-50 до и после службы в сталеразливочном ковше. Рассмотрены вопросы вторичного окисления металла в присутствии футеровки. Раскрыт механизм образования субсоединений и газообразных комплексов в стали и показано их влияние на процессы образования фаз в футеровке ковша. Рассмотрены термохимические методы преимущественного выбора огнеупорных материалов на основе корунда и оксида магния.

Ключевые слова: муллитокремнеземистый огнеупор МКРА-50, футеровка сталеразливочного ковша, длиннопризматический муллит, герцинит, монтичеллит, субоксиды магния, газообразные комплексы, температура каплеобразования.

Качество и себестоимость стальной продукции в последние годы во многом определяется стойкостью футеровки. В этой связи повышению качества огнеупорных материалов и увеличению срока службы огнеупоров в футеровке металлургических агрегатов уделяется большое внимание [1–5]. При тесном сотрудничестве металлургов и огнеупорщиков разрабатываются новые и совершенствуются существующие схемы производства огнеупоров, повышается их качество [6–8]. Современные тенденции в производстве качественных огнеупорных материалов свидетельствуют о том, что одним из важных вопросов является сравнительный анализ огнеупоров как до службы в тепловых агрегатах, так и после службы. Цель настоящей работы — исследование огнеупорных изделий марки МКРА-50 до и после службы в сталеразливочных ковшах. Химико-минеральный и фазовый составы проб огнеупоров исследовали петрографическим, микрорентгеноспектральным и рентгеноструктурным методами анализа. Основные физико-механические свойства огнеупорных изделий определяли по стандартам [9, 10].

Огнеупоры МКРА-50 используют в футеровке ковшей для разлива стали 0,8кп/пс следующего состава, мас. %: С 0,06, Мп 0,30–0,35, Si 0,01, Cr 0,01–0,03, Ni 0,01–0,03, Cu 0,01–0,03, P 0,015. Стойкость ковша составляет в среднем 10,3 налива в месяц, что значительно выше, чем у ковша с кремнеземистой футеровкой. Огнеупоры МКРА-50 изготавливают из шамота на основе дистен-силлиманитового концентрата в пересыпающемся слое во вращающейся печи. Основные физико-механические свой-

ства и химический состав изделий МКРА-50 указаны в ТУ У 26.2-0019053-208–2001 [10]. Содержание Al_2O_3 в огнеупорах составляет 55,39–57,39 %, Fe_2O_3 1,48–1,78 %, TiO_2 1,4 %. Кажущаяся плотность изделий МКРА-50 2,4 г/см³, открытая пористость 13,42 %. Для прогноза службы огнеупорных изделий в тепловых агрегатах важны физико-механические характеристики, определенные в условиях, приближенных к реальным. Так, предел прочности при сжатии изделий МКРА-50 при 1350 °С составляет 30 МПа, а по нормативным документам при 25 °С 50 МПа [10].

Поскольку открытая пористость в огнеупорах определяется характером пор, был сделан анализ пор и их распределения в огнеупоре МКРА-50. Структура огнеупора МКРА-50 плотная, с отдельными мелкими порами. Крупные поры в основном разрознены. Иногда наблюдаются скопления пор, а также сообщающиеся поры. Мелкие поры имеют округлую форму, а более крупные — овальную, эллипсоидную; сообщающихся пор немного. Однако в пористой связке между зернами шамота располагаются особо крупные и сообщающиеся поры. Обращает на себя внимание тот факт, что в местах скопления мелких зерен шамота связка плотная. По размеру поры в изделии МКРА-50 распределяются в следующем количестве:

Размер пор, мкм.....	8	16	24	30–40	45–55
Содержание, об. %...	32,67	21,4	12,11	12,11	8,7

Размер пор, мкм.....	60–80	100	Сообщающиеся
Содержание, об. %...	7,04	4,14	1,83

Огнеупоры МКРА-50 отличаются сравнительно однородной структурой. В основном в зернах шамота присутствует длиннопризматический муллит размерами 5–7 и 39,5–55,3 мкм. Встречаются сростки муллита размерами 31,6–94,8 мкм. Кристаллы муллита сцементированы прослойками стекла. Распределение стекла равномерное. Наблюдаются остаточные зерна $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с реакционной каемкой муллитового состава. Муллит нестехиометрического состава содержит в виде твердого раствора соединения титана и железа. В огнеупоре между зернами шамота в связке наблюдается игольчатый муллит размером не более 55,3 мкм; обнаружен, кроме того, короткопризматический муллит. Количество муллита в огнеупоре составляет 74,9%. По сравнению с огнеупорностью муллита из шамотов, полученных во вращающейся печи в пересыпающемся слое из разного вида сырья, огнеупорность муллита из шамота в изделиях МКРА-50 отличается на 5–10 °С [11] и составляет 1780 °С.

Качество огнеупора МКРА-50 тесно связано с надежностью работы футеровки. Исследовали пробы огнеупора после службы в сталеразливочном ковше в зоне контакта футеровки ковша со сталью сортамента 0,8кп/пс. Особо уделяли внимание пробам, отобраным в нижнем слое ковша на уровне 3/4 от верха. В пробах огнеупора выделяются три зоны: рабочая, переходная и наименее измененная. Толщина рабочей зоны 2–10 мм, цвет зоны — черный. Переходная зона темно-коричневого цвета толщиной до 20 мм плавно переходит в наименее измененную. Темно-коричневая окраска переходной зоны постепенно меняет интенсивность. Наименее измененная зона имеет цвет исходного огнеупора. Качество футеровки можно оценить по определению температуры размягчения, начала плавления и начала течения футеровки. Температура каплеобразования рабочей зоны 1760 °С, переходной 1710 °С, наименее измененной 1790 °С, плотность соответствующих зон 2,65, 2,55, 2,45 г/см³.

По данным микрорентгеноспектрального анализа на микрозонде «Сатеса», в рабочей зоне проб после службы отмечается повышенное содержание элементного железа в сравнении с его количеством в исходном огнеупоре. При переходе от рабочей зоны к переходной и к наименее измененной содержание элементного железа существенно уменьшается. Пик количества железа отмечается в рабочей зоне. Химический состав наименее измененной зоны практически соответствует составу исходного изделия МКРА-50.

Химико-минеральный и фазовый составы рабочей зоны проб огнеупоров после службы представлены железистым монтичеллитом с содержанием FeO 4,61%, герцинитом $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, алюмосиликатным стеклом переменного состава с показателем преломления $N = 1,51 \div 1,6$. Согласно оптическим свойствам количество Al_2O_3 в таких стеклах колеблется от 37,1 до 60%. Стекла с высоким содержанием Al_2O_3 имеют температуру плавления 1550–1600 °С [12]. Кроме того, в зоне обнаружены непрозрачные стекла, насыщенные оксидами железа. Известно [12], что с увеличением содержания FeO в стекле от 0,84 до 1,58% температура расплава повышается до 1660 °С. Самой тугоплавкой фазой среди новообразованных является герцинит. В качестве основы для образования этого вида шпинели выступает $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, обнаруженный в зернах шамота исходных проб огнеупора. Температура плавления $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 1800 °С [13]. О процессах шпинелеобразования в футеровке сталеразливочных ковшей сообщается также в статье [14]. Следует отметить, что в рабочей зоне наблюдаются глобулярные металлические корольки на основе железа; обнаружены также остаточный α -корунд, длиннопризматический муллит, лешательеритовое стекло. Доля стекла различного состава около 50%.

Переходная зона проб огнеупоров состоит из рекристаллизованных сростков муллита с $N = 1,682$. По краям муллит просвечивает черным цветом вследствие насыщения вюститом. В некоторых случаях по границам зерен муллита располагается железистый монтичеллит. Кроме того, обнаружены герцинит и твердые растворы состава $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Количество сростков муллита больше, чем монтичеллита и герцинита. Изредка наблюдаются дисперсные корольки металлической фазы. Структура наименее измененной зоны практически соответствует структуре исходного огнеупора. Микроструктура проб огнеупора МКРА-50 после службы показана на рис. 1. Таким образом, высокая температура каплеобразования рабочей зоны объясняется химико-минеральным составом — образованием тугоплавких соединений, и прежде всего герцинита, в процессе диффузии вюстита, растворенного в стали. Этим же объясняется и высокая плотность рабочей зоны.

О насыщении FeO приповерхностного слоя футеровки сообщают авторы статей [15, 16]. Молекулы FeO поступают в огнеупор при взаимодействии футеровки с окисленным металлом. Количество FeO, переходящего из расплава в футеровку, возрастает с увеличением

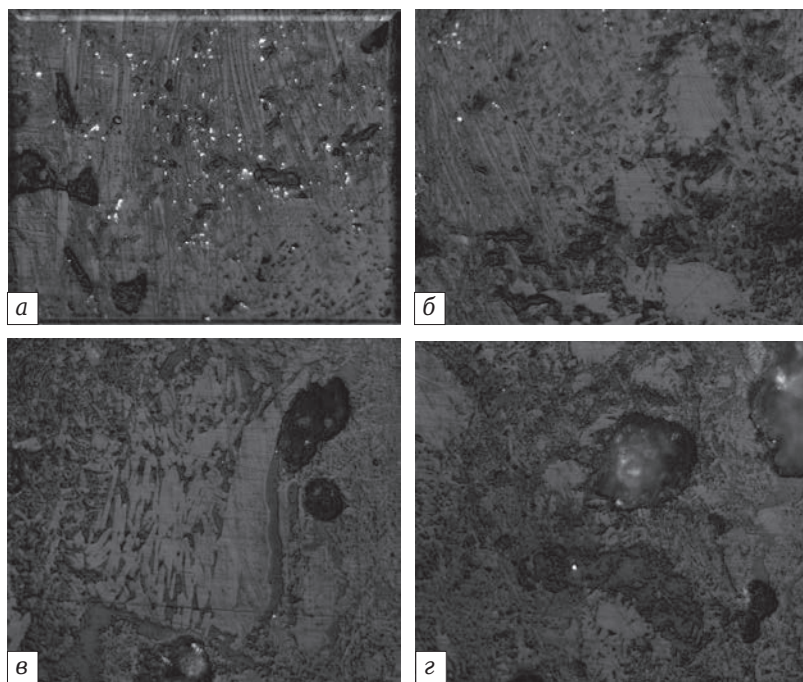


Рис. 1. Микроструктура футеровки из огнеупоров МКРА-50 после службы в сталеразливочном ковше: а — рабочая зона; б — переходная зона; в — наименее измененная зона; з — королек металла. $\times 500$. Свет отраженный

выдержки и площади футеровки; плотность поверхностного слоя растет. Об образовании герцинита в футеровке за счет FeO металла сообщается также в публикации [17]. Обнаружение автором настоящей статьи в ходе исследований дисперсных глобулярных королек металла на основе железа в рабочей зоне огнеупора объяснить простым затеканием металлического расплава в структуру огнеупора невозможно (см. рис. 1, а, з). Известно, что ниже 570°C вюстит термодинамически неустойчив и в равновесных условиях распадается на Fe и Fe_3O_4 . Авторами статьи [18] зафиксированы вюстит и продукты его распада в окалине, собранной с поверхности расходоуемого электрода после переплава армко-железа (рис. 2). Кроме того, на возможность существования в жидкой стали комплексов состава Me_xO указывают исследователи Э. В. Кривочкин, С. Т. Курочкин и другие [18]. Образование дисперсных металлических королек в пробах после службы происходит в результате конденсации и диспропорционирования вюстита, а также комплексов типа Me_xO с появлением структур распада, в том числе железосодержащих металлических фаз. В стали присутствуют марганец и кремний. Согласно [19] наблюдается газообразное соединение $\text{Mn}(\text{CO})_5$ с $\Delta H = -2750$ кДж/моль, поэтому можно предположить, что в футеровку кроме субоксидов диффундируют газообразные комплексы типа $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{-SiO}$.

О существовании SiO в жидкой стали известно [18]. Имеются сведения, что образующийся в металле CO свидетельствует о зарождении газовой фазы или может выделяться в уже существующие пузырьки других газов. Следует отметить, что авторы статьи [18] с применением микрорентгеноспектрального анализа зафиксировали также в глобулах со структурой распада кремний и следы железа.

Газообразные субоксиды и комплексы диффундируют также и в переходную зону. Об этом свидетельствует повышенное содержание в ней элементного железа. Косвенно на повышенное содержание железа в переходной зоне указывает также ее темно-коричневый цвет. Повышенная температура каплеобразования рабочей зоны свидетельствует о том, что образующаяся рабочая зона предохраняет футеровку от коррозии и эрозионного воздействия расплавленного металла.

Реакции металлов с оксидами имеют большое значение для получения огнеупорных материалов. В сплавах, содержащих углерод, процессы взаимодействия расплавленного металла с огнеупором происходят интенсивнее, так как оксиды углерода являются стабильными и летучими соединениями [17]. При этом огнеупор насыщается FeO, увеличивая свой окислительный потенциал. Согласно данным [15, 16] для раскисленного металла происходит обратное восстановление FeO из футеровки (из периклазовых, алундовых огнеупоров) в металл, что способствует его вторичному

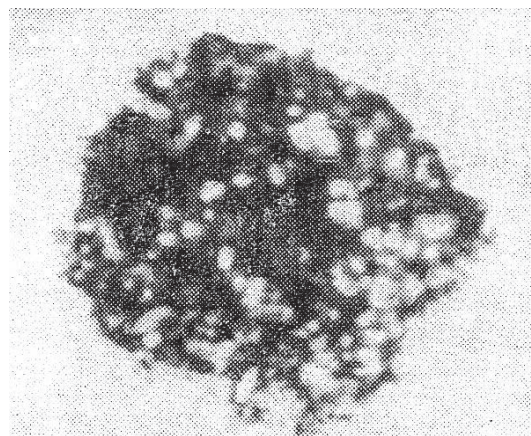


Рис. 2. Продукты распада вюстита

окислению. В состоянии равновесия для огнеупоров на основе Al_2O_3 при $1873\text{ }^\circ\text{C}$ содержание кислорода составляет около 0,07 мас. %, так как при $\Delta G = 0$ железо, оксид алюминия и герцинит имеют единичную активность. Показатель насыщения для железа, находящегося в контакте с чистым FeO при этой температуре, составляет 0,22 мас. %. Активность FeO в герцините, находящегося в контакте с железом и Al_2O_3 , составляет 1/3 [17].

В настоящее время широко применяют огнеупорные изделия на основе MgO. Растворимость магния в железе практически равна нулю [17]. Известно [13], что содержание кислорода в железе будет увеличиваться вплоть до насыщения при одновременном растворении тигля из периклаза [13]. Установлено [17], что через 22 ч выдержки металла в тиглях из оксида магния в железе концентрация кислорода составляет 0,15 %. Для более грубых поверхностей тиглей из MgO скорость накопления кислородом значительно выше. Таким образом, несмотря на то, что у магния сродство к кислороду выше, чем у алюминия, а растворимость магния в железе ниже, в качестве огнеупорного материала лучше использовать оксид алюминия [17]. На это указывают приведенные автором настоящей статьи данные, а также ранее проведенные исследования футеровки после службы.

Следует учесть, что магний может образовывать субоксиды магния. Субоксиды магния наблюдали при получении магния электролизом [20]. Особое внимание следует уделить данным академика Ф. Т. Решетникова о существовании субоксидов магния и кальция [21].

Субоксиды магния диспропорционируют на магний металлический и соответствующий оксид. К тому же вследствие большого сродства к кислороду магний применяют в качестве раскислителя в производстве стали и цветных металлов. Ввиду большого сродства к азоту магний способен образовывать в сталях и сплавах включения нерастворимого нитрида магния Mg_3N_2 , снижающего их коррозионную стойкость и ухудшающего пластические свойства [22]. Известны нитриды магния состава $\text{Э}_3\text{M}_4$ (Э — элемент, М — азот). Растворимость азота в жидком металле 0,007–0,012 %, в высоколегированных сталях до 0,02–0,30 %. В мартеновской стали растворимость азота меньше, чем в электростали. Следует учесть, что азот приводит к старению металла.

В настоящее время существенно изменились подходы к высоконадежным конструкционным материалам. Среди факторов, снижающих срок эксплуатации металлоизделий,

имеют место и оксидные неметаллические включения. Неметаллические включения на основе $MgO-Al_2O_3$ присутствуют в низколегированных сталях различных производителей. Коррозионная активность таких неметаллических включений подтверждена многими исследователями. Включения могут образовываться как в результате раскисления металла, так и в процессе разрушения футеровки. Механизм их образования можно оценить с применением комплексных методов исследования, в том числе технической петрологии. Механизм вторичного окисления металлического расплава за счет футеровки играет существенную роль при производстве ответственных конструктивных сталей. Особенно это явление усиливается при более высоких значениях удельной поверхности футеровки.


Приведенные в настоящей статье результаты исследований не только представляют научный интерес, но и способствуют правильному выбору того или иного огнеупорного материала для футеровки металлургического агрегата, в том числе сталеразливочных ковшей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Подкорытов, А. П.** Комплексный подход к футеровке промежуточных ковшей с целью увеличения серийности разливки открытой струей // *А. П. Подкорытов, П. Вольф, И. Ю. Семион* [и др.] // Сталь. — 2013. — № 1.
2. **Гартен В.** Комплектация и оснащение технологического участка заделки монолитной футеровки сталеразливочных ковшей металлургического предприятия : тезисы докладов на Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (14–15 марта 2013 г., Москва) / *В. Гартен* // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 18.
3. **Вакалова, Т. В.** Повышение плотности алюмосиликатной керамики на основе огнеупорного глиносодержащего сырья : тезисы докладов на Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (14–15 марта 2013 г., Москва) / *Т. В. Вакалова, Н. С. Крашенинникова, А. А. Решетова* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 28.
4. **Борисова, Ю. А.** Опыт эксплуатации периклазоуглеродистой футеровки в сталеразливочных ковшах электросталеплавильного цеха // *Ю. А. Борисова, Е. В. Мурашко, Н. А. Босякова* [и др.] // Сталь. — 2012. — № 3. — С. 33–36.
5. **Абдрахманов, Р. И.** Эксплуатация сталеразливочных ковшей с различными огнеупорными футеровками / *Р. И. Абдрахманов, С. В. Шевенко, А. Ю. Игогин* // Сталь. — 2012. — № 3. — С. 30–33.
6. **Аксельрод, Л. М.** Развитие огнеупорной отрасли — отклик на запросы потребителей / *Л. М. Аксельрод* // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 107–123.

7. **Аксельрод, Л. М.** Десятая международная конференция огнеупорщиков и металлургов в Москве / Л. М. Аксельрод // *Сталь*. — 2012. — № 7. — С. 12–18.
8. **Тассо, П.** Современные огнеупорные материалы для сталеразливочного и промежуточного ковшей / П. Тассо // *Сталь*. — 2011. — № 7. — С. 40–42.
9. Огнеупоры и огнеупорные изделия. В 3 т. Т. 3. — М. : Изд-во стандартов, 1988. — 427 с.
10. Запорожские огнеупоры : каталог продукции. — Запорожье : Заря, 2002. — 141 с.
11. **Шарапова, В. В.** Актуальные вопросы использования шлама нормального электрокорунда при производстве алюмосиликатных огнеупоров / В. В. Шаропова // *Новые огнеупоры*. — 2013. — № 3. — С. 35, 36.
12. **Мазурин, О. В.** Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. В 6 т. Т. 1 / О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т. П. Швайко-Швайковская. — Л. : Наука, 1973. — 443 с.
13. Термические константы веществ : справочник. В 12 т. Т. 6 ; под ред. В. П. Глушко. — М. : АН СССР ВИНТИ, 1972. — 573 с.
14. **Вислогузова, Э. А.** Роль процессов шпинеле- и карбидообразования в оксидоуглеродистых огнеупорах для сталеразливочных ковшей / Э. А. Вислогузова, Л. В. Серова, Е. В. Чудинова // *Сталь*. — 2011. — № 1. — С. 22–24.
15. **Ромашкин, А. Н.** Влияние футеровки на окисленность металлического расплава / А. Н. Ромашкин, А. В. Дуб, Т. В. Морозова [и др.] // *Электротехнология*. — 2008. — № 12. — С. 23–33.
16. **Wanibe, V.** Transactions of the ISIJ / V. Wanibe, T. Shimoda // 1983. — Vol. 23, № 7. — P. 608–618.
17. **Кубашевский, О.** Металлургическая термохимия / О. Кубашевский, С. Оллок. — М. : Металлургия, 1980. — 390 с.
18. **Никитин, Б. М.** О взаимной системе Fe–Fe₂O₃–SiO₂–Si / Б. М. Никитин, В. П. Пирожкова, А. К. Петров // *Изв. АН СССР. Металлы*. — 1977. — № 5. — С. 57–64.
19. Термические константы веществ : справочник. В 12 т. Т. 7; под ред. В. П. Глушко. — М. : АН СССР ВИНТИ, 1974. — 573 с.
20. <http://depprom.ru/metallurgiya-magniya/uprugost-parov-magniya.html>.
21. www.pravda.ru/science/academy/01-07-2011/1082348-reshetnikov-o/.
22. Цветное литье : справочник ; под ред. Н. М. Голдина. — М. : Машиностроение, 1988. — 589 с. ■

Получено 12.04.13
© В. В. Шаропова, 2013 г.



ТЕРМООБРАБОТКА

Восьмая международная специализированная выставка

Единственная в России
выставка термического
оборудования и технологий

9 - 11 сентября 2014

Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр», павильон 5


9-10
сентября

Международная конференция
«ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ТЕРМООБРАБОТКИ»

Разделы выставки:

- новый раздел Вспечная местная и объёмная термообработка
 - Промышленные печи: муфельные, вакуумные, плавильные, шахтные, камерные, электропечи
 - Индукционный нагрев: генераторы индукционных токов, индукционные плавильные печи
 - Оборудование для химико-термической обработки: азотирования, цементации и т.д.
 - Размерная и поверхностная обработка: формообразование, напыление
 - Лабораторные печи, сушильные шкафы
 - Оснастка для термического оборудования
 - Системы нагрева и газоснабжения, горелки, электронагревательные элементы
- Неразрушающий контроль, испытательное оборудование, измерительные системы
 - Автоматизация термообработки, системы управления и регулирования
 - Энергосберегающие технологии термических производств
 - Диагностика, реконструкция и модернизация оборудования
 - Закалочное оборудование, масла и среды

Информационная поддержка:



Организатор:
Мир-Экспо

ООО «Выставочная компания «Мир-Экспо» | Россия, 115533, Москва, проспект Андропова, 22
Тел./факс: 8 499 618 05 65, 8 499 618 36 83
E-mail: info@htexporus.ru | Сайт: www.htexporus.ru | Твиттер: @htexpo_ru

