

К. Т. Н. Л. М. Аксельрод¹, В. В. Ряшин², Е. И. Поспелова³, И. Г. Маряев³

¹ Представительство ООО «Группа «Магнезит», Москва, Россия

² Представительство ООО «Группа «Магнезит», г. Магнитогорск, Россия

³ ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

УДК 666.762.32.044.28:621.746.329.047

ПРИМЕНЕНИЕ ТОРКРЕТ-МАСС ОСНОВНОГО СОСТАВА В ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОВШАХ МНЛЗ, РАЗРАБОТКА НОВЫХ СОСТАВОВ

Рабочий слой футеровки промежуточного ковша МНЛЗ обеспечивает функционирование агрегата на протяжении 10-ч разливки металла. Приведены этапы разработки составов второго поколения торкрет-масс торговой марки Dalgun. Представлены результаты петрографических исследований рабочего слоя футеровки периклазового и периклазофорстеритового составов после службы.

Ключевые слова: периклаз, торкрет-масса, промежуточный ковш, МНЛЗ.

ВВЕДЕНИЕ

Промежуточный ковш МНЛЗ долгое время считался емкостью для распределения металла по ручьям и поддержания скорости разливки стали при смене сталеразливочного ковша. В настоящее время промежуточный ковш — это металлургический агрегат, наделенный самостоятельными функциями. В первую очередь он служит для рафинирования металла. Рабочий слой футеровки промежуточного ковша обеспечивает непрерывность процесса разливки без замены ковша; при этом рабочий слой футеровки не должен служить источником неметаллических включений в стали. Общеизвестны преимущества футеровки из неформованных огнеупоров на основе оксида магния.

С конца XX века на этапе увеличения производительности МНЛЗ в рабочем слое футеровки промежуточных ковшей на металлургических предприятиях СНГ взамен штучных алюмосиликатных изделий начали использовать торкрет-массы основного состава производства фирм Германии, Австрии, Турции, Словакии и других стран. Некоторое количество торкрет-масс изготавливали на российских огнеупорных предприятиях, в частности в ОАО «Комбинат «Магнезит». Применение торкрет-масс позволило снизить трудозатраты и время на подготовку промежуточных ковшей к разливке, снизить в стали долю неметаллических включений.

В последние годы наблюдается интенсивный рост серийности разливки (плавка на плавку) и соответствующих требований к массе, особенно на сортовых МНЛЗ. В 2008 г. сериями более 20 плавков осуществлялась разливка на 10 % МНЛЗ металлургических предприятий СНГ, в 2011 г. таких МНЛЗ было уже 30 % (речь идет о МНЛЗ с бессто-

порной разливкой стали и с применением устройств быстрой замены нижнего стакана-дозатора на сталеразливочном ручье). Для ряда предприятий требование к обеспечению серийности 40 и более плавков — норма. Мировой опыт показывает, что и с точки зрения длительности эксплуатации и решения задачи минимального образования включений в промежуточном ковше преимущество за массами периклазового состава; при большей серийности рекомендуются массы периклазофорстеритового состава. Источником форстерита обычно является оливин, реже обогащенный дунит, добавляемый в состав периклазовой массы.

В комплекс требований к выполнению футеровки из периклазовых масс, чаще торкрет-масс, входят также возможность нанесения массы на арматурный слой футеровки (бетонный многократного использования стойкостью 1000 плавков и более) за минимальное время, сохранение ее сплошности в период сушки и разогрева футеровки и минимальное время, необходимое для сушки торкрет-слоя (обычно до 5 ч), минимальная теплопроводность в рабочем состоянии. В период эксплуатации торкрет-футеровка (расходная футеровка) не должна спекаться на всю толщину и тем более с арматурным слоем бетонной футеровки промежуточного ковша.

ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

Производство периклазовой торкрет-массы начато на приспособленном участке в одном из основных цехов комбината «Магнезит». Наряду с массой марки ПТМС для слябовых МНЛЗ с серийностью до 15 плавков разработано и освоено производство

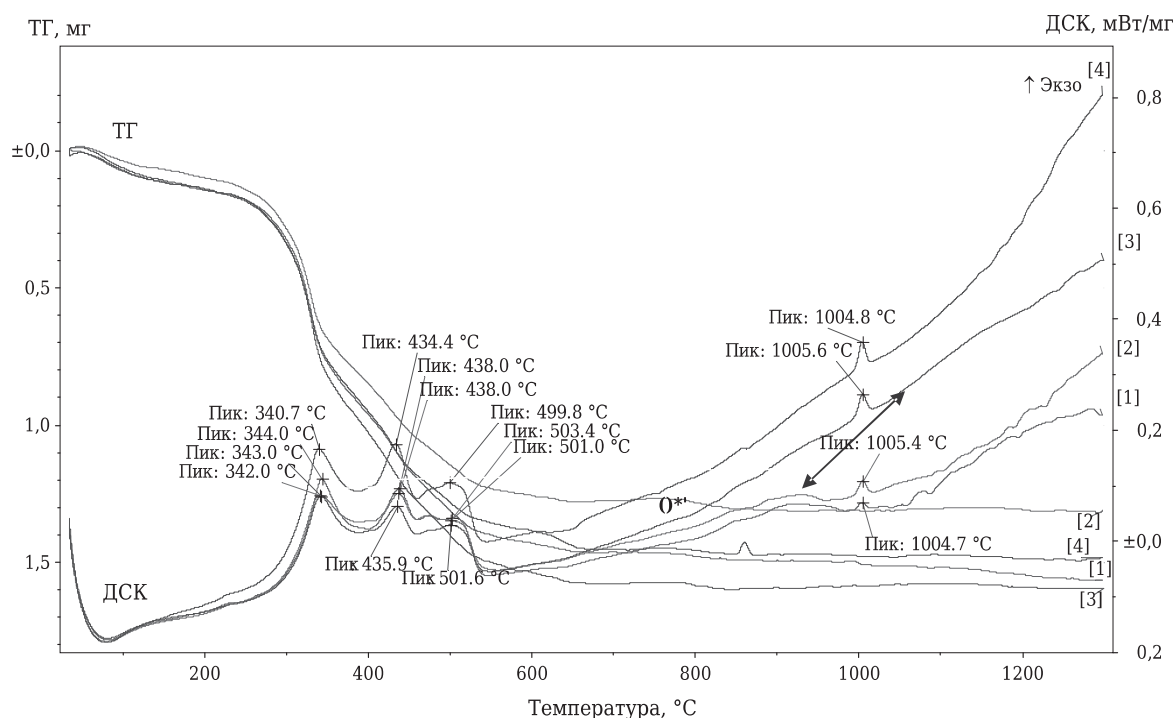


Рис. 1. Термограммы нескольких образцов масс: ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия; цифры в скобках — номера проб

масс марок ПМТ-85 и ПМТ-86 для разливки стали большими сериями.

Второе поколение торкрет-масс осваивали на специализированном производстве ООО «Магнезит-торкрет-массы» (2007 г.). Цех оснащен современным помольным и смесительным оборудованием, включая автоматизированную систему управления процессами дозирования и смешения с фиксацией состава каждого замеса (масса замеса 1 т). Разработаны две массы: периклазовая марки Dalgun P-803 и периклазофорстеритовая марки Dalgun P-802. Повышение качества масс, в том числе при серийности более 40 плавов на промежуточный ковш, способствовало увеличению числа потребителей. Соответственно разработано и освоено производство торкрет-масс марки Dalgun P-804 и ряда марок серии Dalgun PL.

Разработка новых составов масс — результат анализа условий службы промежуточных ковшей, исследований физико-химических процессов, протекающих в футеровке на всем протяжении ее существования, моделирования процессов в футеровке при разных температурах и при воздействии на нее металла и шлака. Для апробации технологии нанесения массы в полупромышленных условиях используется стенд, в составе которого эксплуатируется промышленная торкрет-установка, где осуществляются процессы нанесения торкрет-массы, сушки и разогрева футеровки.

К 2010 г. разработана методика выбора вещественного состава торкрет-масс с учетом рассчитываемых модулей основности шлака. Эта мето-

дика позволила обосновать формирование высокоогнеупорной составляющей футеровки на стадии ее разогрева с целью увеличения стойкости на первых сериях разливки. Методика позволяет учесть и другие особенности технологии потребителя. В течение ряда лет методика прошла апробацию, критерием было поведение футеровки в реальных производственных условиях. В настоящее время торкрет-массы создаются и изготавливаются под требования конкретного заказчика и в случае изменения условий эксплуатации подвергаются модернизации либо предлагается иная масса.

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ

При серийности разливки через промежуточный ковш до 15 плавов периклазовые массы первого поколения полностью удовлетворяют требованиям потребителя. При разливке (плавка на плавку) более 20 плавов при остаточном слое футеровки толщиной до 35 мм фиксировали спекание этого слоя на всю толщину; иногда происходило спекание с арматурным слоем футеровки. Это, естественно, затрудняло операцию удаления остатков металла и расходной футеровки промежуточных ковшей после разливки.

Термические исследования масс показали (рис. 1), что в низкотемпературной области (от 35 до 200 °C) удаляется механическая и адсорбционная вода; в области средних температур (от 200 до 500 °C) происходит выгорание органических веществ, увеличивается открытая пористость и сни-

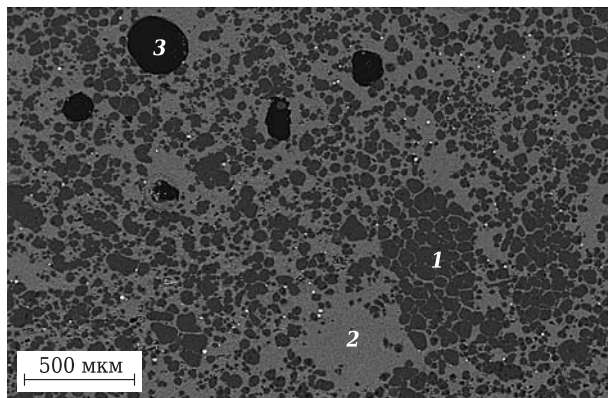


Рис. 2. Микроструктура рабочей зоны образца футеровки из массы ПТМС в шлаковом поясе (РЭМ, детектор BSE): 1 — периклаз; 2 — силикаты; 3 — поры

жается кажущаяся плотность; при более высоких температурах (от 550 до 820 °С) наблюдаются термическое разложение кристаллических соединений (карбонатов и компонентов связующего вещества), объемные изменения, преобразования в структуре. При 820–1100 °С образцы торкрет-масс инертны, изменения объема образцов не происходит. Дальнейшее повышение температуры сопровождается твердофазными химическими реакциями; наблюдаются взаимное растворение фаз (оксидов, соединений) с образованием новых фаз, плавление отдельных составляющих, полиморфные превращения отдельных фаз. Происходят снижение открытой пористости и уплотнение образца, изменение механических и физико-химических характеристик материала и приближение их к характеристикам спеченного равновесного материала. В этом состоянии футеровка подвергается воздействию расплава стали и жидкого шлака. Известно, что коррозия рабочего слоя футеровки осуществляется в первую очередь под воздействием шлака и в меньшей степени расплава металла. Жидкий шлак проникает в

поры, вступая в химическое взаимодействие с компонентами огнеупора, в первую очередь с легкоплавкими силикатами (монтichelлитом и мервинитом). Химический состав шлака: обычно преобладают оксиды кальция и кремния с CaO/SiO_2 от 0,4 до 1,3 (для ШОС на основе скоксованной рисовой шелухи количество SiO_2 может превышать 80 % при содержании $\text{CaO} < 1\%$); к наиболее агрессивным компонентам ШОС следует отнести оксиды щелочных металлов (K и Na) и фтор, каждого до 3 %. Оксиды щелочных металлов разрушают зерна периклаза, а фтор ускоряет спекание периклазовых футеровок, увеличивая теплопроводность. Легкоплавкие новообразования растворяются в шлаке, высокоогнеупорные новообразования и зерна периклаза вымываются, переходя в шлак.

Петрографические исследования образца футеровки из периклазовой массы ПТМС после разлива 15 плавов подтверждают механизм описываемого процесса. Футеровка находилась в контакте с наиболее распространенным шлаком промежуточного ковша — силикатной массой, состоящей из кальциевого и сложного алюмосиликата (табл. 1). В образце огнеупора выделены две зоны: наименее измененная (холодная) и измененная (рабочая) в контакте со шлаком.

Исследование образца футеровки массы ПТМС после разлива 19 плавов фиксирует ее спекание практически на всю толщину с интенсивной пропиткой футеровки силикатами (рис. 2) и уменьшением пористости массы, что неизбежно сопровождается ростом ее теплопроводности. В результате этого происходит диффузионное спекание компонентов торкрет-массы с алюмосиликатной составляющей арматурного слоя футеровки. В контактной зоне торкрет-массы с арматурным слоем футеровки (мощность зоны 4–5 мм) образуется мелкокристаллическая алюмомагне-

Таблица 1. Характеристика образца периклазовой торкрет-массы марки ПТМС после службы

Зона	Мощность зоны, мм	Фазовый состав	Поры	Общая пористость, %
Холодная	3–5	Спеченный периклаз, монтichelлит, включения сложного алюмосиликата	Изолированные, округлые, редко сообщающиеся, корродированные	25–30
Рабочая	20–25	Спеченный периклаз, замоналиченный силикатной массой на основе монтichelлита, с присутствием до 3 % MnO и до 3 % Fe_2O_3 ; на контакте с частицами периклаза присутствуют кристаллы алюмомагнезиальной шпинели (<30 мкм), флюорита (<30 мкм) и перовскита (<15 мкм)	Изолированные, округлые размерами до 20–70 мкм	3–5
Шлаковая корочка	~5	Силикатная масса на основе грассуляра (кальцевый алюмосиликат), реже ларнит и сложный алюмосиликат, присутствуют зерна периклаза, вымытые из футеровки	—	—

зиальная шпинель. Силикаты, поступающие из шлака и возникающие в футеровке, также вступают во взаимодействие с алуминатами кальция арматурного слоя футеровки с образованием анортита. При спекании удаление остатков металла и рабочего слоя футеровки из промежуточного ковша после разливки затруднено.

При разработке масс второго поколения были созданы условия для постоянного присутствия к окончанию процесса эксплуатации промежуточного ковша легко разрушающейся при кантовке холодной зоны расходной футеровки, находящейся в контакте с арматурным слоем футеровки. Комплексное создание таких условий включает:

- подбор новых периклазовых порошков (химический состав, пористость, гидратационная устойчивость) рационального зернового состава;

- использование различных комбинаций волокнистых (органических и керамических) материалов для улучшения адгезионных свойств масс, сохранения сплошности слоя торкрет-массы в период сушки и устранение спекания расходной футеровки на всю толщину в процессе эксплуатации;

- оценка влияния применяемого комплексного связующего на служебные свойства массы и корректировка, разработка при необходимости нового состава связующего для улучшения эксплуатационных свойств торкрет-слоя;

- использование новых материалов, повышающих металло- и шлакоустойчивость торкрет-масс (высокоплотные спеченные порошки, плавный периклаз и т. д.);

- исследование влияния химического состава массы (наполнителя и матрицы, включая связку) на процесс образования легкоплавких соединений при взаимодействии со шлаком при температуре эксплуатации;

- влияние характера поровой структуры спекшейся торкрет-массы на теплопроводность и скорость проникновения шлака в глубь огнеупора с учетом градиента температур;

- скорость гидратации периклаза, процесс удаления влаги из материала и прогноз поведения массы после затворения водой до завершения процесса сушки футеровки;

- влияние процессов гидратации и дегидратации компонентов на деформационные изменения структуры и прочность торкрет-слоя;

- сравнительный анализ и оценка эксплуатационных свойств масс.

Основа нового поколения торкрет-масс — спеченный периклаз, сложенный крупными кристаллами периклаза с содержанием MgO не менее 92 %, CaO не более 2,5 %, SiO_2 не более 3 %, ΣR_2O_3 не более 3 % с потерей массы при прокаливании не более 0,15 % и степенью гидратации не более 3 %. Особое внимание уделено фракциям 0,5–0,1

и мельче 0,063 мм, ответственным за процесс спекания. Выбранные порошки позволили получить рост образцов из масс при 300 °С (температура сушки массы) на 0,8 %. Увеличение объема торкрет-массы в интервале от 30 до 300 °С положительно сказалось на формировании торкрет-слоя в процессе сушки, так как гарантировало отсутствие усадочных трещин. Изучение процесса сушки показало, что максимальное удаление влаги происходит на начальных этапах сушки при достижении температуры слоя 100 °С. Первый пик на термограмме, соответствующий выгоранию органического волокна масс, фиксируется при 340–350 °С, полное выгорание достигается при 550 °С. Следовательно, реально удаление связанной влаги происходит по сообщаемым порам. Поэтому выбран фракционный состав периклазового порошка с упаковкой зерен, обеспечивающей необходимые значения коэффициента паропроницаемости.

Установлено, что абразивное воздействие порошков рекомендованного состава снизило также абразивное воздействие массы на узлы торкрет-установки: подающие, транспортные и смесительные шнеки, героторный растворонасос, распылитель-пушку, увеличив ресурс службы этих узлов. При этом в процессе перемешивания массы в смесительной воронке установки отсутствуют водоотделение и расслоение.

Новый фракционный состав решил также две проблемы: снижение теплопроводности футеровки при температуре эксплуатации (1500–1600 °С) до 0,4–0,7 Вт/(м·К) и формирование поровой структуры, менее подверженной пропитке расплавом стали и шлаком. Несмотря на увеличенную пористость (35–40 %) и наличие крупных объединенных пор (от 100 до 400 мкм) при температуре до 1000 °С последние при температуре эксплуатации конвертера трансформируются в изолированные поры неправильной округлой формы с преобладающими размерами 20–50 мкм; в присутствии изолированных крупных пор размерами 100–120 мкм. В этих условиях вязкость расплава в межзеренном пространстве увеличивается за счет обогащения расплава оксидом магния с замедлением процесса проникновения расплава в глубь огнеупора, а также под влиянием пристеночного эффекта. Замедлению процесса пропитки способствует также снижение доли легкоплавких силикатов (в основном монтичеллита) в матрице торкрет-масс. В сравнении с массой марки ПТМС общая доля легкоплавких силикатов снижена на 7–10 %. Дополнительным положительным моментом является использование качественно иных органических и минеральных волокон; это касается также размера и количества этих материалов.

Испытания масс типа Dalgun проводили на той же МНЛЗ, что и испытания масс марки ПТМС,

при разливке той же марки стали и с применением шлаковой смеси того же состава. При кантовке скрап, остатки шлака и расходная футеровка удалялись легко из-за мощного слоя неспекшейся холодной зоны. Состав футеровки из массы типа Dalgun (табл. 2) после разливки 16 плавок существенно отличается от состава футеровки из массы ПТМС первого поколения (см. табл. 1).

Помимо улучшения коррозионной устойчивости при использовании периклазовой массы второго поколения отмечено снижение расхода материала — в среднем на 0,3 т на футеровку — за счет меньшей плотности наносимого слоя при выполнении футеровки 45-т промежуточного ковша. На рис. 3 показана микроструктура рабочей зоны образца массы марки Dalgun после службы. При контакте с кислым шлаком основностью менее 0,75 с повышенным содержанием фтора и щелочей (такой основностью обладают и ШОС, в ней один из компонентов — скоксованная рисовая шелуха и ее аналоги) износ торкрет-массы увеличен. Кроме того, на участке у сливного носка вблизи зоны падения струи металла фиксируется более интенсивный износ, что естественно вследствие более интенсивного обновления шлака на контакте с футеровкой на этом участке.

Дальнейшее повышение стойкости к воздействию ШОС, учитывая постоянный рост серийности разливки металла через один промежуточный ковш, осуществлено с использованием форстеритсодержащей матрицы во время службы огнеупора в дополнение к подобранному фракционному составу торкрет-массы. Образование форстерита протекает интенсивно уже при 1000–1200 °С и заканчивается при 1450 °С [1]. При

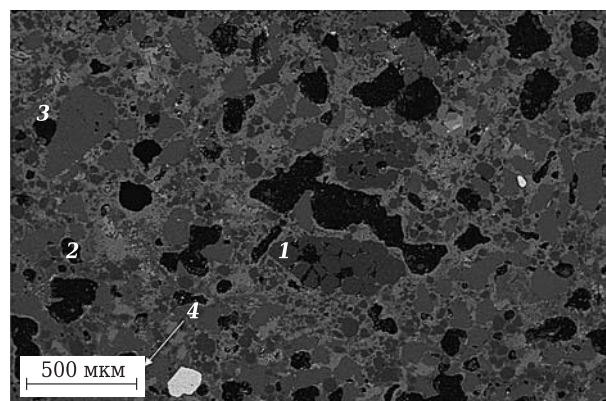


Рис. 3. Микроструктура рабочей зоны образца футеровки из периклазовой массы Dalgun в шлаковом поясе (РЭМ, детектор BSE): 1 — периклаз; 2 — монтицеллит; 3 — форстерит; 4 — перовскит

этом образующееся твердофазное соединение увеличивается в объеме не более чем на 1 %, поэтому не разрыхляет материал. Форстерит трудно спекается, не имеет модификационных превращений при нормальном давлении, плавление без разложения происходит при достаточно высокой температуре — 1890 °С.

Форстеритсодержащая футеровка испытана в тех же условиях, что и предыдущие торкрет-массы, при том же составе ШОС и разливке 20 плавок. Холодная зона мощностью 20 мм представлена зернами минеральной добавки, частицами периклаза округлой формы, пленками силикатов (рис. 4). По периферии минеральной добавки наблюдается каемка вторичного форстерита шириной 30 мкм. Пленки силикатов в основном представлены монтицеллитом, реже сложным алюмо-

Таблица 2. Характеристика образца периклазовой торкрет-массы марки Dalgun после службы

Зона	Мощность зоны, мм	Фазовый состав	Поры	Общая пористость, %
Холодная	15–20	Спеченный периклаз, монтицеллит, включения сложного алюмосиликата, общее содержание силикатной фазы на 9 % ниже, чем у массы ПТМС	Изолированные, округлые, сообщающиеся, от 20–100 мкм до двоянных размерами 100–400 мкм; у границы с рабочей зоной сообщающиеся поры исчезают	35–40, снижается у границы с рабочей зоной
Рабочая	10–15	Спеченный периклаз, замоналиченный силикатной массой на основе монтицеллита, с присутствием до 3 % MnO и до 3 % Fe ₂ O ₃ ; на контакте с частицами периклаза присутствуют кристаллы алюмомагнезиальной шпинели (до 30 мкм), флюорита (до 30 мкм) и перовскита (до 15 мкм)	Изолированные, округлые размерами до 20–50 мкм, встречаются до 120 мкм	3–5
Шлаковая корочка	5	Силикатная масса на основе грассуляра (кальциевый алюмосиликат), реже ларнит и сложный алюмосиликат, присутствуют зерна периклаза, вымытые из футеровки	—	—

силикатом, еще реже наблюдаются кристаллы алюмомагнезиальной шпинели и перовскита. Общая пористость зоны 34–38 %. Процесс образования форстерита по периферии в рабочей зоне мощностью 10 мм выражен более явно — размер его каемок достигает 60 мкм и они нередко переходят в самостоятельную фазу. В частицах периклаза по данным РЭМ содержание Fe_2O_3 увеличивается до 3–5 % за счет диффузии ионов железа из добавки в периклаз. В пленках силикатов встречаются включения флюорита. Рабочая зона характеризуется меньшей пористостью (10–15 %), что на 10 % больше, чем пористость аналогичного образца из периклазовой массы. С образованием в матрице торкрет-массы форстерита созданы условия для повышения вязкости расплава в межзеренном пространстве при проникновении в него компонентов шлака, что препятствует спеканию, а также активному проникновению силикатов в глубь огнеупора.

Регулирование процесса спекания с использованием модификаторов определяется их составом и количеством. «Некоторые добавки при высоких температурах образуют жидкую фазу, другие при спекании в твердой фазе повышают энергетическое состояние материала. Катионы спекающей добавки имеют заряд (валентность) выше, чем у спекаемого материала (оксида). Если при этом ионный радиус катиона спекающей добавки меньше размера пустот в кристаллической решетке спекаемого оксида, то происходят внедрение спекающей добавки в кристаллическую решетку и повышение ее энергетического уровня, что и обуславливает лучшую спекаемость»*. В работах А. С. Бережного показан механизм образования силикатов в многокомпонентной системе. По его данным, до образования легкоплавких трехкомпонентных соединений монтичеллита $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ и мервинита $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ образуется целая серия промежуточных продуктов. Первичным продуктом реакции в смесях MgO , Al_2O_3 и SiO_2 в твердой фазе является шпинель, скорость образования которой наибольшая. При температуре порядка 1000 °C образуется небольшое количество форстерита. При большом количестве SiO_2 появляется кордиерит; он является главным образом продуктом реакции кремнезема со шпинелью: $2\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 5\text{SiO}_2 = \text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$. Кордиерит образуется с малой скоростью при 1200–1250 °C. После исчезновения периклаза глинозем реагирует с монтичеллитом, в результате чего образуются мелилитовые твердые растворы. Далее образуются анортит и кордиерит; последний уже за счет непосредственной реакции с форстеритом.

* **Стрелов, К. К.** Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев, П. С. Мамыкин. — М.: Металлургия, 1988. — 528 с.

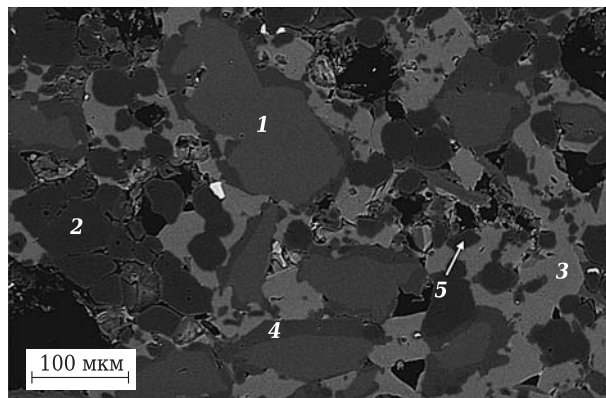


Рис. 4. Микроструктура холодной зоны образца футеровки из форстеритсодержащей массы Dalgun (РЭМ, детектор BSE): 1 — минеральная добавка; 2 — периклаз; 3 — монтичеллит + сложный алюмосиликат; 4 — форстерит; 5 — алюмомагнезиальная шпинель

Кремнезем при воздействии на форстеритовые огнеупоры прежде всего реагирует с периклазом до образования форстерита. Затем происходит реакция форстерита с монтичеллитом и шпинелью, причем в конце концов образуются метасиликаты и кордиерит. Таким образом, сначала происходит образование двойных соединений, а затем тройного. В тройной системе силикатов монтичеллит получается при введении в шихту готового силиката (например, форстерита). В этом случае реакции будут идти по принципу замещения менее активных металлов на более активные в соответствии с известным электрохимическим рядом активности металлов. Скорость образования монтичеллита особенно велика, когда часть оксида магния замещена оксидом кальция. Необходимо учитывать химический состав используемых сырьевых материалов, включая добавки, оценивать перспективы фазовых изменений в материале огнеупора в процессе его эксплуатации.

Создана методика привнесения минеральных добавок в состав шихты торкрет-масс основного состава, определены тугоплавкие и легкоплавкие соединения и их количество в эксплуатируемой футеровке. На основании полученных данных были определены фракционный состав и оптимальные количества добавок для создания новых вариантов торкрет-масс, пригодных к эксплуатации в различных условиях. Влияние присутствующих в компонентах шихты элементов и их взаимодействия, а также фазовых изменений на служебные характеристики материала во время эксплуатации позволило скорректировать количество и выбор других компонентов в шихте производимых масс. На этом этапе помимо добавок, придающих футеровке шлакоустойчивость, выявили существенную значимость связующих материалов. В разработанной технологии изготовления торкрет-масс основного состава существенную роль играет связующее несмотря на то, что

его доля в шихте составляет 5–7 %. В процессе разработки и подбора связующего оценивали его влияние на процессы укладки массы, поведение в сушке, спекание при температуре эксплуатации и коррозионную устойчивость. Одна из поставленных задач включала требование заказчика к изготовлению нескольких футеровок промежуточных ковшей в смену с использованием одной торкрет-машины и снижения времени на сушку и разогрев ковша. На основании результатов лабораторных исследований были выбраны три типа связующего материала, замаркированные как JB, GN и TD.

Для сравнительной оценки свойств новых связующих их применяли в периклазовых составах без добавок с использованием периклазовых порошков одного качества и учетом ранее полученных результатов, касающихся выбора оптимального фракционного состава массы. Испытания составов масс, содержащих выбранные связующие,

проводили в одних условиях при контакте со шлаком, состоящим в основном из геленита $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$, алюмината кальция, марганецсодержащей шпинели и микровключений фторида кальция, в период разливки металла. Результаты анализа микроструктуры масс представлены в табл. 3. В образцах футеровки после эксплуатации выделены две зоны: холодная и рабочая. Все образцы с разным содержанием силиката различаются значением общей пористости и характером поровой структуры. В образце со связкой JB мощность рабочей зоны наименьшая (15 мм). В образце со связкой GN толщина спекшегося слоя максимальна (25 мм), а в образце со связкой TD носит промежуточный характер (20 мм). Характерный вид рабочей зоны торкрет-массы показан на рис. 5.

По результатам лабораторных исследований и полупромышленных испытаний выбрана связка JB, максимально удовлетворяющая многочислен-

Таблица 3. Характеристика образцов периклазовой торкрет-массы с различными связками после службы

Зона	Мощность зоны, мм	Фазовый состав	Поры	Общая пористость, %
<i>Образец со связкой JB</i>				
Холодная	15	Спеченный периклаз, монтichelлит в виде пленок шириной до 10 мкм, зерна периклаза окружены силикатной матрицей, состоящей из монтichelлита и форстерита	Закрытые, изолированные размерами до 50–100 мкм и изгибающиеся, тупиковые шириной 25–60 мкм	25–30
Рабочая	20–25	Спеченный периклаз, между зерен силикат-монтichelлит, ближе к рабочей поверхности представлен ларнитом и геленитом, вблизи холодной зоны монтichelлитом, периклаз насыщен марганцем (до 2 % MnO)	Изолированные, округлые размерами до 25–150 мкм	15
<i>Образец со связкой GN</i>				
Холодная	20	Аналогичный образцу со связкой JB	Закрытые, изолированные размерами до 400 мкм и изгибающиеся, тупиковые шириной 100 мкм	20
Рабочая	25	Спеченный периклаз, силикат представлен монтichelлитом, содержащим 3–6 % MnO, и форстеритом, в периклазе 2–3 % MnO; по мере приближения к холодной зоне концентрация MnO снижается до 0	Закрытые, изолированные размерами 20–100 мкм	—
<i>Образец со связкой TD</i>				
Холодная	20	Зерна спеченного периклаза, погруженные в силикатную матрицу, состоящую из монтichelлита, реже форстерита	Изолированные размерами до 70 мкм, сообщающиеся 30–100 мкм, крупные с ответвлениями 100–400 мкм, соединяющиеся с сообщающимися	30
Рабочая	22	Спеченный периклаз, силикат представлен монтichelлитом, содержащим 4–6 % MnO, и форстеритом, в периклазе 2–4 % MnO, по мере приближения к холодной зоне концентрация MnO снижается до 0	Изолированные, неправильной формы размерами 25–200 мкм	—

ным условиям изготовления и эксплуатации футеровки у заказчика. Применение новой связки в сочетании с остальными компонентами массы (с фиксированным составом наполнителя и матрицы, органическим и неорганическим волокном) позволило снизить влажность масс и ускорить процесс сушки торкрет-слоя, уменьшить затраты энергии при сушке. Уменьшена длительность торкретирования за счет изготовления слоя толщиной 100 мм за два прохода. Обычно при толщине слоя массы 50–60 мм и прогревании до 40 °С от тепла арматурного слоя футеровки достаточно 15 мин до полного отвердевания по всему объему. Отсутствуют оползание массы со стен при нанесении торкрет-слоя и усадочные трещины в процессе сушки и разогрева футеровки промежуточного ковша. Длительность изготовления футеровки снизилась на 30 мин. При испытании подобранных составов масс с новым связующим зафиксировано увеличение стойкости футеровки, экс-

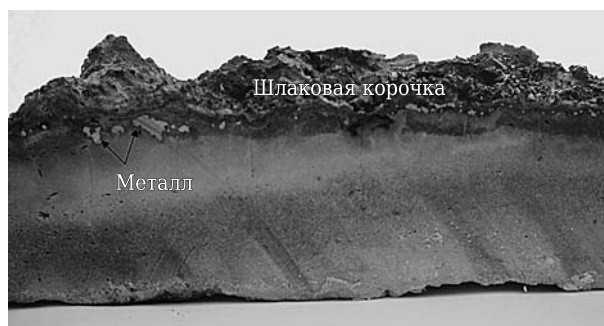


Рис. 5. Образец торкрет-массы после службы

плуатируемой в условиях шлакового режима ($\text{CaO/SiO}_2 < 0,8$). Новое связующее содержит компоненты, которые являются катализатором реакции образования форстерита. Если обычная реакция форстеритообразования в массах начинает активно протекать при достижении 1200 °С, то в последнем случае реакция начинается при дости-

Таблица 4. Характеристика образцов периклазовой торкрет-массы модифицированного состава (образец I и II)

Зона	Мощность, мм	Фазовый состав	Поры	Общая пористость, %
<i>Образец I</i>				
Холодная	10	Спеченный периклаз, минеральная добавка. Все зерна и частицы спеченного периклаза и минеральной добавки окружены вторичной связующей матрицей, являющейся продуктом взаимодействия вяжущих материалов с остальными компонентами массы	Изгибающиеся, трубчатые шириной до 200 мкм	40
Переходная	30	Спеченный периклаз, в поровом пространстве силикатная пленочная масса (монтichelлит) с единичными включениями алюмомагнезической шпинели и перовскита. От рабочей зоны к наименее измененной имеются 3 подзоны: пористостью 10 % (поры изолированные округлые), 20 % (поры изолированные изогнуто-вытянутые) и 32 % (поры изгибающиеся и соединяющиеся размерами до 200 мкм). Четкого перехода между подзонами нет	От сообщающихся до закрытых	16
Рабочая	10	Спеченный периклаз, форстерит, силикатная матрица на основе твердых растворов форстерита с редкими включениями монтichelлита и сложного алюмосиликата. Все соединения в зоне насыщены MnO (2–3 %), особенно периклаз и монтichelлит (до 10 %)	Изолированные, округлые размерами до 400 мкм	5
<i>Образец II</i>				
Холодная	6–10	Спеченный периклаз, форстерит, силикатная масса на основе монтichelлита с единичными включениями алюмомагнезической шпинели и перовскита	Изгибающиеся, соединяющиеся размерами до 200 мкм, реже округлые до 80 мкм	30
Переходная	30	Спеченный периклаз, форстерит, уплотнение за счет силикатов; две подзоны от рабочей зоны пористостью 7 %, у наименее измененной зоны пористостью 18 %	От сообщающихся до закрытых	12–14
Рабочая	10	Спеченный периклаз, форстерит, силикатная матрица на основе твердых растворов форстерита с редкими включениями алюмомагнезической шпинели	Закрытые, изолированные	6–8

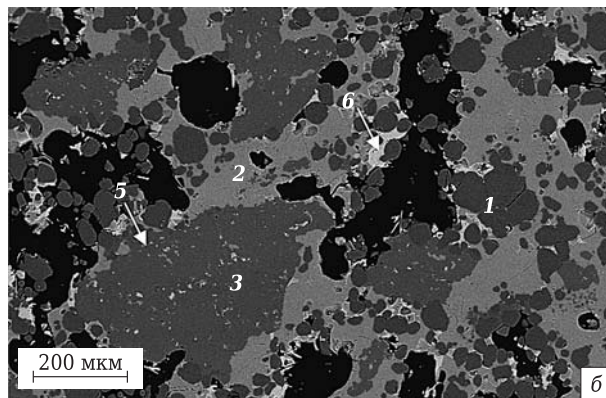
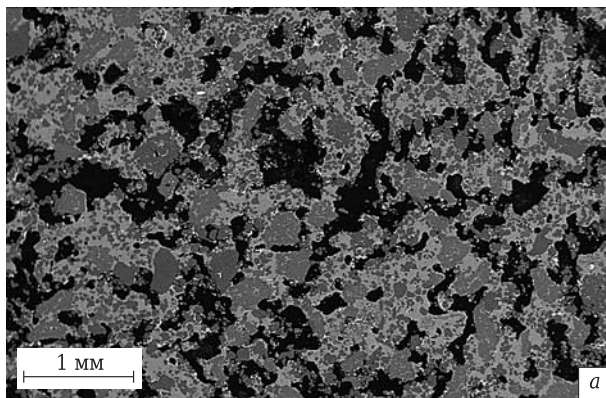


Рис. 6. Микроструктура холодной зоны (РЭМ, детектор BSE): 1 — периклаз; 2 — монтичеллит; 3 — минеральная добавка; 5 — форстерит; 6 — железистая шпинель. а — $\times 25$; б — $\times 100$

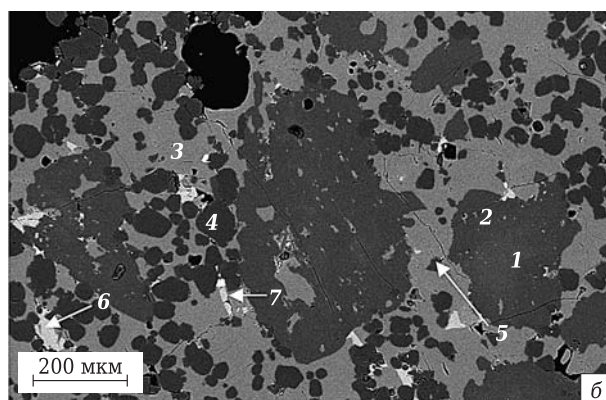
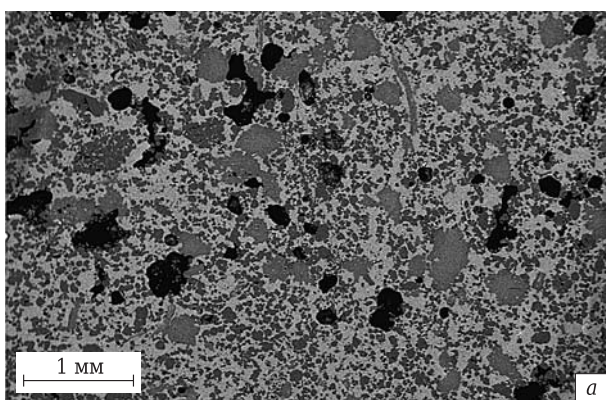


Рис. 7. Микроструктура переходной зоны (РЭМ, детектор BSE): 1 — минеральная добавка; 2 — форстерит; 3 — монтичеллит; 4 — периклаз; 5 — алюмомагнезиальная шпинель; 6 — связующее (следы); 7 — перовскит. а — $\times 25$; б — $\times 100$

жении 650 °С, т. е. на начальном этапе разогрева футеровки.

Различающиеся условия подготовки промежуточных ковшей к разливке металла на металлургических предприятиях потребовали модифицировать связующее JB. Учтены оборудование, длительность сушки и разогрева, скорость изготовления и толщина футеровки, схема, технология изготовления, оборачиваемость ковшей. Для производства масс были выбраны две модификации связующего JB. Первый вариант обеспечивает быстрое отверждение, низкое водопотребление и низкую текучесть масс, второй — текучесть со средним, более плавным отверждением, но длительность отверждения слоя толщиной 60 мм не превышает 30 мин.

Результаты петрографического анализа двух образцов футеровки промежуточных ковшей из масс с использованием модифицированного связующего позволили выделить в них три зоны (табл. 4): холодную — наименее измененную зону (рис. 6), переходную — зону насыщения силикатами (рис. 7) и рабочую — контакт с агрессивной средой (рис. 8), что отличало эти образцы от всех ранее исследованных. Присутствует локально

шлаковая корочка, контактирующая с рабочей поверхностью огнеупора, в которой часто локализованы зерна алюмомагнезиальной шпинели и присутствует марганцовистый форстерит с содержанием MnO до 8 %. В рабочей зоне наблюдается перерождение огнеупора. Минерально-фазовый состав образцов: периклаз 27–29 % (образец I), 28–30 % (образец II), остатки минеральной добавки в обоих образцах 1–2 %, форстерит 38–42 % (образец I) и 35–40 % (образец II), монтичеллит в обоих образцах до 8 %, алюмосиликаты в обоих образцах 3 %, алюмомагнезиальная шпинель от 16 до 18 %. Следует отметить, что образование шпинели происходит только внутри футеровки в зоне контакта со шлаком; в зоне контакта с металлом подобных образований нет. В образцах форстеритовая матрица в совокупности со шпинелью увеличивает стойкость и шлакоустойчивость. На рабочих поверхностях обоих образцов футеровки после службы толщина шлаковой корочки не превышает 2 мм и наблюдается только в самых широких частях. Остальная поверхность ровная, без шлака, что указывает на минимальную смачиваемость футеровки шлаковым расплавом в процессе ее эксплуатации. Оценка влияния торкрет-массы

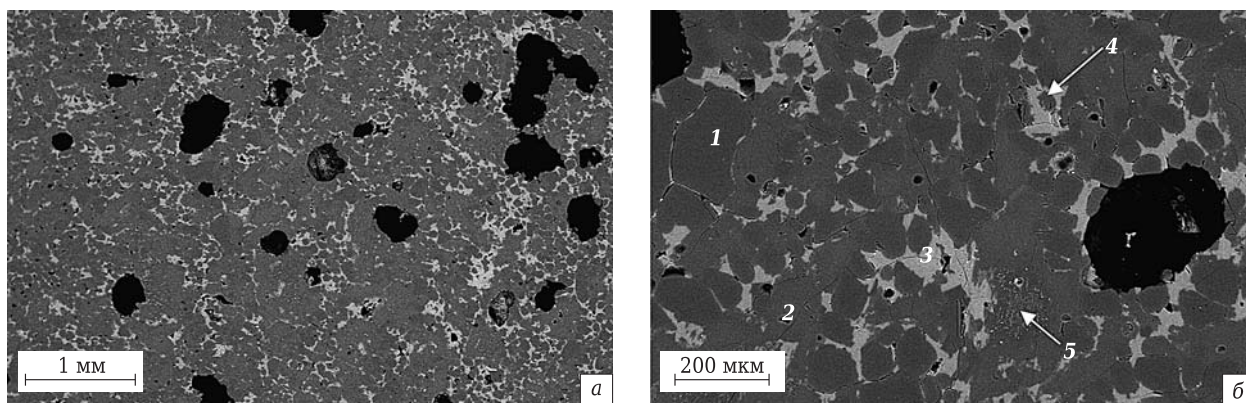


Рис. 8. Микроструктура рабочей зоны (РЭМ, детектор BSE): 1 — периклаз; 2 — форстерит; 3 — монтицеллит; 4 — алюмомagneзиальная шпинель; 5 — магнезиоферрит. а — $\times 25$; б — $\times 100$

на качество металла с написанием актов показало, что состав крупных включений соответствовал составу неметаллических включений, встречающихся в серийных плавках на этапе подготовки металла к разливке. Включений, источником которых могла быть торкрет-масса, не обнаружено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время широкое распространение получили торкрет-массы марок Dalgun P-801, Dalgun P-802, Dalgun P-803, Dalgun P-804 и Dalgun PL-85. В меньших объемах под индивидуальные условия разработаны и поставляются массы марок Dalgun P-703, Dalgun PK-87, Dalgun PKO-75, Dalgun PL-65 и PL-75. Каждая марка разработана под определенный модуль основности с учетом щелочей ($M_o = (MgO + CaO + K_2O + Na_2O)/(SiO_2 + Al_2O_3)$), в контакте с которым находится футеровка.

Торкрет-массы марок Dalgun P-803 и P-801, Dalgun P-703, Dalgun PK-87 работают в контакте со шлаком основного состава или состава, приближенного к основному, с CaO/SiO_2 от 0,75 до 1,00 и обеспечивают разливку стали в течение 14–35 ч. Торкрет-массы марок Dalgun P-802 и P-804, Dalgun PKO-75, Dalgun PL-75 и PL-65 рекомендованы для эксплуатации в промежуточных ковшах с кислым шлаком ($CaO/SiO_2 < 0,75$) и позволяют разливать сталь в течение 30–50 ч.

Данные представлены по результатам мониторинга эксплуатации футеровки промежуточных ковшей на многих металлургических предприятиях. При разработке масс отошли от тенденции поставок только периклазофорстеритовых масс для длинных серий, на новых массах периклазового состава Dalgun P-703 и Dalgun PK-87 достигнута стойкость 30 ч разливки, что соответствует длинным сериям по ряду предприятий.

Разработанные составы масс изготавливаются Группой «Магнезит» в ООО МТМ (г. Сатка).

Потребителями являются более 20 металлургических предприятий. Продукция в полной мере отвечает современным требованиям потребителя, а также обеспечивает необходимую стойкость футеровки промежуточных ковшей и безаварийную разливку металла. Использование в производстве масс порошков специального фракционного состава, соблюдение точного количественного и качественного составов минеральных добавок, связующих в значительной мере повлияли на эксплуатационную надежность торкрет-масс на всех стадиях подготовки промежуточных ковшей МНЛЗ к разливке. Отсутствие спекания масс на всю толщину торкрет-слоя позволяет обеспечить также низкую теплопроводность слоя футеровки — от 0,4 до 0,7 Вт/(м·К) при 1500–1600 °С, что максимально приближено к теплоизоляционным материалам. Применение торкрет-масс Группы «Магнезит» позволяет разливать серии до 50 плавов без спекания с арматурным слоем футеровки промежуточного ковша.

Группа «Магнезит» осуществляет комплексное обеспечение потребителя огнеупорами. В частности, поставляются теплоизоляционные материалы, сухие массы высокоглиноземистого состава для арматурного слоя футеровки, периклазовые и периклазофорстеритовые торкрет-массы, металлоприемники, перегородки и плиты для «бойной» зоны как основного, так и корундового состава, сухие массы для футеровки крышек промежуточных ковшей и т. д. Кроме того, осуществляется инженеринговое обеспечение — от выполнения проекта и поставки материалов до поставки, эксплуатации и ремонта оборудования, необходимого для проведения футеровочных работ на промежуточных ковшах МНЛЗ. ■

Получено 26.09.12

© Л. М. Аксельрод, В. В. Ряшин, Е. И. Поспелова, И. Г. Маряев, 2013 г.