Д. т. н. **С. А. Суворов**, д. т. н. **А. П. Шевчик**, к. т. н. **В. В. Козлов** (✉), к. т. н. **Н. В. Арбузова**

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.36+666.762.11]:[621.746.329:66.043.1

ПОДАВЛЕНИЕ ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ И РЕСУРСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРБОНИРОВАННЫХ ШПИНЕЛЬНОКОРУНДОВЫХ ОГНЕУПОРОВ В ФУТЕРОВКЕ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

Приводятся экспериментальные исследования изменений поровой структуры и физико-технических свойств карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров в разных условиях декарбонизации и образования на их горячей поверхности защитного регулятивного слоя, подавляющего обезуглероживание материала огнеупора и массообмен между футеровкой и потоком шлакового расплава. Рассмотрены результаты промышленных испытаний карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров в рабочем слое футеровки 400-т сталеразливочного ковша, а также топография и расходные удельные коэффициенты огнеупоров по функциональным зонам футеровки ковша, количество продуктов разрушения огнеупоров футеровки за период ее эксплуатации.

Ключевые слова: *карбонированные шпинельнокорундовые огнеупоры, пористая структура, декарбонизация, регулятивное торможение, массообмен, расходный удельный коэффициент футеровки, сталеразливочный ковш, коэффициенты для функциональных зон футеровки.*

Среди карбонированных цирконистых, периклазовых, корундовых и высокоглиноземистых огнеупоров по значимости, объему производства и использования после периклазовых можно выделить насыщенные углеродом (2,5–12,5 мас. %) карбонированные шпинельнокорундовые огнеупоры, например в рабочем слое футеровки сталеразливочных ковшей в зоне металлической ванны, продувочных блоков, фурм для производства металла, свободного от загрязнений продуктами разрушения огнеупоров. Карбонированные шпинельнокорундовые материалы и изделия, как и другие вышеперечисленные, проявляют свои преимущества перед другими видами огнеупоров при подавлении или торможении выгорания углерода, которое является их главным недостатком [1, 2]. К недостаткам относят также деуглеродизацию [3, 4], сопровождающуюся разрыхлением структуры, повышением пористости и ускоренным растворением в шлако-металлических расплавах; склонность к структурному растрескиванию и скалыванию в результате физико-химических объемных преобразований и термомеханических напряжений при превышении их критических значений [5, 6]. Снижение рисков разрушения и увеличение ресурса эксплуатации конструкций (футеровки и др.), выполненных из карбонированных изделий, должны обеспечиваться обоснованными научно-техническими решениями [7, 8], позволяющими противостоять факторам, воздействующим на карбонированные изделия. Эти решения должны основываться на выборе вещественного и химического составов огнеупора, содержания в нем углерода, низкой открытой пористости с ограниченными размерами пор, препятствующими или затрудняющими проникновение в огнеупорные изделия агрессивных реагентов [9, 10], а также на методах и способах восстановления и наращивания изношенных зон футеровки, нейтрализации активности шлаков [11–16].

Цель настоящей работы — исследование поровой структуры и физико-технических свойств карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров в разных условиях декарбонизации, образования на поверхности огнеупора защитного регулятивного слоя, тормозящего и/или подавляющего обезуглероживание огнеупорного материала; промышленные испытания карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров в рабочем слое 400-т сталеплавильных ковшей.

Для исследований использовали образцы 12 исходных базовых химических составов 7-компо-

✉
В. В. Козлов
E-mail: chemic@yandex.ru

нентной системы Al_2O_3–MgO–CaO–Fe_2O_3–SiO_2–$Al_{мет}$–$C_{углерод}$ из выделенной области, ограниченной следующим составом, мас. %: Al_2O_3 70,0–92,0, MgO 1,8–8,0, CaO 0,04–0,25, Fe_2O_3 0,7–2,15, SiO_2 0,15–3,8, $Al_{мет}$ 2,0–3,5, $C_{углерод}$ 2,5–12,5. Структура образцов формировалась образованием фаз Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, Al_4C_3–C в определенном соотношении в зависимости от температуры, исходного химического состава фаз, участвующих в образовании барьерного слоя, защищающего огнеупор от выгорания углерода. Проведены успешные промышленные испытания нового вида огнеупоров в кладке рабочего слоя футеровки 400-т сталеразливочных ковшей.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Открытую пористость, кажущуюся плотность исследуемых образцов определяли по ГОСТ 2409–2014, предел прочности при сжатии при комнатной температуре — по ГОСТ 4071.1–94, предел высокотемпературной прочности при изгибе (1300 °С, среда — окислительная) — по ГОСТ 31040–2002, химический состав сырьевых материалов и пресс-масс — по ГОСТ 2642, содержание углерода — по ГОСТ 2408.4–98 (ИСО 609–96). Для определения термостойкости образцы устанавливали в предварительно разогретую печь до 1300 °С, через 10 мин извлекали из нее и помещали в проточную воду при 20 °С на 5 мин. Затем образцы извлекали из воды и устанавливали на подложку при комнатной температуре на 5 мин. Цикл повторяли до возникновения локальных трещин или до потери 20 % массы образца от первоначальной. Испытания на термостойкость проводили на пяти образцах. Степень окисления углерода определяли на отпрессованных термообработанных при 300 °С образцах с размерами ребра 40 и 50 мм.

Степень окисления n, %, углерода по выраженным на срезе образца зонам (серой обезуглероженной и черной необезуглероженной) вычисляли по формуле

$$n_1 = \frac{S_{общ} - S_{черн}}{S_{общ}} \cdot 100,$$

где $S_{общ}$ — общая площадь сечения разрезанного образца, мм; $S_{черн}$ — площадь сечения необезуглероженной зоны образца, мм.

Глубину обезуглероживания L, мм, определяли по формуле

$$L = \frac{a - b}{2},$$

где a — общая длина стороны среза кубика, мм; b — длина стороны среза образца, параллельной стороне a, мм.

Образцы исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 (излучение Cu K_2, длина волны 1,5 Å) и ртутно-порометрическим методом на дилатометре Сд-6. Средства измерений — приборы PASCAL 140 и PASCAL 240, диапазон измерений от 20 до 0,05 мкм. Для испытаний из разных частей дробленого образца отбирали по четыре куска размерами не более 10 мм. Петрографические исследования микроструктуры проводили на изготовленных из образцов шлифах под микроскопом «Полар-322» в отраженном свете. Дисперсность тонкомолотых порошков определяли на лазерном анализаторе частиц MicroSire 2.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для изготовления образцов использовали плавленые порошки корунда марки ЭКИ-1000 по ТУ 14-194-245–91 фракций 3–1, 1–0,5 и мельче 0,5 мм с содержанием 99,5 % Al_2O_3, 0,03 % SiO_2, 0,051 % Fe_2O_3 и 0,25 % Na_2O; порошки магнезиально-глиноземистой шпинели марки АМШ-66 по ТУ 14-194-259–03 фракций 1–0,5 и мельче 0,5 мм с содержанием 68,4 % Al_2O_3, 33,6 % MgO, 0,6 % CaO, 0,3 % SiO_2, 0,04 % Fe_2O_3; связующие фенольные порошкообразные СТ2163 с коксовым остатком 66 % (по ТУ 6-07-454–93 не менее 57 %); графит чешуйчатый FlakeGraphite-97 зольностью менее 2 %; алюминий марки АСД-1 по ТУ 48-5-2260–87 с содержанием Al_2O_3 99,9 %, проход через сито с размером ячейки 0,063 мм 100 %; гранулы углеродистые ГП-62 (разработка кафедры ХТТНиСМ СПбГТИ) размерами не более 3 мм плотностью 1,69 г/см^3.

Из масс *5*, *7* и *9* (табл. 1) высеяны фракции мельче 0,5 мм шпинели и корунда; в составы *5*, *7* и *9* вводили шпинель фракции 1–0,5 мм в количестве 5 % и тонкомолотую фракцию (<0,063 мм) в количестве 25,0–31,0 %. Массы увлажняли высокотемпературным пластификатором ВТМ в количестве 0,9–1,4 мас. % (сверх 100 %). Из

Таблица 1. **Химический состав образцов карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров***

Состав, масса	Содержание, %						
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	CaO	$C_{ост}$	$Al_{мет}$
1	88,3	1,57	0,19	2,15	0,24	2,5	2,47
2	89,1	1,58	0,13	2,30	0,36	2,4	2,55
3	89,6	1,49	0,13	2,19	0,24	2,6	2,67
4	85,7	1,43	0,19	2,38	0,27	7,4	2,38
5	83,4	2,15	0,36	2,19	0,15	8,3	3,12
6	82,9	1,64	0,27	2,28	0,21	9,5	2,48
7	78,5	2,20	0,40	2,47	0,36	9,9	3,44
8	82,8	1,71	0,32	1,94	0,36	12,0	2,00
9	77,5	2,12	0,42	2,49	0,21	12,3	3,17
10	88,66	1,10	0,15	2,34	0,26	5,06	2,37
11	82,79	0,70	0,26	2,85	0,32	10,40	3,58
12	82,28	0,71	0,26	7,06	0,35	5,80	3,21

* Образцам огнеупоров присвоено сокращенное название КШКО *1–12*. Оптимизированные зерновой и вещественный составы КШКО *1–12*, мас. %: электрокорунд фракции 3–1 мм 21,5–24,1, 2–1 мм 24–27,3, 1–0,5 мм 8,4–10, мельче 0,5 мм 20–10; шпинель $MgAl_2O_4$ фракции 1–0,5 мм 2,5–5,0, мельче 0,5 мм 2,5–5,0.

приготовленных масс на гидравлическом прессе двухсторонним прессованием под давлением 180–200 МПа изготавливали образцы КШКО *1–12* в виде кубиков размерами 40×40 и 50×50 мм и цилиндров диаметром 38 и высотой 50 мм. Сырец термообрабатывали в туннельной печи при 300 °С в течение 20 ч, а затем подвергали коксующему обжигу в силитовой печи в восстановительной среде при 1000 °С в течение 2 ч, обжигу в воздушной среде при 1200 °С в течение 2 ч и обжигу в окислительной среде в туннельной печи при 1510–1530 °С в течение 4,5 ч. Полученные образцы — прототипы безобжиговых карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров обладали открытой пористостью 4,0–8,0 % и кажущейся плотностью 3,26–3,32 г/см^3.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Проблемы деградации свойств и потери работоспособности насыщенных углеродом огнеупоров остаются актуальными. Их необходимо решать на основе регулирования компонентного, химического, фазового составов и пористой структуры огнеупорного материала в условиях внешнего нагружения, конкурентного развития показателей функциональных свойств огнеупора в результате однонаправленного или противоположно направленного их развития до критических значений, заканчивающихся разрушением и потерей работоспособности.

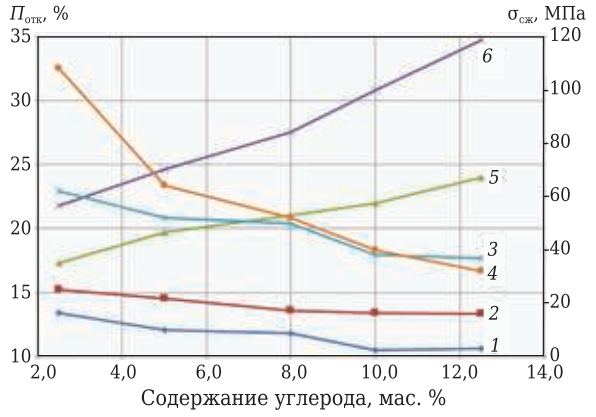

Рис. 1. Изменения предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ (*1–4*) и открытой пористости $П_{отк}$ (*5, 6*) образцов карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров в зависимости от содержания в них углерода: *1* — при 300 °С, среда — ОК; *2* — при 1600 °С, среда — ОК; *3* — при 300 °С, среда — ВС; *4* — при 1600 °С, среда — ВС; *5* — при 1300 °С, среда — ОК; *6* — при 1600 °С, среда — ОК

Рис. 2. Зависимость $П_{отк}$ образцов карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров от степени окисления углерода. Среда — ОК, температура обжига образцов 1300 °С; экспозиция 2 ч; точки *4, 5, 6, 7, 8, 9* соответствуют составам образцов (см. табл. 1)

Возможности химического и физико-химического подходов к решению задачи — противостоять разрушению огнеупора подтверждаются термодинамическим моделированием процесса обезуглероживания в системе Al_2O_3–SiC–Al_4C_3–MgO–$MgAl_2O_4$–H_2O–воздух в интервале 298–2100 К при $V = 4 \cdot 10^{-5}$ м^3/кг (V — содержание воздуха в огнеупоре) и при $V = 2{,}45 \cdot 10^{-3}$ м^3/кг, соответствующем открытой пористости огнеупора 10 %, в условиях сосуществования оксидных фаз с карбидами и углеродом. При $V = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ м^3/кг развиваются процессы выгорания в материале углерода, сопровождающиеся возрастанием пористости и снижением прочности огнеупора, т. е. имеет место противонаправленность изменения функциональных свойств — прочности и пористости. При $V > 2{,}45 \cdot 10^{3}$ м^3/кг в карбонированном огнеупоре протекает окислительный процесс дегазации углерода.

Значения показателей интегративного формирования функциональных свойств находятся в зависимости от содержания в материале углерода (2,5–12,5 %), состава газовой среды (окислительная атмосфера — ОК или восстановительная — ВС) и температуры. Характеризация направления изменения свойств образцов карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров показана на рис. 1.

При повышении содержания углерода в карбонированных шпинельнокорундовых изделиях снижается механическая прочность после термообработки в интервале от 300 до 1600 °С, причем механическая прочность образцов, термообработанных в восстановительной среде, значительно выше, чем у образцов, обожженных в окислительной среде (см. рис. 1). Открытая пористость карбонированных шпинельнокорундовых изделий значительно возрастает в период термообработки при 1300 и 1600 °С (см. рис. 1), причем, чем выше содержание углерода в огнеупоре, тем сильнее возрастает его открытая пористость.

С помощью экстраполяции установлено, что после обжига образца при 1300 °С в течение 2 ч степень окисления углерода составит 5 % при пористости 18 %; при степени окисления 31,5 % пористость достигнет 28 %, при степени окисления 27,5 % составит 25,0 % (рис. 2).

Зависимости кажущейся плотности $\rho_{каж}$ и открытой пористости $П_{отк}$ образцов от исходного содержания в них углерода показаны на рис. 3.

Термостойкость образцов карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров находится в прямой зависимости от содержания в них углерода и шпинели. Введение в состав образца шпинели $MgAl_2O_4$ стабилизирует высокие значения термостойкости. Снижение в образце содержания углерода от 10 до 5 мас. % потребует для поддержания термостойкости вводить в его состав шпинель $MgAl_2O_4$ в количестве до 24–25 мас. %.

Дивергентное разнонаправленное развитие значений показателей свойств в композициях углерода, шпинели, корунда и периклаза при высоких температурах состоит в том, что:

• углерод с повышением температуры выгорает, образуя в огнеупоре пористую среду, снижает теплопроводность и шлакоустойчивость;

• шпинель с повышением температуры увеличивает теплопроводность и шлакоустойчивость корундовых огнеупоров.

Содержание углерода в количестве 5,0 мас. % в карбонированном шпинельнокорундовом огнеупоре следует признать пороговым и с введением в его состав 8,0 мас. % углерода и более приводит к скачкообразному возрастанию термостойкости (в 2–2,5 раза).

При заданных условиях (высокой температуре, газовой среде, содержащей окислитель) степень окисления карбонированного шпинельнокорундового огнеупора должна зависеть от размеров (объема), массы изделия и пористости (объема пор). Разная степень окисления огнеупора проявляется в образовании в сечениях зон материала разных оттенков — от серого (обезуглероженная зона) до черного (необезуглероженная зона). В качестве примера в табл. 1 приведены 12 огнеупорных составов с разной степенью обезуглероживания после многократного проталкивания на вагонетке в туннельной печи образцов карбонированного шпинельнокорундового огнеупора в виде кубиков (100×100 мм), вырезанных из огнеупора. Цикл проталкивания вагонеток 70 ч, из них 4,5 ч при температуре 1510–1530 °С. Степень окисления образцов КШКО-*12* (см. табл. 1, состав *12*) после первого проталкивания вагонетки 64 %, после второго 99 %, после третьего 100 %.

На образцах КШКО-*12* после одного проталкивания вагонетки определяли истинную пористость методом ртутной порометрии (табл. 2).

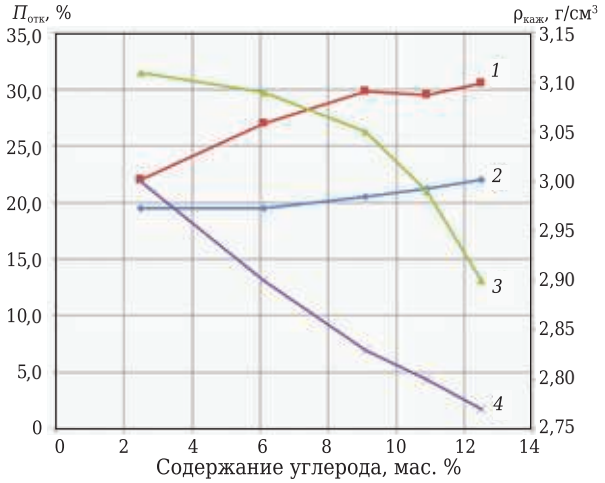

Рис. 3. Зависимости $П_{отк}$ (*1*, *2*) и $\rho_{каж}$ (*3*, *4*) образцов от исходного содержания в них углерода. Температура обжига образцов 1300 (*2*, *3*) и 1530 °С (*1*, *4*). Среда — ОК

Процессы, сопровождающие выгорание углерода из материала, формируют микроструктуру карбонированного огнеупора, объем и вид их пористости, размер пор и их распределение. Эти показатели влияют на физико-химические и физико-технические функциональные свойства огнеупоров, имеющие большое значение для их применения, назначения и эксплуатации (табл. 3).

После обжига образцов КШКО-*12* при 1530 °С (см. табл. 3) в окислительной среде в условиях, ограничивающих поступление окислителя в объем пор, образуется обезуглероженная зона с пористостью, эквивалентной пористости, образующейся при 1000 °С в восстановительной среде, с содержанием 55,81 % пор размерами менее

Таблица 2. **Истинная пористость и потери массы образцов КШКО-*12***

Образец	Истинная пористость, %	Потери массы, %
После термообработки при 300 °С	11,2	До 0,5
После восстановительного обжига при 1000 °С	14,6	0,76
После окислительного обжига при 1300 °С	16,8	2,1
После окислительного обжига при 1530 °С в зоне:		
обезуглероженной	24,7	4,16
необезуглероженной	18,3	4,02

Таблица 3. **Распределение пор по размерам в образцах КШКО-*12***

Температура (термообработки) обжига, °С	Среда при воздействии высокой температуры	Открытая пористость, %	Содержание, %, пор размерами, мкм			
			130–100	100–20	20–5	<5
(300)	Воздух	11,15	0,65	5,50	9,20	84,67
1000	ВС	14,61	1,83	14,13	26,79	57,25
1300	ОК, необезуглероженная зона	15,12	1,95	18,21	25,96	55,81
1530	ОК, обезуглероженная зона	24,56	1,02	17,70	70,98	10,29

5 мкм и 25,96 % пор размерами 20–5 мкм. После воздействия температуры 1530 °С в обезуглероженной зоне огнеупора происходит экстремальное уменьшение на 75 % пор размерами менее 5 мкм, но увеличивается количество пор размерами 100–20 мкм до 17,7 %. Изменение структуры пористости происходит за счет увеличения общей пористости и содержания открытых пор, повышения температуры (табл. 3, 4). На рис. 4 показано изменение открытой пористости в зависимости от условий обжига образцов.

В карбонированном шпинельнокорундовом огнеупоре пористость и степень пропитки расплавом шлака зависят от содержания углерода и степени выгорания углерода, что обусловлено скачкообразным возрастанием пористости и пропитки расплавом основного шлака при превышении порогового содержания углерода в материале (> 7 мас. %). Пористость и плотность безобжиговых огнеупорных изделий в результате неплотной укладки зерен в массе и оставшейся пористости после прессования сырца, сушки и термообработки претерпевают изменения при высоких температурах.

Наполненные углеродом огнеупорные изделия с высокой плотностью и низкой пористостью не спекаются из-за присутствия углеродистого компонента. Напротив, при повышении температуры эти изделия становятся менее плотными с повышенной пористостью, что обусловлено выгоранием углерода в результате окислительных процессов и удалением образующихся газообразных продуктов из объема огнеупора.

Таблица 4. **Трансформация вида пор**

Пористость	Восстановительная среда при температуре, °С		Окислительная среда при температуре, °С	
	300	1000	1300	1510
Общая	18,0	19,2	21,0	26,1
Открытая	10,8	15,6	16,8	24,0
Закрытая	7,2	6,4	4,2	2,1

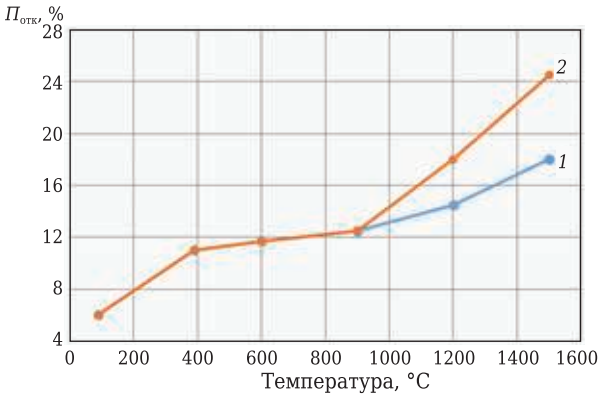

Рис. 4. Изменения $П_{отк}$ образцов карбонированного шпинельнокорундового огнеупора с содержанием углерода 10,4 мас. % в зависимости от температуры и среды обжига (*1* — ВС; *2* — ОК). Экспозиция 2,5 ч

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ КАРБОНИРОВАННЫХ ШПИНЕЛЬНОКОРУНДОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Для оценки изменения свойств и обезуглероживания карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров в промышленных условиях (при переработке сырца стали, выпущенной в ковш из конвертера, в марочную сталь) был выбран состав 12 (см. табл. 1).

На Боровичском комбинате огнеупоров по разработанному технологическому регламенту выпущена опытная партия 55 т огнеупоров усредненного химического состава, мас. %: Al_2O_3 81,54, Fe_2O_3 1,16, CaO 0,26, MgO 7,46, $Al_{мет}$ 3,36, C 5,74 для рабочего слоя футеровки 400-т ковшей. Свойства изделий по данным паспортизации: $\sigma_{сж}$ 84,5 МПа (среднее значение), $П_{отк}$ 4–6 %, $\rho_{каж}$ 3,22 г/см^3 (среднее значение). Дополнительно были определены температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа 1735 °С, теплопроводность при 800 °С 5,3 Вт/(м·°С), предел прочности при изгибе при 1300 °С 15,7 МПа, распределение пор по размерам: менее 5 мкм 77,17 %, 20–5 мкм 6,25 %, 100–200 мкм 13,35 %, 130–100 мкм 0,92 %.

Работы, связанные с возведением новой футеровки сталеплавильного ковша опытными огнеупорами КШКО-*12*, проводили с соблюдением нормативных требований технологических инструкций. Кладку рабочего слоя футеровки сталеплавильных ковшей № 11 и № 29 в зоне металла с 1-го по 31-й ряд и с 32-го по 42-й ряд выполняли опытными огнеупорами КШКО-*12*. Рабочий слой толщиной 150 мм футеровки ковша № 11 в зоне ванны металла выкладывали на мертеле, затворенном на безводном пластификаторе ВТМ, включающем фурфуриловый спирт, этилцеллозольв, смолу СТ2163. Рабочий слой ковша № 29 в зоне ванны металла выкладывали на водном высокоглиноземистом мертеле, использующемся на комбинате «Северсталь», влажностью 35–40 %, на 10 % большей, чем в ВТМ.

При приемке новой футеровки ковшей № 11 и № 29 были отмечены отклонения от требований технических нормативов: случаи установки в ряд замков, состоящих из двух клинов. Из-за отклонения по форме стальных корпусов ковшей в отдельных зонах футеровки образовывались ступени нависания и углы в кладке. Сушку и разогрев ковшей проводили по действующему в конвертерном производстве регламенту. Технологические параметры эксплуатации футеровки ковшей приведены в табл. 5.

Сталеразливочный ковш № 11 после 47 плавок был остановлен на замену изношенных продувочных фурм и 20 колец футеровки шлакового пояса. После проведенных ремонтных работ ковш использовали в 53 плавках, из них 13 плавок с обработкой на УВД. Эксплуатация ковша

Таблица 5. **Технологические параметры эксплуатации футеровки ковшей № 11 и № 29**

Параметр	Сталеразливочный ковш	
	№ 11	№ 29
Стойкость, плавки	100	89
Количество плавок, обработанных на вакууматоре	13	13
Общее время пребывания жидкого металла в сталеразливочном ковше, ч–мин	362–14	330–47
Время пребывания жидкого металла в сталеразливочном ковше в среднем за 1 плавку, ч–мин	3–37	3–43
Среднее время оборота сталеразливочного ковша, ч–мин	4–56	6–10
Межплавочный простой, ч–мин:		
средний	1–21	1–25
максимальный	7–42	6–04
Температура металла на выходе из конвертера, °С:		
средняя	1684	1689
максимальная	1762	1756
Средняя температура металла после обработки на УДМ, °С	1587	1594
Средняя толщина шлака после УДМ, мм	100	98
Длительность вакуумирования за 1 плавку (в среднем), мин	36	34
Средняя длительность разливки, ч–мин	1–28	1–27

Таблица 6. **Остаточная толщина рабочего слоя футеровки сталеразливочного ковша**

Элемент футеровки	Минимальная/максимальная толщина рабочего слоя, мм/%			
	ковша № 11		ковша № 29	
Правая цапфа	70/48,8	135/90,0	56/33,3	130/86,6
Левая цапфа	80/50	135/90,0	70/46,6	130/86,6

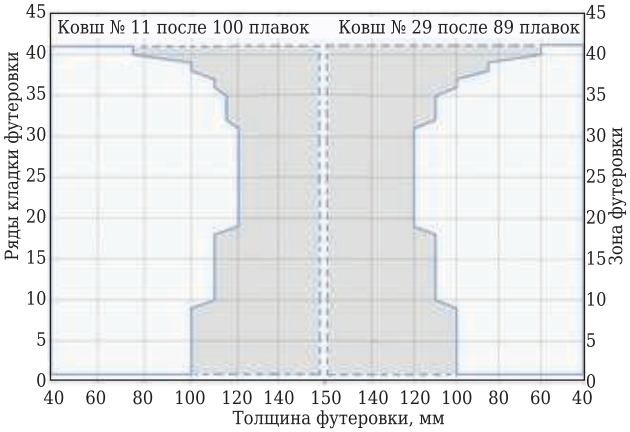

Рис. 5. Топография износа рабочего слоя футеровки ковшей № 11 и № 29: 1–9 — зона продувочных фурм; 10–18 — нижняя зона металла; 19–31 — верхняя зона металла; 32–35 — переходная зона; 36, 37 — нижняя зона шлака; 38, 39 — средняя зона шлака; 40, 41 — верхняя зона шлака

№ 11 была прекращена после 100 плавок из-за износа шлакового пояса и продувочных фурм.

Сталеразливочный ковш № 29 после 42 плавок был остановлен на замену продувочных фурм и 19 рядов огнеупоров шлакового пояса. Повторно ковш был остановлен после 19 плавок на замену продувочных фурм, в третий раз — после 28 плавок из-за износа огнеупоров шлакового пояса и продувочных фурм. В ковше из 89 плавок 13 плавок обработано на УВД с 10 плавками до промежуточного ремонта, с 3 плавками после промежуточных ремонтов. После вывода ковшей № 11 и № 29 из рабочего состояния проведен визуальный осмотр состояния футеровки ковша; следов скалывания рабочего слоя футеровки не выявлено. Износ футеровки определяли по отклонениям размера от 150 мм рабочего слоя кладки за время эксплуатации (табл. 6, рис. 5).

В расчетах характеристик износа (табл. 7, 8) приняты: модель износа толщины футеровки цилиндрами высотой, равной функциональной зоне

Таблица 7. **Удельные характеристики расхода рабочего слоя футеровки 400-т ковша толщиной 0,15 м**

Параметр	Ковш № 11	Ковш № 29
Объем износа футеровки, м^3	1,84	1,94
Масса износа огнеупора, т, за период экспозиции	5,99	6,92
Расход толщины, мм	0,075	0,101
Удельный расход футеровки*, кг/(м^2·ч):		
max	$7{,}0\cdot10^{-1}$	$8{,}8\cdot10^{-1}$
min	$3{,}0\cdot10^{-1}$	$3{,}9\cdot10^{-1}$
Удельное количество перешедших в расплав стали продуктов разрушения огнеупора, кг/плавку	60	70

* Удельный расход кладки периклазоуглеродистого рабочего слоя в зоне шлака $13{,}6\cdot10^{-1}$ кг/(м^2·ч).

Таблица 8. **Расходные характеристики рабочего слоя футеровки сталеплавильного ковша**

Ряды в кладке футеровки	Ковш № 11 (100 плавок)*			Ковш № 29 (89 плавок)*		
	мм/плавку	кг/плавку	кг/(м^2·ч)	мм/плавку	кг/плавку	кг/(м^2·ч)
40–41	$7{,}5\cdot10^{-1}$	5,99	$7{,}0\cdot10^{-1}$	$10{,}1\cdot10^{-1}$	7,72	$8{,}8\cdot10^{-1}$
38–39	$5{,}0\cdot10^{-1}$	3,87	$4{,}5\cdot10^{-1}$	$6{,}6\cdot10^{-1}$	5,48	$6{,}93\cdot10^{-1}$
36–37	$4{,}0\cdot10^{-1}$	2,98	$3{,}5\cdot10^{-1}$	$5{,}6\cdot10^{-1}$	4,35	$4{,}99\cdot10^{-1}$
32–35	$3{,}5\cdot10^{-1}$	5,10	$3{,}1\cdot10^{-1}$	$4{,}5\cdot10^{-1}$	15,88	$4{,}05\cdot10^{-1}$
19–31	$3{,}0\cdot10^{-1}$	10,3	$3{,}5\cdot10^{-1}$	$4{,}0\cdot10^{-1}$	16,99	$3{,}9\cdot10^{-1}$
10–18	$4{,}0\cdot10^{-1}$	14,91	$3{,}7\cdot10^{-1}$	$4{,}5\cdot10^{-1}$	15,88	$4{,}08\cdot10^{-1}$
1–9	$5{,}0\cdot10^{-1}$	17,9	$4{,}59\cdot10^{-1}$	$5{,}6\cdot10^{-1}$	19,0	$5{,}01\cdot10^{-1}$

* Первый и второй показатели — расход огнеупора рабочего слоя, выраженный в мм толщины на 1 плавку (снижение остаточной толщины рабочего слоя) и кг на 1 плавку, третий показатель — удельный массовый расход огнеупора в кг с единицы площади футеровки (1 м^2) на 1 плавку.

футеровки, и толщиной изношенного слоя футеровки по рядам, плотность расплава стали ρ = = 7800 кг/м^3, плотность огнеупора $\rho_{ог}$ = 3260 кг/м^3.

Следует отметить, что технический ресурс эксплуатации рабочего слоя футеровки ковшей № 11 и № 29, выполненного карбонированными огнеупорами (соответственно 100 и 89 плавок), связан с выводом ковшей из эксплуатации из-за разрушения огнеупоров в шлаковом поясе и продувочных фурм, а не с опытной футеровкой из изделий КШКО-*12*. Для ковша № 11: остаточная толщина футеровки 0,104 м (69,3 %), износ 0,046 м (30,7 %), для ковша № 29: остаточная толщина 0,098 м (65,8 %), износ рабочего слоя 0,057 м (34,6 %).

Для представления процессов, проходящих в огнеупорном материале карбонированного шпинельнокорундового состава (6,6 % открытая пористость, 11,5 % закрытая пористость и 18,1 % общая пористость кладки рабочего слоя футеровки 400-т сталеплавильного ковша после 100 плавок), проведен химический анализ проб. В пробе материала, взятой на расстоянии 10–15 мм от горячей поверхности, наблюдались 4,23 мас. % C и отсутствие $Al_{мет}$, в пробе, взятой на расстоянии на 62,5 мм от горячей поверхности, содержалось 1,79 мас. % Al (в исходном составе огнеупора 3,22 мас. % Al). Образование Al_4C_3 начинается при 300 °C и завершается в интервале 1350–1450 °C (всего 4,2 мас. % Al_4C_3). При 1450 °C Al_4C_3 окисляется с образованием Al_2O_3 и CO, что сопровождается увеличением пористости материала. В сечении на расстоянии 62,5 мм от горячей поверхности присутствуют кристаллические фазы: Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, Al_4C_3 и $C_{углерод}$, в обезуглероженном слое (10–15 мм) — фазы Al_2O_3, $MgAl_2O_4$ и, возможно, 0,3 % C. После охлаждения футеровки на поверхности огнеупора образуется остеклованный слой толщиной 1–7 мм, в котором обнаруживаются кристаллы $MgAl_2O_4$ и алюминаты кальция.

Результаты исследований использованы для определения состава фаз в шпинельнокорундовом огнеупоре и составления траектории распределений температуры, углерода, металлического алюминия (рис. 6).

Состав фаз, образующихся в карбонированных шпинельнокорундовых огнеупорах, при службе при 20–300 °C: Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, MgO, $Al_{мет}$, $C_{углерод}$; при 300–800 и 800–1150 °C: Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, MgO, Al_4C_3, $Al_{мет}$, $C_{углерод}$; при 1150–1250 и 1250–1500 °C: Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, Al_4C_3, $C_{углерод}$; при 1500–1620 °C: Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, $C_{углерод}$ (до 0,3 %).

Образец № 1 — из зоны изделия со стороны горячей рабочей поверхности, подвергаемой воздействию температуры 1500–1650 °C и технологических потоков сред разной плотности и интенсивности (шлако-металлического расплава, газовой окислительной и/или восстановительной атмосферой, барботажных потоков при фурменной продувке расплава металла). Образец № 2 — из зоны, отстоящей от поверхности рабочего слоя футеровки на 62,5 мм, с температурой 1150–1250 °C и изолированной от внешней среды части кладки футеровки мертелем, заполняющим швы.

Результаты определения свойств образцов показали (табл. 9), что они близки или совпадают. Результаты химического анализа составов № 1 и 2 проб, отобранных для оценки изменений химического состава в сечении изделий, отслуживших 100 плавок (табл. 10), не подтверждают поступление в объем огнеупора реагентов из ковша, о чем можно судить по балансу химического состава проб.

Износ (разрушение) огнеупорных изделий КШКО-*12* в рабочем слое футеровки ковша обусловлен воздействием химических, физико-

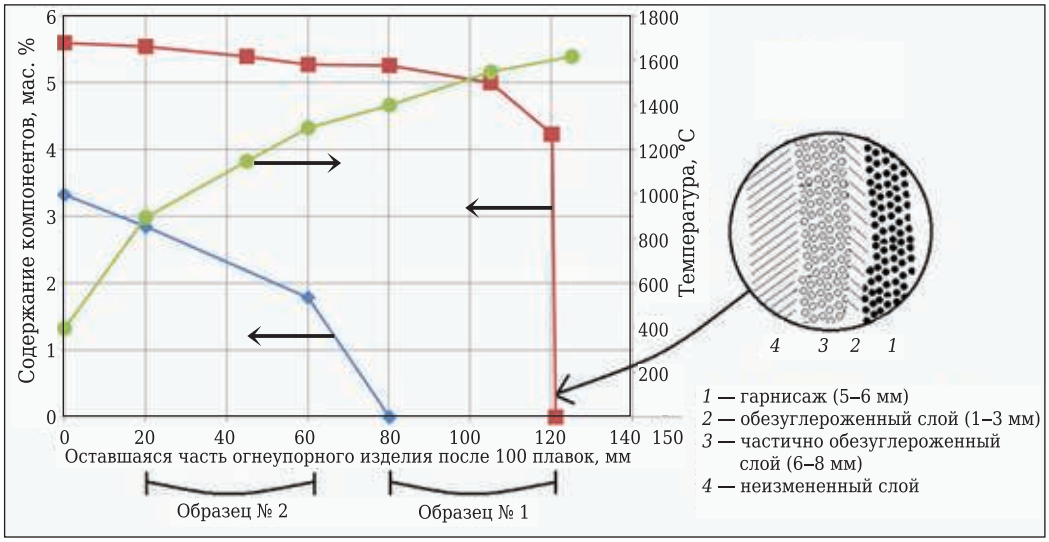

Рис. 6. Схема реконструкции распределения температуры, химического состава в карбонированных шпинельнокорундовых огнеупорах рабочего слоя футеровки после 100 плавок: ◆ — алюминий; ■ — углерод; ● — температура

Таблица 9. **Физико-технические показатели образцов карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров**

Проба	Температурная зона	Кажущаяся плотность, г/см^3	Пористость, %		
			открытая	закрытая	общая
№ 1 после 100 плавок	1550–1580 °С	3,25	6,9	11,7	18,6
№ 2 после 100 плавок	600–1250 °С	3,26	6,6	12,0	18,6
№ 3 (опытная партия)	1550–1600 °С, ВС	3,23	6,5	12,6	17,8

Таблица 10. **Результаты химического анализа проб образцов**

Проба образца	Содержание базового компонента, %				Содержание примесного компонента, %				
	Al_2O_3	MgO	$Al_{мет}$	$C_{углерод}$	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	MnO
№ 1, горячая	82,1	7,00	–	4,23	0,14	0,30	1,20	0,29	0,23
сторона	86,64	7,28	–	4,40	0,13	0,31	1,25	0,30	0,29
№ 2, холодная	82,67	7,05	1,79	5,26	0,21	0,25	0,98	0,15	0,18
сторона	83,87	7,15	1,82	5,28	0,22	0,26	0,98	0,16	0,15
№ 3 (опытная	81,55	6,90	3,23	5,15	0,27	0,32	0,89	0,1	0,18
партия)	82,0	6,98	3,26	5,50	0,27	0,32	0,89	0,1	0,18

химических, тепловых высокотемпературных факторов нагружения, которые вызывают потерю способности сопротивляться воздействию потоков технологических сред разной плотности, состава и интенсивности, а также термомеханическим напряжениям и структурным изменениям, приводящим к дивергентному изменению показателей свойств огнеупорного материала, изделия, конструкции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Первичная структура карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров, сформированная при параметрах реализованной технологии, из-за газификации углерода подвергается перерождению и влияет на свойства огнеупорного изделия и конструкцию высокотемпературного агрегата. Торможение и/или предотвращение выгорания углерода обусловлены ограничением и/или затруднением поступления в огнеупор расплавов и газовых сред, содержащих в своем составе окислитель.

Эффективным решением торможения выгорания углерода является образование на горячей поверхности огнеупора слоя, который после остывания футеровки диагностируется как ошлакованный (остеклованный) плотный слой без разрывов сплошности.

Использование карбонированных шпинельнокорундовых изделий пористостью менее 10 % с теплопроводностью 5,3 Вт/(м^2·К) в рабочем слое футеровки 400-т сталеплавильных ковшей обеспечивает распределение температуры от горячей поверхности рабочей кладки от 1620–1660 до 600–1000 °С на холодной стороне рабочего слоя кладки футеровки, исключающее нарушения сплошности структуры огнеупора и подавление инфильтрации реагентов в объем огнеупорного материала.

Экспериментально установлены и определены взаимосвязи поризации с декарбонизацией карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров в зависимости от факторов внешнего нагружения. Декарбонизация увеличивается с повышением температуры, а также содержания окислителя, поступающего в зону реакций углерода с окислителем.

Введение в практику оценки качества огнеупорных изделий и технологического ресурса эксплуатации футеровки на основе удельного массового расхода (износа), кг/(м^2·ч), может способствовать повышению объективности критерия цена – ресурс и материальных затрат от эндогенных и экзогенных неметаллических загрязнений расплава металла для достижения требуемого марочного состава стали.

Библиографический список

1. ***Schacht, C. A.*** Refractories handbook. Testing of refractory materials / *C. A. Schacht.* — New York : Marcel Dekker, Inc., 2004. — 518 p.

2. ***Yamaguchi, A.*** Effect of oxygen and nitrogen partial pressure on stability of metal, carbide, nitride and oxide in carbon containing refractories / *A. Yamaguchi* // Taikabutsu Overseas. — 1987. — Vol. 7, № 1. — P. 4–13.

3. ***Семченко, Г. Д.*** Физико-химические аспекты защиты графита от окисления при термообработке масс на этилсиликатной связке / *Г. Д. Семченко* // Огнеупоры и техническая керамика. — 1998. — № 11. — 20 с.

4. ***Синайма, Х.*** Влияние B_4C на окисляемость и коррозионную стойкость MgO–C изделий / *Х. Синайма* // Дзайрё то Пуросесу. — 1991. — Т. 4, № 4. — 1219 с.

5. ***Singh, J. P.*** Microstructure and properties of refractories / *J. P. Singh, S. Banerjee.* — Trans. Tech. Publ., 1993. — 221 p.

6. ***Боровик, С. И.*** Влияние свойств естественных графитов на эксплуатационные свойства углеродсодержащих огнеупоров / *С. И. Боровик, Н. В. Пыхов, Г. А. Лысова, Т. В. Ярушина* // Новые огнеупоры. — 2003. — № 10. — С. 4–9.

7. ***Суворов, С. А.*** Термодинамический анализ химических и фазовых превращений в системе MgO–C–Al–Al_2OC–$Al_8B_4C_7$–Al_4O_4C–Al_2O_3–Al_4C_3–воздух / *С. А. Суворов, А. А. Слободов, В. А. Мусевич, Ф. Р. Иксанов* // Новые огнеупоры. — 2007. — № 10. — С. 44–50.

8. ***Aneziris, C.*** Microstructure evaluation of MgO–C refractories with TiO_2- and Al-additions / *C. Aneziris, J.*

Hubalkova, R. Barabas // J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27, № 1.— P. 73–78.

9. ***Sadrnezhaad, S. K.*** Oxidation mechanism of C in MgO–C refractory bricks / *S. K. Sadrnezhaad, S. Mahshid, B. Hashemi, Z. A. Nemati* // J. Am. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89. — P. 1308–1316. (https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00863.x).

10. ***Hocquet, S.*** Characterization of oxidation phenomena in carbon containing refractory materials for metallurgy / *S. Hocquet, S. Andre, P. J. Erauw* [et al.] // Proceedings of the UNITECR'07, Dresden, Germany, 2007.

11. ***Sheshukov, O. Yu.*** Effect of refining slag phase composition on ladle furnace unit lining life / *O. Yu. Sheshukov, I. V. Nekrasov, M. A. Mikheenkov* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 109–116.

Шешуков, О. Ю. Влияние фазового состава рафинировочного шлака на стойкость футеровки агрегата ковш-печь / О. *Ю. Шешуков, И. В. Некрасов, М. А. Михеенков* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 95–102.

12. ***Темлянцев, М. В.*** Анализ особенностей тепловой обработки периклазоуглеродистых и алюмопериклазоуглеродистых футеровок сталеразливочных ковшей / *М. В. Темлянцев, М. В. Матвеев, К. Е. Костюченко, М. Ю. Лосицкая* // Вестник Российской академии естественных наук (Западно-Сибирское отд.) : сб. науч. тр. — Кемерово : Кузбассвузиздат, 2012. — Вып. 14. — С. 137–142.

13. ***Протопопов, Е. В.*** Исследование высокотемпературного обезуглероживания алюмопериклазоуглеродистых ковшевых огнеупоров / *Е. В. Протопопов, М. В. Темлянцев, Е. М. Запольская* [и др.] / Изв. вузов. Черная металлургия. — 2014. — Т. 57, № 12. — С. 24–28.

14. ***Кащеев, И. Д.*** Оксидноуглеродистые огнеупоры / *И. Д. Кащеев.* — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 265 с.

15. ***Суворов, С. А.*** Карбонированные алюмомагнезиальные изделия для футеровки ковшей : тез. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (Москва, 15–16 апреля 2004 г.) / *С. А. Суворов, А. В. Сакулин* // Новые огнеупоры. — 2004. — № 4. — С. 50–51.

16. ***Просвиров, С. Н.*** Совершенствование футеровки сталеразливочных ковшей / *С. Н. Просвиров, Д. А. Калинин, М. Е. Савкин* // Новые огнеупоры. — 2007. — № 3. — С. 68, 69. ■

Получено 22.03.21
© С. А. Суворов, А. П. Шевчик, В. В. Козлов, Н. В. Арбузова, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

NANOTECH 2021 — Всемирный конгресс по нанотехнологиям и материаловедению

26—27 июля 2021 г., Дубай, ОАЭ

Тематика конгресса:

- Передовые наноматериалы, наночастицы, материаловедение и нанотехнологии
- Молекулярные нанотехнологии и передовые биома териалы и биоустройства
- 2D- и 3D-материалы, «умные материалы»
- Полимеры и аналитическая химия
- Применение нанотехнологий в науке и в разных отраслях, в защите окружающей среды
- Наноструктуры, наноустройства и наносенсоры
- Материаловедение и химия материалов, нанофизика, наука и инженерия полимеров
- Нанотехнологический риск и безопасность
- Материалы для экологически чистых технологий и передовой керамики, композитные материалы

www.nanotechnologyexpo.conferenceseries.com