

К. Т. Н. Л. М. Аксельрод¹ (✉), К. Т. Н. Т. В. Ярушина¹,
К. Т. Н. А. В. Заболотский¹, С. В. Ефимов², В. К. Яценко², С. Ю. Афанасьев²

¹ ООО «Группа Магнезит», Москва, Россия

² ООО «ОМЗ-Спецсталь», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.32+666.762.81]:[621.746.329:66.043.1

СПОСОБЫ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ СРОКА СЛУЖБЫ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ИЗДЕЛИЙ В ФУТЕРОВКЕ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ ОМЗ-СПЕЦСТАЛЬ

Сотрудничество специалистов Группы Магнезит и ОМЗ-Спецсталь в совершенствовании дизайна футеровки на основании моделирования термомеханических напряжений, использования периклазоуглеродистых огнеупоров нового поколения, а также оптимизации состава шлака позволило добиться существенного увеличения стойкости 150-т сталеразливочных ковшей установок вакуумирования и рафинирования стали в ковше ASEA и VD/VOD.

Ключевые слова: сталеразливочный ковш, футеровка, дизайн, термомеханические напряжения, структура огнеупоров, стойкость.

Технология производства стали в ОМЗ-Спецсталь характеризуется особо жесткими условиями ведения процесса. Ассортимент выплавляемых специальных сталей включает низкоуглеродистые, высоколегированные, роторные и др. Практически 100 % плавов проходят внепечную обработку в установках вакуумирования и рафинирования стали ASEA и VD/VOD.

Вместимость сталеразливочных ковшей УВРВ (установка внепечного рафинирования и вакуумирования) составляет 150 т. Традиционно для футеровки сталеразливочных ковшей используют периклазоуглеродистые огнеупоры. Устойчивость к коррозионному воздействию, в первую очередь металлургического шлака, определяется достаточно известными особенностями огнеупоров [1], а также свойствами шлака: его составом, основностью, вязкостью, поверхностным натяжением и т. д. Для повышения срока службы сталеразливочных ковшей их футеровку выполняют дифференцированно, из изделий различного качества, размещая наиболее качественные изделия в шлаковом поясе, а состав шлака по возможности корректируют по содержанию MgO.

МЕХАНИЗМ КОРРОЗИИ ОГНЕУПОРОВ

Рациональный выбор огнеупоров для каждой из зон футеровки должен основываться на знании механизма коррозии, ее кинетики. Процесс износа периклазоуглеродистой футеровки протекает по известной схеме [2, 3]:



Л. М. Аксельрод
E-mail: lakselrod@magnezit.com

– термоокисление углеродистого компонента огнеупора, сопровождающееся укрупнением пор и развитием канальной пористости;

– проникновение металло-шлакового расплава по сформировавшимся порам-каналам, а также по начальным порам и границам зерен в глубь огнеупора, сопровождающееся механохимическим повреждением его матрицы;

– растворение составляющих компонентов огнеупора в шлаке в процессе его диффузии в огнеупор с образованием вторичных силикатов, шпинелидов и др. и дальнейшее проникновение обновленной жидкой фазы в огнеупор по порам и границам зерен, сопровождающееся механохимическим эффектом;

– вымывание крупных зерен периклаза из структуры — эрозия. Это наглядно подтверждается их большей концентрацией в шлаке непосредственно вблизи поверхности раздела огнеупор – шлак.

В общем виде процесс коррозии можно определить как взаимодействие между твердой и жидкой фазами, приводящее к изменению обеих фаз. Растворение огнеупора в жидком шлаке, для оксидоуглеродистых огнеупоров в частности, в первую очередь проходит через растворение матричной части огнеупора, размещенной между крупными зёрнами и состоящей из компонентов размерами в основном менее 0,1 мм. Скорость уменьшения толщины огнеупора рассматривается как процесс растворения и зависит от переноса массы. Скорость растворения может быть выражена известным уравнением

$$v = k(n_s - n_b),$$

где v — скорость растворения; k — коэффициент массопередачи; n_s и n_b — содержание оксида на контакте с огнеупором и в общем объеме шлака.

Известно, что шлак, уже насыщенный твердой фазой, не может разрушить огнеупор, состоящий из этой твердой фазы. Иными словами, скорость коррозии уменьшается с увеличением количества MgO в шлаке [4]. Глубина проникновения шлака выражается не менее известным уравнением

$$L = \frac{\sigma d \cos \theta}{2\eta} t,$$

где L — глубина проникновения, м; σ — поверхностное натяжение жидкого шлака, Н/м; d — диаметр поры, м; θ — краевой угол смачивания, град; η — вязкость шлака, Па·с; t — время, с.

Важным фактором, влияющим на проникновение шлака в огнеупор, является его вязкость, которая в процессе взаимодействия компонентов шлака и огнеупора изменяется. По мере проникновения шлака внутрь огнеупора вязкость шлака увеличивается за счет насыщения растворенными оксидами огнеупора. Более глубокая пропитка огнеупора шлаком возможна только диффузией через вязкий барьерный слой. Как следствие, огнеупор становится достаточно устойчивым даже к шлаку, который не полностью насыщен огнеупорными оксидами. Так как вязкость шлака увеличивается при насыщении его твердыми частицами, вымываемыми из футеровки, критическое значение температуры плавления постепенно повышается, и можно ожидать, что проникновение шлака прекратится, когда температура футеровки станет ниже температуры плавления шлака, обогащенного компонентами огнеупора.

Проникновение шлака в огнеупор облегчается с уменьшением поверхностного натяжения и диаметра пор, а также при краевом угле смачивания $\theta > 90^\circ$. Пористый огнеупор легко подвергается шлаковой коррозии. Проникновение шлака в поры может спровоцировать повреждение футеровки из-за растворения огнеупорного материала в шлаке, а также из-за возникновения трещины между пропитанным слоем и не измененным при циклическом остывании/нагреве как следствие их различных ТКЛР с последующим отслаиванием пропитанного слоя.

Интенсивное перемещение шлака с непрерывным обновлением его состава на контакте с огнеупором повышает скорость растворения огнеупора; этот процесс типичен для ASEA и VOD.

АНАЛИЗ ШЛАКА

Огнеупоры футеровки 150-т сталеразливочных ковшей УВРВ в ОМЗ-Спецсталь подвергаются воздействию шлака переменного состава. Известно, что если первоначальная композиция шлака не насыщена MgO, то футеровка из периклазоуглеродистых изделий подвергается интенсивной коррозии в результате растворения MgO. Обычно коррозия огнеупоров значительна в тех случаях, если активность MgO слишком низкая, а объемы FeO и Al_2O_3 в шлаке велики [5].

Используя эмпирические модели, например модели Шурмана и Колма [6], Парка и Ли [7], Шурмана и Колма [8], а также диаграммы Преториуса и Карлайла [9], рассчитали концентрацию Bi насыщения шлака MgO. Bi — обозначает соотношение между огнеупорными оксидами CaO и MgO и флюсующими оксидами Al_2O_3 , SiO_2 , FeO, MnO:

B2 – CaO/SiO_2 ,

B3 – $CaO/(SiO_2 + Al_2O_3)$,

B4 – $(CaO + MgO)/(SiO_2 + Al_2O_3)$,

B5 – $(CaO + MgO)/(SiO_2 + Al_2O_3 + FeO + MnO)$

или $(CaO + MgO)/(SiO_2 + Al_2O_3 + CaF_2)$.

Уровни насыщения MgO шлаков CaO– SiO_2 – Al_2O_3 в соответствии с моделями Шурмана и Колма [6], Парка и Ли [7], Преториуса и Карлайла [9] показаны на рис. 1. Расчеты показали, что коррозионный потенциал шлака ОМЗ-Спецсталь довольно высок: B2 находится в пределах 3,50–5,10, B3 — в пределах 1,47–1,93, B4 — в пределах 1,69–2,60, а B5 — в пределах 1,68–2,53. Минимизация коррозионного потенциала шлака возможна за счет добавки в расплав необходимого объема MgO или CaO.

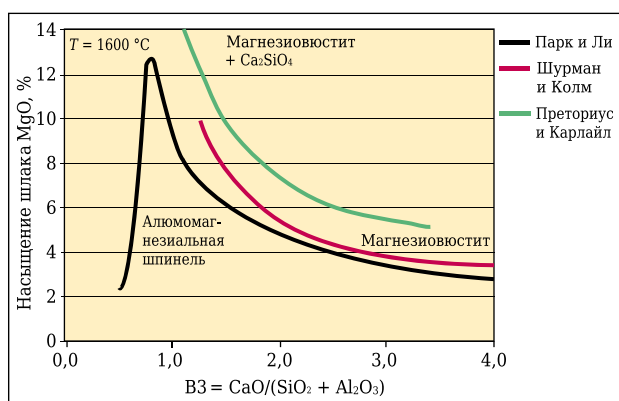


Рис. 1. Уровни насыщения MgO шлаков CaO– SiO_2 – Al_2O_3 в соответствии с моделями Шурмана и Колма [6], Парка и Ли [7], Преториуса и Карлайла [9]

ВЫБОР МАТЕРИАЛА ФУТЕРОВКИ

Опыт эксплуатации периклазоуглеродистых изделий в сталеразливочных ковшах на разных предприятиях показывает, что скорость износа зависит как от состава шлака, так и от состава и качественных характеристик огнеупора. Важнейшую роль в этом процессе играют не только размер кристаллов периклаза и его структурные особенности, но и вещественный состав матрицы, качество углеродистого связующего, графита и другие показатели, определяющие ее устойчивость к факторам износа [10–12].

Вещественный состав периклазоуглеродистых изделий для выполнения рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей ОМЗ-Спецсталь подобран на основании расчетов термомеханических напряжений в футеровке, учета факторов износа и опыта использования огнеупоров Группы Магнезит на различных метал-

лургических предприятиях. В качестве основного компонента при изготовлении огнеупоров использовали плавный периклаз марки ГМПП 97,5 производства Группы Магнезит. К особенностям этого вида периклаза относятся: высокое содержание MgO (не менее 97,6 %), большой размер кристаллов периклаза (70 % кристаллов >500 мкм), высокая кажущаяся плотность (не менее 3,50 г/см³), отсутствие непрерывной прослойки силикатной фазы между кристаллами.

Анализ микроструктуры плавного периклаза марки ГМПП 97,5 показал (рис. 2), что силикатная фаза в периклазе состоит из монтчеллита и мервинита и представлена в виде прослоек толщиной 10–20 мкм между кристаллами. Доля силикатов настолько мала, что прослойки довольно часто прерываются. Часть силикатной фазы распределена непосредственно в кристаллах периклаза в виде округлых включений. По нашему мнению [2], для столь чистых периклазов качество силикатной составляющей не играет существенной роли, что неоднократно было подтверждено службой огнеупоров в шлаковом поясе сталеразливочных ковшей.

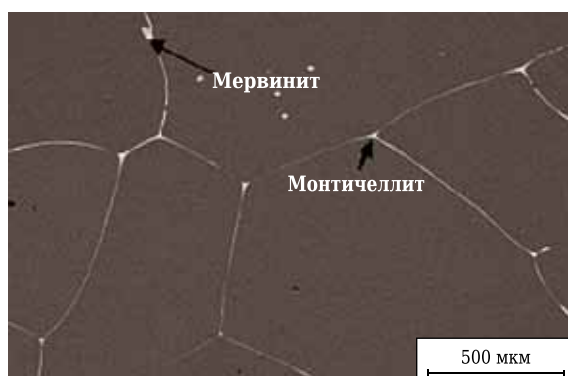


Рис. 2. Микроструктура образца плавного периклаза марки ГМПП 97,5. РЭМ. Детектор BSE. $\times 100$

Физико-химические показатели изделий после термообработки и кокования при 1000 °C (средние значения)

Показатели	Зона футеровки	
	стены	шлаковый пояс
Массовая доля MgO (на прокаленное вещество), %	93,5	94,7
Массовая доля C, %	7,84	11,65
Предел прочности при сжатии, МПа:		
после термообработки	42,3	45,4
после кокования при 1000 °C	33,0	40,5
Кажущаяся плотность, г/см ³ :		
после термообработки	3,02	3,04
после кокования при 1000 °C	2,98	3,01
Открытая пористость, %:		
после термообработки	4,4	3,1
после кокования при 1000 °C	9,0	8,3

Для повышения устойчивости углеродной составляющей огнеупоров к окислению, а также устойчивости их микроструктуры к механическому воздействию металло-шлакового расплава матричную часть усилили функциональными добавками, а в качестве связующей использовали жидкую новолачную смолу с высокой степенью полимеризации. Физико-химические показатели изделий после термообработки и кокования при 1000 °C представлены в таблице.

РАСЧЕТ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ФУТЕРОВКЕ

По результатам анализа топографии износа огнеупоров после первых испытаний и изучения особенностей технологии эксплуатации были выполнены расчеты термомеханических напряжений в рабочем слое футеровки сталеразливочного ковша в зависимости от его профиля. Вариант № 1: стены и шлаковый пояс выполнены изделиями одинаковой толщины — 180 мм (рис. 3, а, б). Вариант № 2: стены оставлены без изменений, а толщина изделий в шлаковом поясе увеличена до 220 мм (рис. 3, в). Вариант № 3: толщина стен 180 мм, в шлаковом поясе 220 мм, в переходной зоне (2 ряда) 200 мм (рис. 3, г). Расчеты показали, что термомеханические напряжения в футеровке существенно изменяются при изменении ее дизайна и могут быть оптимизированы.

ИСПЫТАНИЕ ОГНЕУПОРОВ В СЛУЖБЕ

Испытания в службе шести экспериментальных комплектов футеровки 150-т сталеразливочных ковшей УВРВ, выполненных по оптимизированному дизайну (вариант № 3), при обработке коррозионно-стойких марок стали в условиях ОМЗ-Спецсталь показали увеличение стойкости в среднем на 27 %.

Коррозионный потенциал шлака в период испытаний ВЗ находился на уровне 1,47–1,53, что соответствовало оптимальному составу в металлургии (ВЗ ~1,5). Показатель шлака В5 составлял 1,68–1,93 (оптимальный уровень В5 > 1,6). Общие объемы MnO и FeO были невысоки и составляли 0,3–1,2 %, что исключало окисление добавок Si и Al (антиоксиданты). Расчеты показали соответствие между плавками и рассчитанными линиями насыщения шлака, что эффективно снизило износ футеровки ковшей.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОГНЕУПОРОВ ПОСЛЕ СЛУЖБЫ

Результаты исследований периклазоуглеродистых огнеупоров после службы в шлаковом поясе сталеразливочного ковша подтвердили, что конечная фаза износа огнеупора носила механо-химический характер и процесс вымывания зерен периклаза из окислившегося огнеупора опережал процесс взаимодействия шлака с компонентами матрицы в межзеренном пространстве (рис. 4).

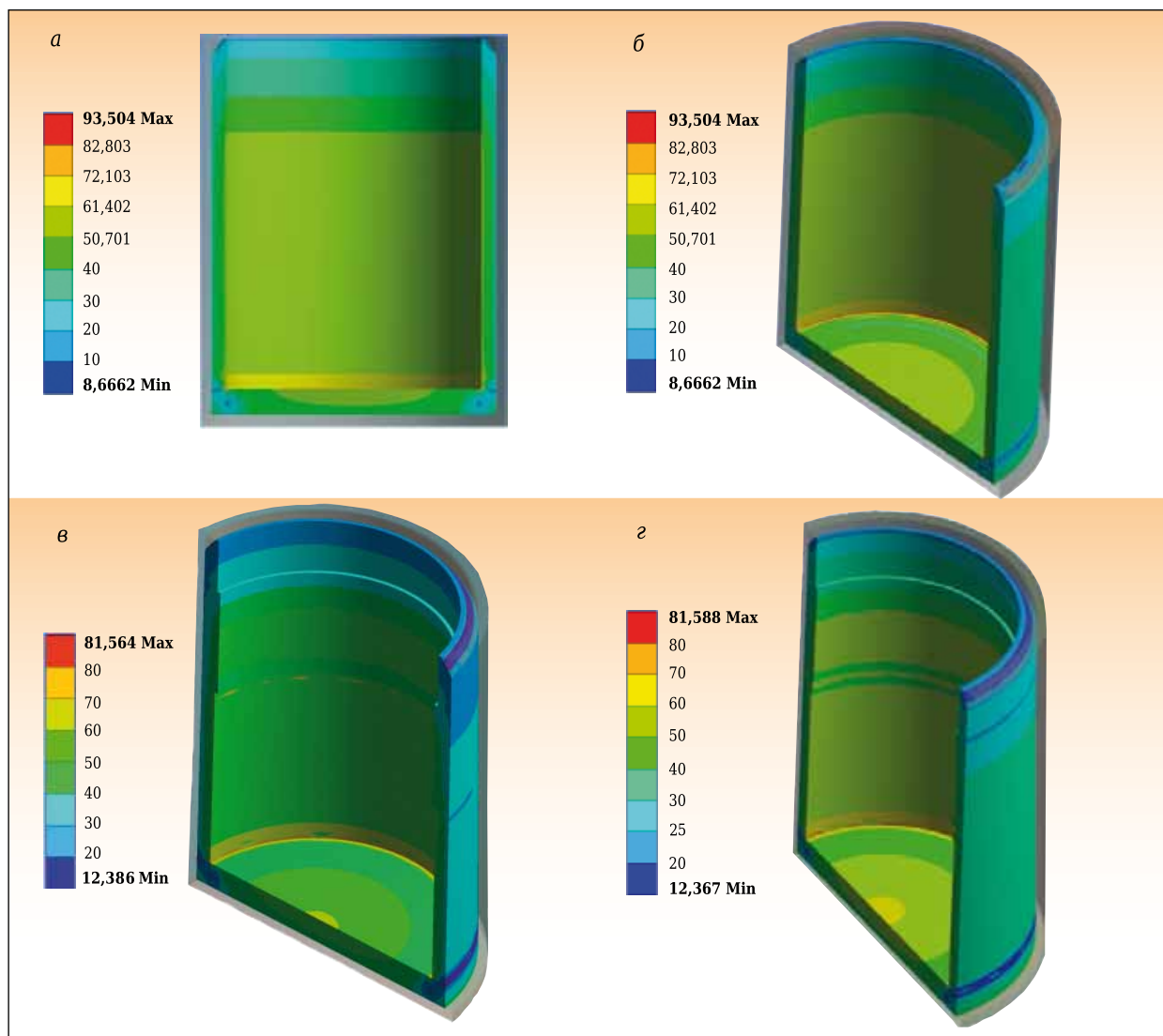


Рис. 3. Термомеханические напряжения в футеровке 150-т сталеразливочного ковша при изменении ее дизайна

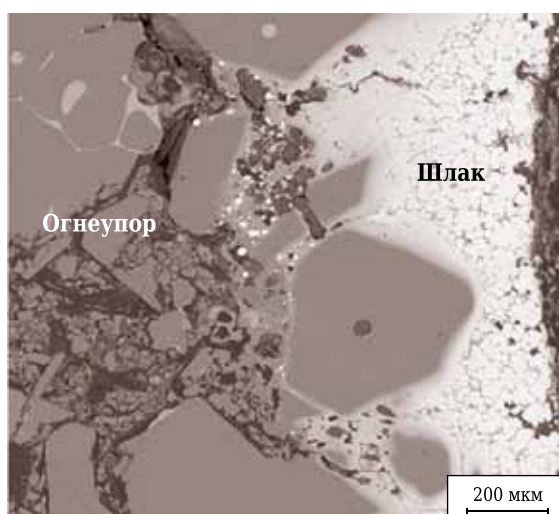


Рис. 4. Микроструктура рабочего слоя образца периклазоуглеродистого изделия после службы. Вымывание зерен плавящего периклаза на контакте со шлаком

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная индивидуально для 150-т сталеразливочных ковшей УВРВ ОМЗ-Спецсталь схема футеровки из высококачественных огнеупорных материалов производства Группы Магнезит в сочетании с высокомагнезиальным флюсом позволила существенно увеличить стойкость футеровки и снизить удельный расход огнеупоров.

Библиографический список

1. **Роучка, Г.** Огнеупорные материалы : справочник / Г. Роучка, Х. Вутнау. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
2. **Akselrod, L. M.** Two challenges to the system of periclase quality evaluation / L. M. Akselrod, I. G. Maryasev, A. A. Platonov, D. R. Melnikova // METEC & ESTAD 2015, Düsseldorf, Germany, June 2015.
3. **Jansson, S.** Corrosion mechanism and kinetic behavior of refractory materials in contact with CaO–Al₂O₃–MgO–

SiO₂ / S. Jansson, V. Brabie, L. Bohlin // The South African Institute of Mining and Metallurgy. — 2004. — P. 341–348.

4. **Оржех, М. Б.** Практика применения магниезальных модификаторов шлака в электросталеплавильных печах и сталеразливочных ковшах / М. Б. Оржех, Л. М. Аксельрод, М. Б. Турчин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 6. — С. 56–58.

5. **Kirschen, M.** Customer-specific analysis of steelmaking slags to provide process and refractory lining lifetime improvements in steel treatment ladles and EAFs / M. Kirschen, S. Oliveira, E. Shikhmetov, M. Hock // RHI Bulletin. — 2012. — № 1. — P. 20–25.

6. **Schurmann, E.** Mathematische Beschreibung der MgO-Satting in komplexen Stahlwerksschlacken beim Gleichgewicht mit flüssigem Eisen / E. Schurmann, I. Kolm // Steel research. — 1986. — Vol. 57. — P. 7–12.

7. **Park, J.** Reaction Equilibria Between Liquid Iron and CaO–Al₂O₃–MgO–SiO₂–FeO–MnO–P₂O₅ Slag / J. Park, K. Lee // Proceedings 79th Steelmaking Conference, Iron and Steel Society, Pittsburgh, USA, March 24–27, 1996. — P. 165–171.

8. **Kwong, K.** Thermodynamic Calculations Predicting MgO EAF Slag for Use in EAF Steel Production / K. Kwong, J. Bennett, R. Krabbe, H. Thomas // The Minerals,

Metals & Materials Society. Supplemental Proceedings. Materials Characterization, Computation and Modeling. — 2009. — Vol. 2. — P. 63–70.

9. **Pretorius, E. B.** Foamy Slag Fundamentals and Their Practical Application to EAF Steelmaking / E. B. Pretorius, R. C. Carlisle // Iron and Steelmaker. — 1999. — Vol. 26, № 10. — P. 79–88.

10. **Riepl, K.** Large Crystal Magnesia Clinker for Advanced Refractories, an Update and Overview / K. Riepl, H. Barthel // UNITECR, 1991. — P. 97–101.

11. **Кащеев, И. Д.** Оксидоуглеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М.: Интермет инжиниринг, 2000. — 265 с.

12. **Аксельрод, Л. М.** Огнеупоры для сталеплавильного производства, в том числе периклазоуглеродистые: доступность, стойкость, экономика, экология / Л. М. Аксельрод // Сб. трудов XIII Международного конгресса сталеплавильщиков, г. Полевской, 12–18 октября 2014 г. — С. 42–48. ■

Получено 02.02.16

© Л. М. Аксельрод, Т. В. Ярушина,

А. В. Заболотский, С. В. Ефимов,

В. К. Яценко, С. Ю. Афанасьев, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

June 26 – 30, 2016 Toronto Marriott Downtown Eaton Centre Hotel Toronto, Ontario Canada	
9th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites – HTCMC 9	Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development – GFMAT 2016
HTCMC 9 — 9-я международная конференция по высокотемпературной керамике и композитам 26–30 июня 2016 г. г. Торонто, Канада	
Темы: • Моделирование и конструирование новых материалов и процессов • Проектирование и разработка современных керамических волокон в композитах: симпозиум в честь профессора R. Naslain • Инновационный дизайн, передовые обработки и технологии производства • Материалы для экстремальных условий: сверхвысокотемпературная керамика и наноламинированные тройные карбиды и нитриды (MAX-фазы) • Полимерные производные керамики и композитов • Расширенные тепловые и экологические барьерные покрытия: обработка, свойства и применение • Термомеханическое поведение и производительность композитов • Керамическая интеграция и добавки в технологии производства • Компонент тестирования и оценка композитов • Энергетика в аэрокосмической промышленности: проблемы и возможности	
www.ceramics.org	