

К. Т. Н. Э. А. Вислогузова¹, Д. Т. Н. И. Д. Кашеев², К. Г. Земляной²¹ ОАО ЕВРАЗ НТМК, г. Нижний Тагил, Россия² ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.762.32:66.041.498.043.1

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВА ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ НА СТОЙКОСТЬ ФУТЕРОВКИ КОНВЕРТЕРОВ

Приведены результаты сравнительного анализа заявленных физико-химических и физико-керамических свойств периклазоуглеродистых изделий различных фирм-производителей. Дополнительными исследованиями определены свойства компонентов шихты периклазоуглеродистых изделий (чистота и размер зерен периклаза и графита, прочность до и после коксующего обжига и другие параметры). Приведен анализ остаточной толщины стен и дна конвертера при сопоставимых условиях эксплуатации.

Ключевые слова: конвертер, футеровка, периклазоуглеродистые огнеупоры, антиоксиданты, дифференциация футеровки.

Вопросам качества периклазоуглеродистых огнеупоров в настоящее время уделяется значительное внимание. Это связано с тем, что в агрегатах черной металлургии объем использования этих огнеупоров достаточно велик. От их качества зависит стойкость футеровки. При наличии достоверной информации о качестве изделий, используемых в металлургических агрегатах, можно с большей вероятностью прогнозировать стойкость агрегата и выбирать наиболее оптимальные варианты эксплуатации, а следовательно, и поставщика огнеупорных материалов. Периклазоуглеродистые изделия используются в наиболее ответственных агрегатах черной металлургии (конвертеры, сталеразливочные ковши), поэтому в ОАО ЕВРАЗ НТМК изучают любое предложение, касающееся этих агрегатов.

В существующих российских нормативных документах приводятся показатели, из которых наиболее достоверным является химический состав сырьевых материалов и, следовательно, огнеупора, из которых он изготовлен. Остальные показатели являются производной от технологических параметров производства, оборудования, как производственного, так и лабораторного, наличия независимого контроля, квалификации работников и т. д. Особенно необходима подробная информация о качестве применяемых огнеупоров в связи с ростом внедрения инноваций в производстве чугуна и стали и соответственно с ужесточением условий службы огнеупоров. Огнеупоры для футеровки конвертеров являются достаточно валютоёмкими. Рынок предложений по этим материалам достаточно обширен, поэтому выбор наиболее качественных огнеупоров, адаптированных к определенным условиям эксплуатации, очень важен для экономики предприятия.

В настоящее время в ОАО ЕВРАЗ НТМК реализуется программа по увеличению производства стали в конвертерах до 4,5 млн т в год против про-

ектной 3,5 млн т. Определенные организационные и технологические шаги по этой программе реализованы ранее, что позволило повысить производство стали, но полностью решить поставленную задачу планируется в первую очередь за счет увеличения стойкости футеровки конвертеров до 7000 плавов и более против 4000 до принятия программы, т. е. путем сокращения числа перефутеровок. Увеличение объема производства и повышение стойкости футеровки конвертеров, на первый взгляд, несовместимые проекты, поскольку для повышения стойкости необходим определенный ресурс времени для ухода за футеровкой, что неизбежно связано с простоями и потерями объема производства.

Особенностью конвертерного производства ОАО ЕВРАЗ НТМК является выплавка стали с применением дуплекс-процесса, на первой стадии которого производится деванадизация чугуна с исключением полученного шлака, как товарной продукции, из дальнейшего процесса. В связи с этим выплавка стали на второй стадии процесса осложнена малым количеством шлака, который приходится не только модифицировать магниевыми добавками, но и искусственно увеличивать его количество для дальнейшего раздува и защиты футеровки. В реализации проекта по повышению стойкости футеровки приняли участие девять фирм, которые представили предложения о качестве огнеупоров и материалов для ухода за футеровкой, а также о логистике проведения ремонтов.

Все предложенные огнеупорные изделия для футеровки конвертера были изготовлены в Китае на основе китайского плавящего периклаза, графита, фенольных смол и антиоксидантов с применением высокотехнологичного оборудования по общеизвестной технологии производства углеродосодержащих огнеупоров, производство которых основывается на соблюдении следующих основных условий [1, 2]:

- использование химически чистого плавного периклазового порошка с минимальным содержанием примесей оксидов кремния и железа;
- применение высокого давления прессования для получения плотной структуры изделий;
- применение комплексного углеродсодержащего компонента, включающего связку определенного химического состава.

В процессе тендера были изучены качественные показатели и логистика ремонтов и выбрана продукция нескольких фирм, за испытанием которой проводилось тщательное наблюдение.

Результаты испытаний показали значительное расхождение в стойкости футеровки. Все анализируемые изделия были разделены на 3 группы в зависимости от предполагаемой их стойкости в футеровке конвертера: низкая стойкость (первая группа изделий), удовлетворительная (вторая группа изделий) и высокая (третья группа изделий). Высокая стойкость футеровки — не менее 7000 плавов за кампанию, удовлетворительная — выше уровня, достигнутого на момент реализации проекта (5500–6500 плавов), низкая стойкость соответствовала уровню стойкости футеровки до начала разработки проекта (4000–5500 плавов). Были проведены также дополнительные исследования огнеупоров по этим группам. Анализ показателей огнеупорных изделий по группам, приведенных в сопроводительной документации, представлен в табл. 1. По условиям конфиденциальности не приводятся ни названия фирм, ни принадлежность их к той или иной проверяемой продукции, а также некоторые показатели, которые являются особенностями технологии изготовления огнеупоров. Но главные характеристики изделий, которые, как правило, присутствуют в рекламных материалах фирм, не являются коммерческой тайной и приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что по заявленным показателям приоритет имеют изделия третьей группы,

которые обеспечивают дифференцированный подход к дизайну футеровки конвертера по отдельным зонам. Показатели огнеупоров остальных фирм различаются друг от друга незначительно. Применяемая связка практически у всех производителей комбинированная — на основе синтетической смолы с добавлением пека. Добавка пека в связку повышает высокотемпературную прочность периклазоуглеродистых изделий. Во всех группах изделий используются комплексные антиоксиданты: металлический алюминий или смесь алюминия с кремнием, а также сплав алюминия с магнием, карбиды кремния и бора.

В настоящее время появилась тенденция к исключению антиоксидантов из шихты периклазоуглеродистых изделий. Теоретическое обоснование этому в литературе пока нет, но практика использования таких огнеупоров (по устной информации специалистов некоторых фирм) показала определенное преимущество их при эксплуатации. По-видимому, сложные окислительно-восстановительные реакции антиоксидантов, происходящие в углеродистом изделии, сопровождаются газообразованием и могут вызвать ослабление его структуры. Но присутствие антиоксиданта необходимо, с нашей точки зрения, в таких зонах, как верхний конус, где влияние кислорода на футеровку особенно остро ощущается как за счет интенсивной кислородной продувки, так и за счет кислорода атмосферы при различных остановах работы конвертера.

Введение антиоксидантов в шихту периклазоуглеродистых изделий широко используется с самого начала их применения, еще до внедрения азотирования при раздуве шлака. В дальнейшем в связи с широким внедрением азотирования стали наблюдаться проникновение азота в поры, микротрещины, швы кладки, и появилась информация о приоритетном взаимодействии антиоксидантов с образованием нитридов, которые в дальнейшем

Таблица 1. Качественные показатели изделий, заявленные в предложениях

Показатели	Изделия со стойкостью		
	низкой (<5000 плавов)	удовлетворительной (>5500 плавов)	высокой (>7000 плавов)
Сырье: периклаз	Плавленный	Плавленный	Плавленный
Содержание, мас. %:			
MgO	96,5–98,0	>97	97–98
Графит	8–16	9–15	9–17
Связка	Пекосвязанные	Смола + пек	Углеродистая + пек
Антиоксидант	Al, (Al + Si + SiC), (AlMg + B ₄ C)	(Al + Si), B ₄ C	(Al + SiC), AlMg, Al
Количество типов изделий в футеровке, различающихся по свойствам	3–4	5	6
Предел прочности при сжатии, МПа	>40* ¹	41–42* ¹	35–65* ²
Открытая пористость, %	<4,0	<4,0	1,0–4,0
Кажущаяся плотность, г/см ³	>3,0* ¹	2,98* ²	2,94–3,18* ²
* ¹ Для всех изделий.			
* ² Для разных марок изделий в зависимости от зоны футеровки.			

разлагались под действием углерода. Однако достоверных данных по влиянию азота на эксплуатацию периклазоуглеродистых изделий, содержащих антиоксиданты, пока нет.

Изготовление изделий без антиоксидантов производители объясняют тем, что алюминиевая пудра является взрывоопасным веществом, а пассивированный алюминий является менее активным компонентом, чем пудра. Исключение антиоксидантов рассматривают и с экономической стороны производства, так как при выплавке специальных сталей с ультранизким содержанием алюминия необходимо использовать изделия, не содержащие алюминий.

В литературе по углеродистым огнеупорам [3, 4] присутствие алюминия в периклазоуглеродистых изделиях связывают с образованием карбида алюминия, но количество антиоксиданта в объеме изделия невелико (в основном <3 %), и карбидообразование не может кардинально влиять на служебные свойства изделий. Если карбид алюминия и образуется, то только точечно и локально. Установлено [5], что металлический алюминий в составе шихты является не только антиоксидантом, но и определяет протекание газотранспортных химических реакций образования карбидных и оксинитридных фаз, которые изменяют структуру огнеупорного изделия в процессе эксплуатации, увеличивая долю пор радиусом от 0,005 до 4,5 мкм. В связи с этим исследование влияния антиоксиданта на структуру периклазо-

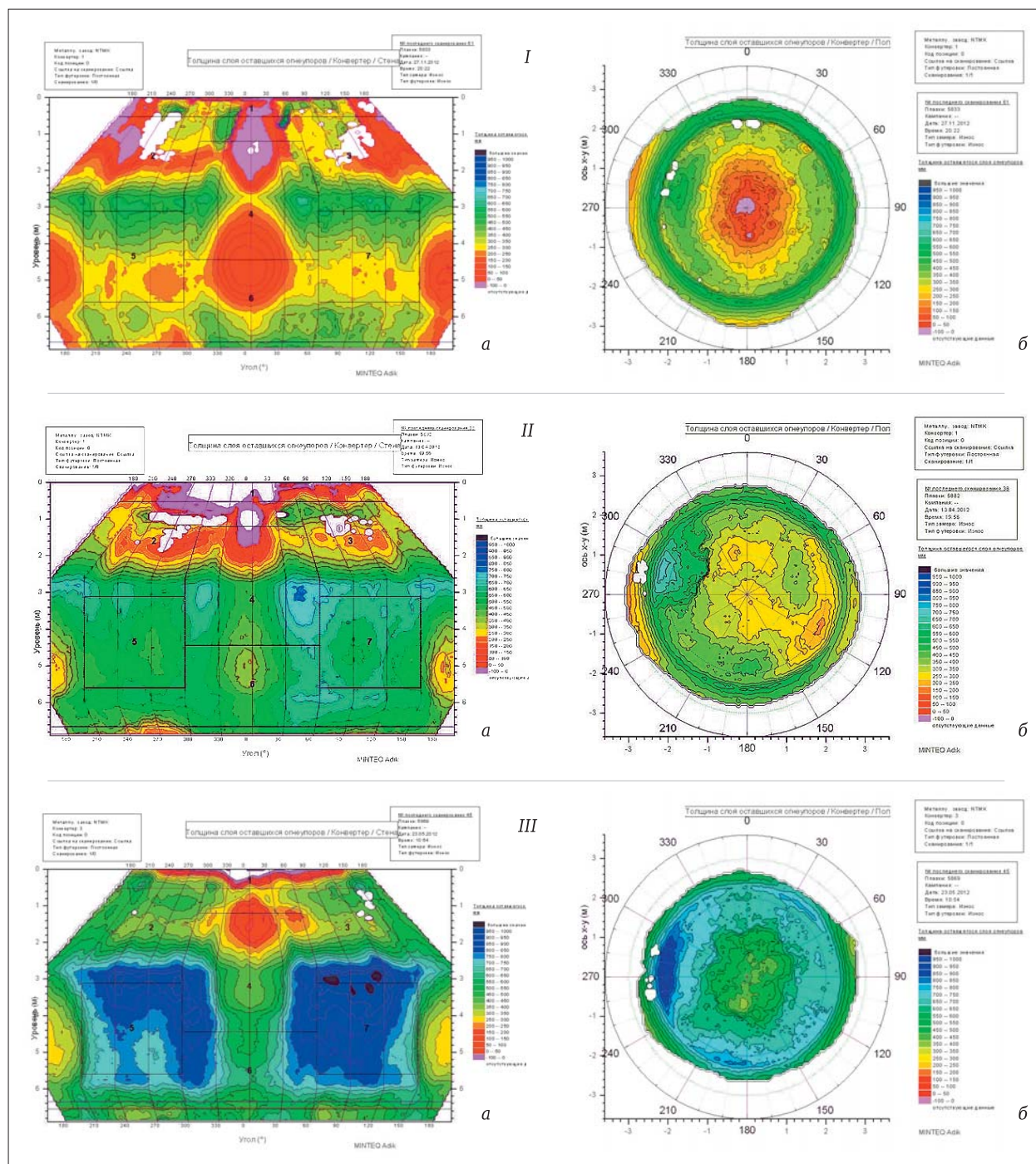
углеродистых изделий при условии постоянного нанесения гарнисажа на футеровку и отсутствии прямого воздействия кислорода представляет отдельный научный интерес, так как в каждом случае введение более стабильного оксида (Al_2O_3) в шихту увеличивает устойчивость менее стабильного (MgO), снижая энергию Гиббса [6, 7]. Термодинамическая устойчивость оксидных огнеупоров в строго восстановительных условиях становится все более важным фактором в последние годы.

Следующим отличием является степень дифференциации футеровки, которая наименьшая у первой группы изделий и наибольшая у третьей. Дифференциация футеровки предусматривает более равномерный износ футеровки по зонам и в целом повышает ее ресурс работы. В связи с этим первый вариант футеровки является наименее выгодным.

Предел прочности при сжатии изделий всех групп имеет практически одинаковое значение, однако в зонах повышенного износа прочность изделий третьей группы составляет более 50 МПа, что превосходит показатели изделий первой и второй групп. Наиболее низкую пористость имеют изделия третьей группы. Анализ представленных свойств периклазоуглеродистых изделий показал, что наилучшим вариантом для футеровки являются огнеупоры третьей группы. Несмотря на некоторые различия в свойствах все они должны были показать стойкость, плавно возрастающую от

Таблица 2. Некоторые свойства компонентов шихты периклазоуглеродистых изделий

Показатели	Изделия со стойкостью		
	низкой (<5000 плавов)	удовлетворительной (5500–6500 плавов)	высокой (>7000 плавов)
Периклазовый порошок	Плавленный	Плавленный	Плавленный $MgO + \sim 5,0\%$ спеченного с кристаллами размерами 80–100 мкм
Размер кристаллов плавленного периклаза, мкм	300–500–580–600–740–760–800–900–1500–1800	1500–2000	800–1000–1100–1200–1300–1500–1600
Пористость зерен, %	3,0–6,0	1,5–2,0	3,0–5,0
Примеси в периклазовом порошке	Недоплав (5–8 %) Рыхлые зерна периклаза (100–120 мкм). Карбонат магния, монтичеллит (1,5–2,5 %). Двухкальциевый силикат	Нет <1,0 (форстерит)	Недоплав (<3 %) <1,0 (оксиды железа и силикаты)
Размер чешуек графита, мкм	(50–90) (150–250)	150–250	60–100–150
Количество антиоксиданта, %	3,0–5,0	2,0–3,5	0,5–3,0
Снижение предела прочности при сжатии после коксования	В 1,5 раза	В 1,4 раза	В 1,3 раза
Пористость (факт.), %:			
до коксования	2,7	2,3	2,0
после коксования	8,3	7,2	7,0
Выявленные замечания	Засоренность плавленного периклаза недоплавом в количестве 5–8 %. Некоторые марки изделий не соответствовали требованиям НТД	Отдельные марки не соответствовали требованиям НТД	Нет



Остаточная толщина стен (а) и дна конвертера (б), футерованного изделиями третьей (III), второй (II) и первой (I) группы

изделий первой группы к третьей. Фактически изделия показали стойкость от менее 5000 плавов до более 7000.

Для установления причин колебаний стойкости футеровки проведены петрографические и термогравиметрические исследования, оценены микроструктура и шлакопротитка огнеупоров, а также физико-механические свойства образцов. Было подтверждено, что основной составляющей периклазоуглеродистых огнеупоров является

плавленный периклаз, качество которого оценивали по следующим параметрам: химический состав, т. е. периклаз должен содержать максимальное количество MgO и, соответственно, минимальное количество примесных оксидов; размер кристаллов, пористость и плотность зерен.

Известно, что чем больше размер кристаллов периклаза, тем он более устойчив против коррозии и эрозии, имеет меньшую пористость и большую плотность [1]. Результаты приведены в табл. 2.

Как следует из табл. 2, основное различие периклазоуглеродистых огнеупоров заключается в качестве исходного периклазового порошка: содержание примесей и наибольший размер кристаллов. Наименьший средний размер кристаллов периклаза у изделий первой группы, наибольший — у изделий второй группы. Но в данном случае большой размер кристаллов оказался не технологичным при изготовлении огнеупоров, поскольку из-за высокого давления прессования в них появлялись трещины и дефекты, по которым происходило разрушение кристаллов, несмотря на то что пористость оставалась на уровне 1,5–2,0 %. В шихту третьей группы изделий периклаз вводили с различным размером кристаллов так же, как и графит, что свидетельствует о более сложной технологии изготовления изделий и их дифференциации при выполнении футеровки.

В производстве изделий первой группы вместе с плавненным периклазом использована непроплавленная корка блока, содержащая карбонат магния, наличие которого подтверждается дериватографическими и петрографическими исследованиями. С коркой в состав шихты привносятся легкоплавкие силикаты, которые снижают итоговое качество периклазового заполнителя. В шихте периклазоуглеродистых изделий третьей группы был отмечен также непроплавленный периклаз, но он содержался в меньшем количестве и вносил в изделия меньше примесей.

В ОАО ЕВРАЗ НТМК осуществляется обязательный входной контроль углеродсодержащих огнеупоров по физическим свойствам до и после коксующего обжига. Этим тестом оценивается качество используемой связки: чем больше содержание коксового остатка, тем выше предел прочности при сжатии огнеупора после коксующего обжига. Показатели прочности изделий после коксующего обжига, как правило, ухудшаются, но в разной степени для продукции разных фирм. Но в некоторых случаях она даже увеличивается, что представляет наибольший интерес для практики (это характерно для шпинельноуглеродистых огнеупоров). В данном случае предел прочности при сжатии снижается, а пористость возрастает от первой группы изделий к третьей. Эти зависимости однозначно коррелируются со стойкостью футеровки конвертера.

Результаты исследования металло- и шлакоустойчивости образцов изделий показали, что образцы первой группы в большей степени обезуглероживаются при испытании, а обезуглероженный слой имеет меньшую прочность, что обуславливается, по всей вероятности, большим содержанием в шихте мелкочешуйчатого графита с высокой степенью окисляемости. На рисунке показан износ футеровки конвертера из изделий трех групп при одной и той же стойкости футеровки.

Безусловно, на износ футеровки и, соответственно, ее стойкость влияют параметры эксплуата-

ции и качество кладки. Что касается последнего, монтаж футеровки конвертеров и сталеразливочных ковшей ведется квалифицированными специалистами ОАО ЕВРАЗ НТМК под контролем представителей фирм — поставщиков изделий.

Относительно условий эксплуатации можно утверждать, что по мере приближения к стойкости 4500 плавов параметры изделий (как негативные, так и положительные) усредняются. В ближайшее время будут подготовлены материалы, позволяющие оценить влияние как качества работ, так и условий эксплуатации на стойкость футеровки конвертера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ показателей качества периклазоуглеродистых огнеупорных изделий, изготовленных различными поставщиками. По результатам эксплуатации футеровки изделия различных поставщиков были разделены на 3 группы по количеству отработанных конвертером плавов.

Для уточнения причин разрушения футеровки проведены дополнительные физико-химические и физико-керамические исследования изделий, что позволило объяснить расхождения в стойкости футеровки и выявить эмпирические зависимости, позволяющие предсказывать стойкость футеровки конвертера.

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Оксидноуглеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М.: Интермет Инжиниринг, 2000. — 265 с.
2. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М.: Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
3. **Кащеев, И. Д.** Взаимодействие алюминия с компонентами периклазоуглеродистых изделий / И. Д. Кащеев, Л. В. Серова // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 118–120.
4. **Kashcheev, I. D.** Interaction between aluminum and periclase-carbon components / I. D. Kashcheev, L. V. Serova // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2006. — Vol. 47, № 2. — P. 125–127.
5. **Porier, J.** The effects of fine and ultra-fine particles on the design of refractory ceramics / J. Porier, P. Prigent, M. L. Bouchetou // *Refractories Worldforum*. — 2011. — Vol. 3, № 2. — P. 99–109.
6. **Серова, Л. В.** Формирование коррозионно-устойчивой структуры корундопериклазоуглеродистых огнеупоров для сталеразливочных ковшей / Л. В. Серова : дис. ... канд. техн. наук, Екатеринбург, 2011. — 153 с.
7. **White, J.** Термодинамическая устойчивость оксидных огнеупоров / J. White // *J. Australian Ceram. Soc.* — 1974. — Vol. 10, № 1. — P. 1–4.
8. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев. — М.: Металлургия, 1996. — 608 с. ■

Получено 11.01.13

© Э. А. Вислогозова, И. Д. Кащеев,
К. Г. Земляной, 2013 г.