

К. т. н. Л. М. Аксельрод¹ (✉), к. т. н. Т. В. Ярушина², А. А. Платонов²,
А. О. Мигашкин², И. В. Аношкин³, А. А. Бессольников⁴, М. А. Ерошин²

¹ ООО «Группа «Магнезит», Москва, Россия

² ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

³ ООО «Группа «Магнезит», г. Магнитогорск, Россия

⁴ ООО «Группа «Магнезит», г. Нижний Тагил, Россия

УДК 666.762.32.017:620.193.46./47]:669.046.517

МЕХАНИЗМ КОРРОЗИИ ПЕРИКЛАЗОХРОМИТОВЫХ ПРЯМОСВЯЗАННЫХ ОГНЕУПОРОВ ВО ВСАСЫВАЮЩЕМ ПАТРУБКЕ RH-ВАКУУМАТОРА

Приведены результаты исследований огнеупорных изделий на основе плавленного периклазохромита после службы во всасывающем патрубке RH-вакууматора на двух металлургических предприятиях. На одном предприятии патрубков эксплуатировали в контакте со шлаком, содержащим в качестве гомогенизирующей добавки плавиковый шпат с глиноземистым шлакообразующим компонентом, на втором — со шлаком, для гомогенизации которого использовали только плавиковый шпат. В обоих случаях, но в различных условиях патрубки отслужили по 100 плавов, длительность эксплуатации 1550–1800 мин. Установлено, что глубина инфильтрации компонентов шлакового расплава в огнеупор зависит от вида гомогенизирующей добавки к шлаку в сталеразливочном ковше. Шлак, содержащий комбинацию плавикового шпата с глиноземистой шлакообразующей добавкой, проникает в микроструктуру огнеупора на большую глубину, что приводит к изменению первоначального фазового состава изделия с образованием большего количества вторичных фаз.

Ключевые слова: RH-вакууматор, всасывающий патрубок, периклазохромитовые огнеупоры, шлакообразующая добавка, механизм коррозии.

ВВЕДЕНИЕ

Внепечная обработка — обязательный раздел в технологии производства высококачественной стали для глубокого рафинирования, экономного легирования и гомогенизации жидкого металла. Основные технологические приемы внепечной обработки стали: контролируемое перемешивание расплава; использование инертного газа, разрежения и вакуума; введение в жидкий металл реагентов рафинирования и легирования; создание безокислительной атмосферы и регулируемых условий удаления примесей в шлак, а также программируемое регулирование температуры жидкого металла [1]. Одним из наиболее эффективных агрегатов для вакуумирования стали является циркуляционный вакууматор типа RH (по названию немецкой фирмы-разработчика Ruhrstahl Heraeus) [2]. В циркуляционном вакууматоре металл из ковша поступает в вакуум-камеру вследствие инъекции инертным газом, подаваемым во всасывающий патрубок, и сливается по сливному патрубку, также погруженному в металл.

Износ огнеупоров зависит преимущественно от следующих факторов: фильтрации расплава шлака и металла в объем огнеупора; химического взаимодействия, происходящего в вакууме между компонентами шлака, жидкого металла и футеровкой; колебаний состава газовой среды и температуры; циклических термомеханических воздействий; конструкции футеровки. Эффективность эксплуатации RH-вакууматора и доля затрат в себестоимости стали при его использовании в технологическом процессе во многом определяются качеством футеровки, в первую очередь футеровки всасывающего патрубка, в котором огнеупоры подвержены максимальному корродирующему воздействию металлошлакового расплава. Наибольшему износу в процессе эксплуатации установки подвергается футеровка всасывающего патрубка, днища и стен вакуум-камеры в зоне ванны металла.

Всасывающий патрубок работает в особо жестких условиях, обусловленных интенсивной циркуляцией расплавленной стали (объем перемещаемого металла может достигать от 100 до 200 т/мин), высокой турбулентностью ее потока под дополнительным воздействием продувки аргоном в сочетании с вакуумом в камере и при наличии термоциклирования: в течение 15–45 мин металл с температурой 1630–1700 °С прокачивается через патрубок, затем футеровка патрубка



Л. М. Аксельрод
E-mail: axelrodlev@yandex.ru

в период между обработкой плавок охлаждается до 1000–1200 °С, а в дальнейшем вновь подвергается интенсивному нагреву при обработке расплавленного металла следующей плавки. Всего за время службы вакууматора в зависимости от его эксплуатационной стойкости осуществляются 80–150 таких циклов, в том числе в сутки от 6 до 11.

Рабочий слой футеровки патрубков обычно выполняют из высокоплотных обожженных периклазохромитовых прямосвязанных огнеупоров, изготовленных из плавленных материалов высокой степени чистоты. Износ периклазохромитовых огнеупоров под воздействием шлака сталеразливочного ковша изучен многими исследователями [3–5], но до сих пор отсутствует единое представление о механизме коррозии, в том числе из-за воздействия шлака, формирующегося после введения в ковш раскислителей (чаще всего Al, Si, Ca) и шлакообразующих материалов. На стойкости огнеупоров отрицательно сказываются процессы восстановления и возгонки компонентов, входящих в состав огнеупоров, и их взаимодействие с продуктами раскисления. При введении раскислителей и шлакообразующих добавок реологические свойства шлака существенно меняются, проникновение компонентов шлака в огнеупор по порам интенсифицируется, его износ ускоряется [2]. Существует мнение [6–16], что в зависимости от состава и основности воздействующего на огнеупор шлака существует возможность подобрать такой состав периклазохромитового огнеупора, который в достаточной степени обеспечит надежность работы металлургического агрегата, а также высокое качество обрабатываемой стали.

Результаты исследований влияния воздействия шлака на стойкость периклазохромитовых огнеупоров разных производителей, проведенных в условиях Уральского института металлов [17, 18] совместно со специалистами НТМК и Группы Магнезит, показали, что при взаимодействии периклазохромитовых огнеупоров со шлаками с высокой растворимостью MgO протекает интенсивная коррозия по границе раздела зерен периклазохромита, периклаза и хромшпинелида. В результате MgO «вымывается» в оксидный расплав, в котором и усваивается шлаком. Зерна хромшпинелида растворяются незначительно из-за низкой растворимости оксидов хрома в маложелезистых шлаках при $\text{CaO/SiO}_2 \geq 1$. Износ периклазохромитовых огнеупоров магнийсодержащими известковоглиноземистыми или известковосиликатными шлаками происходит в первую очередь в результате их проникновения в поры футеровки, взаимодействия с минеральными фазами огнеупора с образованием жидких алюминатов кальция или твердых соединений типа шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, силикатов, в том числе двухкальциевого $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ [19–24].

При капиллярном проникновении расплава огнеупор приобретает явно выраженное зональное строение со специфичным химико-минеральным составом зон, с пониженной в сравнении с исходным состоянием открытой пористостью и с иными упругими и теплофизическими характеристиками. Накопление расплава на рабочей поверхности футеровки либо поглощение его в объеме изделия кроме склонности к капиллярной пропитке также связано с природой шпинелидной части изделия (соотношения $\text{Fe}^{3+} : \text{Al}^{3+} : \text{Cr}^{3+}$) и с основностью воздействующих шлаков. Таким образом, снижение капиллярной пропитки изделий шлаковыми расплавами позволит снизить склонность огнеупора к образованию зон с различными химико-минеральным составом и физическими свойствами (в первую очередь с разными ТКЛР), а также сохранить природу, взаимное соотношение и распределение фаз, полученных при изготовлении изделий.

Вязкость шлака является важнейшим из динамических свойств. Повышенная вязкость затрудняет тепло- и массоперенос в шлаке, вызывает замедление всех процессов. Вязкость шлака зависит от его температуры и состава [25–27]. В практических условиях шлаки не являются гомогенными. Они содержат значительное количество нерастворившихся твердых частиц CaO и MgO, которые имеют высокую температуру плавления. Значение вязкости нормальных шлаков находится в пределах 0,1–0,3 Па·с [28]. Жидкоподвижные шлаки имеют вязкость менее 0,1 Па·с. Вязкость густых шлаков может достигать 0,8–1,0 Па·с и более. Такая высокая вязкость характерна для кислых шлаков, насыщенных SiO_2 [27, 29]. Для шлаков сталеразливочного ковша, проникающих вглубь огнеупоров футеровки патрубка по порам, характерны постепенное увеличение вязкости по мере перемещения по порам и замедление скорости проникновения из-за повышения концентрации MgO.

Для обеспечения хороших рафинирующих свойств шлак должен обладать низкой вязкостью. Таким требованиям отвечают гомогенные шлаки с низким содержанием твердой фазы [30–32]. Традиционно для оптимизации шлакового режима в агрегате внепечной обработки для повышения рафинирующих свойств шлака, в том числе его десульфуризирующей способности, используется плавиковый шпат. Однако на некоторых металлургических предприятиях существует практика использования при внепечной обработке комбинации плавикового шпата и глиноземистых шлакообразующих [33]. Температура плавления смеси эвтектического состава в системе $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1) около 1270 °С [34]. Соответственно, в зависимости от вида разжигающей добавки шлак претерпевает существенные изменения состава и свойств.

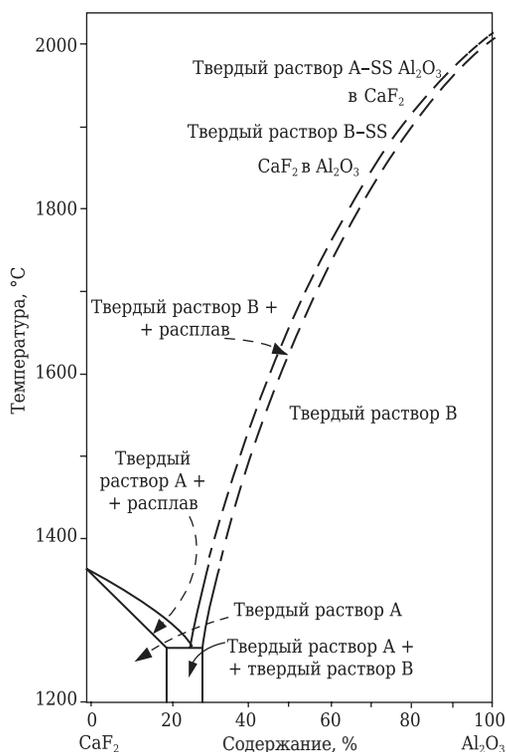


Рис. 1. Диаграмма состояния системы CaF₂-Al₂O₃

В настоящей статье приведены результаты исследований огнеупорных изделий после службы во внутренней футеровке всасывающего патрубка РН-вакууматора. Футеровка изготовлена из огнеупоров марки ХПП-1 производства комбината «Магнезит» на основе плавяного периклазохромита (шпинелида). Исследовали образцы огнеупоров после службы на двух предприятиях, на которых технология внепечной обработки металла включает использование двух разных видов гомогенизирующих добавок. На первом предприятии (А) патрубок эксплуатировали в контакте со шлаком, содержащим комбинацию плавикового шпата с глиноземистым шлакообразующим компонентом, на втором (Б) — со шлаком, для гомогенизации которого использовали только плавиковый шпат.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОГНЕУПОРА ДО СЛУЖБЫ

Производство периклазохромитовых огнеупоров для внепечной обработки стали освоено на комбинате «Магнезит» в конце 70-х – начале 80-х годов после ввода в эксплуатацию цеха по производству плавяных порошков. Изделия марки МХВП на основе плавяного периклазохромитового наполнителя [5] успешно эксплуатировали на ряде предприятий отрасли, в частности в патрубках РН-вакууматора на Магнитогорском металлургическом комбинате. Впоследствии позиции комбината «Магнезит» на рынке были утрачены в связи с более высокой эксплуатационной стойкостью импортных изделий.

За последние годы специалистами Группы Магнезит разработана и освоена на комбинате «Магнезит» технология изготовления высокоплотных прямосвязанных хромитопериклазовых огнеупоров [35], качество которых позволяет гарантировать стойкость футеровки не ниже, чем выполненной из импортных изделий. В настоящее время разработанные изделия с успехом используют на ряде металлургических предприятий, в первую очередь России, они составляют достойную конкуренцию зарубежным аналогам. Ниже приведены типичные физико-химические показатели изделий марки ХПП-1:

Массовая доля, %:

MgO.....	59,8
Al ₂ O ₃	4,98
SiO ₂	0,86
CaO.....	0,76
Fe ₂ O ₃	10,9
Cr ₂ O ₃	21,7

Открытая пористость, %..... 8,0
 Предел прочности при сжатии, %..... 138,8
 Предел прочности при изгибе, МПа, при температуре, °С:

600.....	14,5
900.....	16,3
1200.....	24,0
1400.....	10,4

Температура начала размягчения под нагрузкой (по ИСО 1893-89), °С..... >1700
 Газопроницаемость, мкм²..... 0,151
 Размер эффективных пор, мкм..... 5,05
 Относительное удлинение в интервале 20-1500 °С..... 1,696

Массу для изготовления изделий марки ХПП-1 готовят в смесителе интенсивного действия, изделия формуют на гидравлических прессах фирмы Laeis, Германия, высокотемпературный обжиг производят в печи периодического действия фирмы HED, США, либо в туннельной печи. Изделия подвергают шлифованию на станках фирмы Wassmer, Германия, затем производят контрольную сборку (стендирование) патрубка с контролем качества вертикальных и горизонтальных швов. Для снижения открытой пористости изделия пропитывают раствором сульфата магния (эпсомита), который впоследствии при разогреве футеровки вакууматора до температуры эксплуатации (800-900 °С) и в процессе службы трансформируется непосредственно в порах в активный MgO. При контакте с проникающим в поры шлаком активный MgO повышает его вязкость, снижая тем самым скорость инфильтрации. Основные физико-технические показатели изделий марки ХПП-1 подтверждают, что огнеупоры производства комбината «Магнезит» аналогичны огнеупорам других фирм, присутствующим на российском рынке. Эффективность найденных и реализованных технологических решений подтверждается также структурными и фазовыми особенностями продукции и, соответственно, ее высокой эксплуатационной стойкостью.

Общая пористость огнеупора марки ХПП-1 до службы, определенная на установке Pascal-240 методом ртутной порометрии, составляет 8,94 %. В поровом пространстве доля «опасных», склонных к заполнению расплавом шлака пор размерами 5–25 мкм составляет 17,82 %, доля пор размерами менее 5 мкм 63,18 %. Распределение пор по размерам показано на рис. 2. Минерально-фазовый состав огнеупора включает периклаз (56–57 %), хромшпинелид (40–42 %), силикаты (2–3 %). Микроструктура огнеупора показана на рис. 3, 4. Зерна периклаза моно- (200–1200 мкм) и поликристаллического строения размерами до 4000 мкм равномерно насыщены микровключениями хромшпинелида размерами 1–8 мкм (в отдельных зернах до 100 мкм), имеют неправильную округло-деформированную форму. Хромшпинелид наблюдается в кристаллах периклаза в виде точечных микровключений, равномерно распределенных по объему зерен, а также в межзеренном пространстве в виде прослоек шириной до 100 мкм. Силикаты монтичеллит $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ($T_{\text{пл}} = 1490 \text{ }^\circ\text{C}$) и форстерит $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ($T_{\text{пл}} = 1890 \text{ }^\circ\text{C}$) присутствуют в межзеренном пространстве в виде пленок толщиной до 15 мкм (см. рис. 4, а). Матрица огнеупора представлена периклазом с включениями вторичного хромшпинелида размерами до 8 мкм и полигональными частицами хромшпинелида размерами до 100 мкм (см. рис. 4, б). Между частицами развиты хромшпинелидные и силикатные прослойки шириной до 15 мкм. Сопряжение частиц тонкомолотой составляющей между собой и с крупными зернами периклаза хорошее.

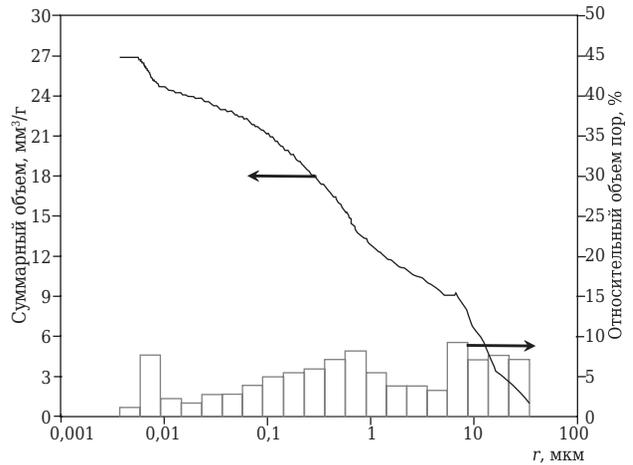


Рис. 2. Распределение пор по размерам в образце изделия марки ХПП-1 до службы: r — радиус пор

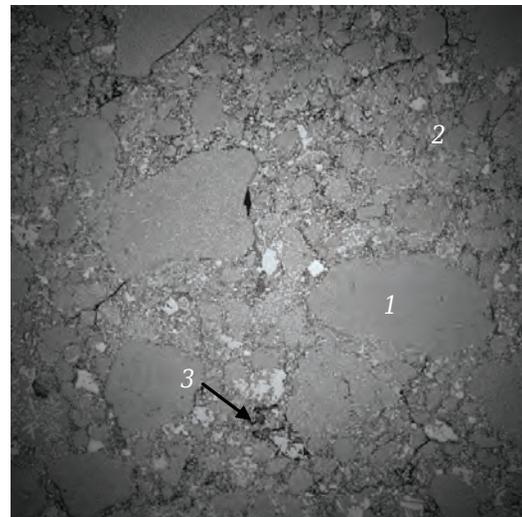


Рис. 3. Общая микроструктура изделия марки ХПП-1 до службы: 1 — зерно плавленного периклазохромита; 2 — матрица огнеупора; 3 — поры (РЭМ. Детектор BSE), $\times 15$

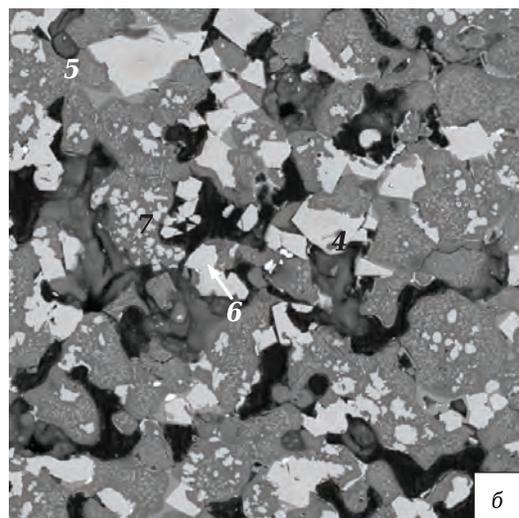
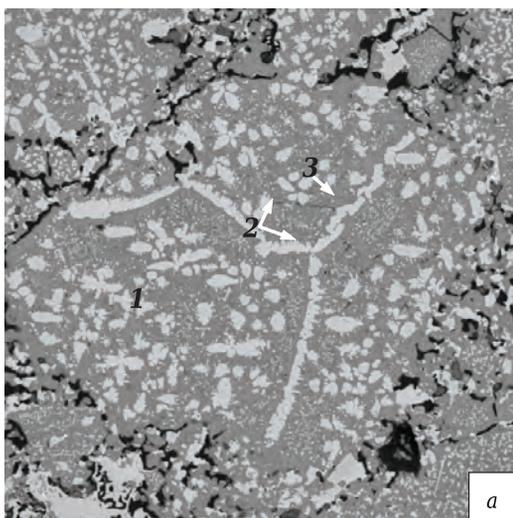


Рис. 4. Изделие марки ХПП-1 до службы: а — зерно плавленного периклазохромита, $\times 108$; б — матрица, $\times 482$: 1 — кристалл периклаза с множественными включениями хромшпинелида; 2 — хромшпинелид; 3 — монтичеллит; 4 — частица периклаза с включениями хромшпинелида; 5 — полигональные частицы хромшпинелида; 6 — бадделейт; 7 — поры (РЭМ. Детектор BSE)

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Всасывающие патрубки РН-вакууматоров, футерованные огнеупорными изделиями, на предприятиях А (изделие А) и Б (изделие Б) отслужили по 100 плавов, длительность эксплуатации составляла 1550–1800 мин. Изделие А после службы в контакте со шлаком, содержащим комбинацию плавикового шпата с глиноземистой шлакообразующей, имело остаточную толщину более 135 мм. Остаточная толщина изделия Б, контактировавшего со шлаком с добавкой плавикового шпата, составляла от 120 до 130 мм.

Исследования изделий после службы проводили с использованием оптического микроскопа AxioPlan (Carl Zeiss) и растрового электронного микроскопа (РЭМ) Vega 3 (Tescan). Химический состав определяли с поверхности аншлифов с помощью энергодисперсионного детектора (ЭДС) X-Max 80 фирмы Oxford Instruments. Для проведения петрографического исследования были изготовлены аншлифы из срезов, выполненных вдоль всей длины изделий. Выпиленные фрагменты фиксировали в эпоксидной смоле EpoThin. После отверждения смолы образцы были отшлифованы с применением алмазных порошков разной зернистости (от 125 до 15 мкм) и отполированы с помощью водной алмазной суспензии (1 мкм).

МИКРОСТРУКТУРА ИЗДЕЛИЯ А ПОСЛЕ СЛУЖБЫ

Рабочая поверхность изделия А неровная, корродированная, полностью покрыта тонким слоем застывшего металлошлакового расплава. Изделие имеет зональную структуру, которая проявляется на спиле (рис. 5). Мощность рабочей зоны 12–25 мм. Между рабочей зоной и зоной пропитки силикатами наблюдается трещина шириной до 1–2 мм. На удалении вглубь огнеупора на расстояние до 60 мм от рабочей зоны наблюдается область с сетью параллельных трещин. Можно выделить три подзоны размещения трещин: участки, расположенные на глубине 8–10, 15–16 и 27–33 мм. Трещины ничем не заполнены, что позволяет сделать вывод об их термическом происхождении при охлаждении футеровки. Визуально



Рис. 5. Изделие А после службы. На спиле прослеживаются: 1 — шлаковая корочка; 2 — рабочая зона; 3 — зона пропитки силикатами с наличием сетки трещин; 4 — холодная зона

выделяются четыре зоны: шлаковая корочка, застывшая на рабочей поверхности; рабочая зона, непосредственно контактирующая со шлаком; зона пропитки силикатами между наименее измененной (холодной) и рабочей зонами; наименее измененная (холодная зона). Минерально-фазовый состав огнеупора по зонам представлен в табл. 1.

Налипшая на рабочую поверхность шлаковая корочка состоит из полигональных кристаллов шпинелида (феррохромита) с содержанием MnO до 1,8 %. Размеры кристаллов 30–150, в основном 50–100 мкм, между ними наблюдаются пленки двухкальциевого силиката шириной до 100 мкм и включения ожелезненного периклаза неправильной заovalенной формы размерами до 30–80 мкм с кристаллизацией магнезиоферрита (рис. 6, з). Мощность шлаковой корочки 1,4–3,0 мм.

Результатами петрографического анализа подтверждено позонное изменение химического и минерального составов изделия А (табл. 1) со снижением открытой пористости в рабочей зоне, появлением микротрещин, распределяю-

Таблица 1. Минерально-фазовый состав изделия А после службы, %

Минерал	Шлаковая корочка	Рабочая зона	Зона пропитки силикатами	Холодная зона
Периклаз	3–4	47–50	44–48	56–59
Хромшпинелид	–	35–40	38–42	38–42
Феррохромит	77–79	–	–	–
Шпинелид, плеонаст	–	2–4	–	–
Монтчеллит	–	–	5–6	2–3
Мервинит	–	2–3	7–8	–
Двухкальциевый силикат	15–17	7–8	–	–
Магнезиоферрит	1–2	–	–	–
Цирконат кальция	~1	~1	~1	–

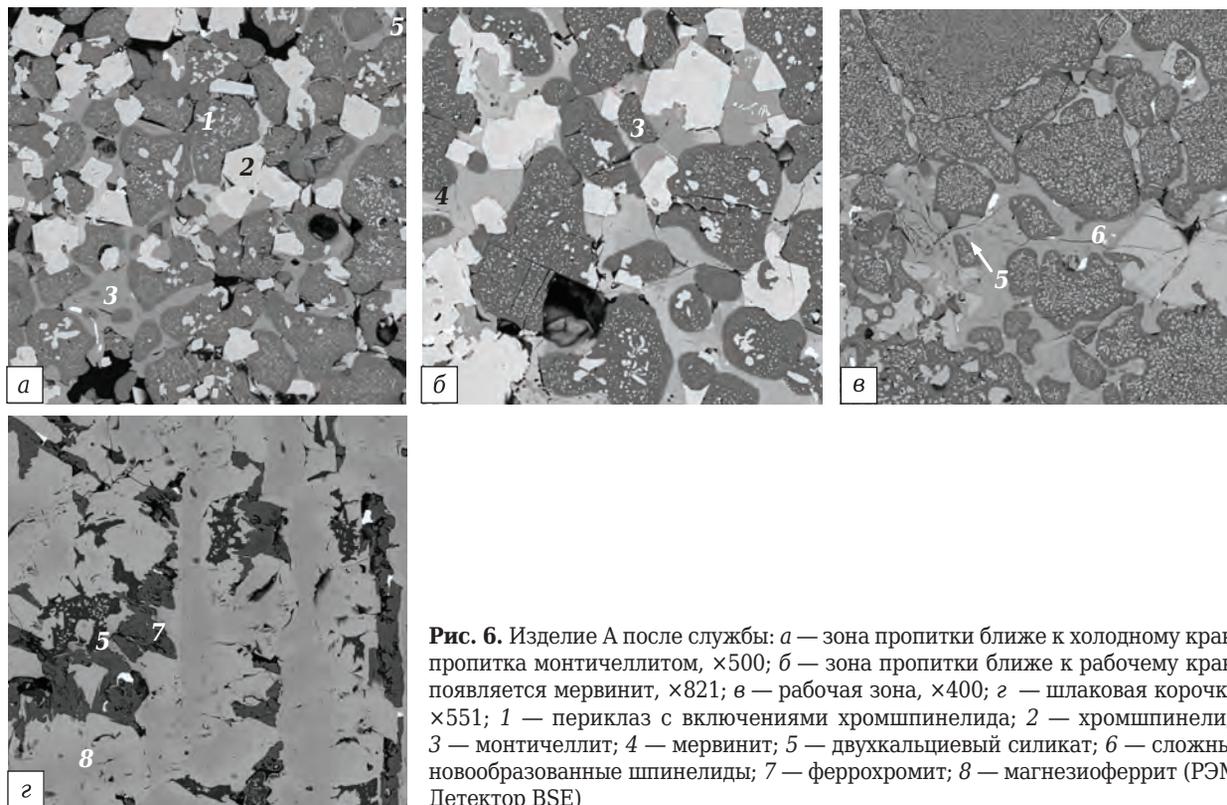


Рис. 6. Изделие А после службы: а — зона пропитки ближе к холодному краю, пропитка монтичеллитом, $\times 500$; б — зона пропитки ближе к рабочему краю, появляется мервинит, $\times 821$; в — рабочая зона, $\times 400$; г — шлаковая корочка, $\times 551$; 1 — периклаз с включениями хромшпинелида; 2 — хромшпинелид; 3 — монтичеллит; 4 — мервинит; 5 — двухкальциевый силикат; 6 — сложные новообразованные шпинелиды; 7 — феррохромит; 8 — магнезиоферрит (РЭМ. Детектор BSE)

щихся параллельно каналу патрубка. При взаимодействии с металлошлаковым расплавом огнеупор в рабочей зоне претерпел изменения. Рабочая зона характеризуется очень плотной, местами монолитной микроструктурой, границы между отдельными частицами, зернами и кристаллами практически неразличимы (рис. 7). Периклаз и хромшпинелид насыщаются ионами железа и в незначительной степени марганца. При этом в зернах периклазохромита вместо хромшпинелида образуются включения шпинелида типа магнезиоферрихромита состава, мас. %: MgO 13–16,5, Al₂O₃ 3,5–4,5, Cr₂O₃ 16–19, Fe₂O₃ 50–64, MnO 1,2–1,7. По данным микронзондового анализа, содержание основных оксидов по общему анализу зерен периклазохромита следующее, мас. %: MgO 45,8–65, Al₂O₃ 2,6–2,7, SiO₂ <0,4, CaO <0,3, Cr₂O₃ 14–17, Fe₂O₃ 14–36, MnO 0,4–1,0, в хромшпинелиде — MgO 14–15, Al₂O₃ 4–5, Cr₂O₃ 24–26, Fe₂O₃ 50–53, MnO 1,3–1,8. Мощность рабочей зоны 8–20 мм.

Зона пропитки силикатами мощностью 80–85 мм расположена между рабочей и холодной зонами. Характеризуется пропиткой и частичным заполнением порового пространства силикатами (рис. 6, а, б), за счет чего пористость этой зоны по сравнению с холодной снижается до 4–6 %. Поры в основном закрытые, изолированные, размерами до 150 мкм, преобладающие 30–70 мкм. При продвижении к рабочей зоне начиная от холодной зоны происходит постепенная смена одного силиката

на другой. Поровое пространство зоны пропитки силикатами частично заполнено монтичеллитом CaO·MgO·SiO₂ ($T_{пл} = 1485 \text{ }^\circ\text{C}$), по мере приближения к горячему рабочему краю содержание этого силиката уменьшается; появляется мервинит 3CaO·MgO·2SiO₂ ($T_{пл} = 1575 \text{ }^\circ\text{C}$), содержание которого растет по мере приближения к рабочей зоне, а вблизи рабочей зоны

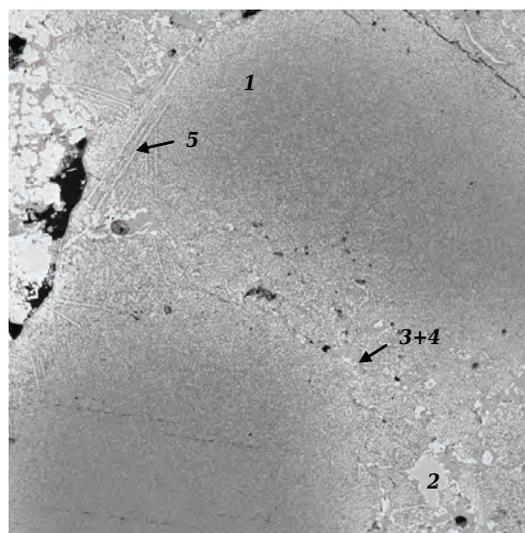


Рис. 7. Микроструктура рабочей зоны изделия А после службы в циркуляционном вакууматоре, $\times 65$: 1 — периклазохромит; 2 — хромшпинелид; 3 — двухкальциевый силикат; 4 — мервинит; 5 — магнезиоферрихромит (иглы); черное — поры. (РЭМ. Детектор BSE)

Таблица 2. Химический состав (изделие Б) зернистой составляющей и хромшпинелида в матрице по зонам, мас. %

Оксид	Огнеупор в состоянии поставки	Холодная зона	Переходная зона ближе к холодной	Рабочая зона ближе к переходной	Рабочая зона ближе к шлаковой корочке	Шлаковая корочка
<i>Зернистая составляющая</i>						
MgO	59,8	73,50	75,99	59,88	51,31	28,05
Al ₂ O ₃	4,98	2,68	3,62	3,95	7,49	7,62
Cr ₂ O ₃	21,7	16,79	13,26	5,97	2,34	0,55
Fe ₂ O ₃	10,9	6,42	6,55	28,68	32,52	61,07
MnO	–	–	–	0,71	5,36	2,03
<i>Матрица (новообразования хромшпинелида)</i>						
MgO	24,77	–	–	–	19,31	–
Al ₂ O ₃	13,61	–	–	–	15,62	–
Cr ₂ O ₃	45,20	–	–	–	40,80	–
Fe ₂ O ₃	15,82	–	–	–	21,75	–
MnO	–	–	–	–	1,21	–

постепенно появляется еще и двухкальциевый силикат 2CaO·SiO₂ (T_{пл} = 2130 °С). В результате взаимодействия бадделейта с кальцийсодержащими силикатами в зоне пропитки силикатами образуется цирконат кальция. Сама по себе зона трещиноватая, трещины наблюдаются параллельно рабочей поверхности. Имеющиеся трещины ничем не заполнены, что указывает на термическое происхождение в процессе окончательного остывания патрубка после эксплуатации. Холодная зона наиболее удалена от рабочего края. По микроструктуре и минерально-фазовому составу эта зона примерно такая же, как у огнеупора до службы. Мощность зоны 35–37 мм.

По данным микронзондового анализа, содержание основных оксидов в зернистой составляющей и в новообразованиях хромшпинелида в матрице непостоянно и меняется по мере удаления от холодного края (рис. 8). Протекают процессы трансформации микроструктуры огнеупора, обусловленные диффузионным массопереносом (табл. 2). В рабочей зоне непосредственно возле горячего края происходят

следующие изменения: насыщение огнеупорных фаз ионами железа, марганца и алюминия с образованием вторичных шпинелидов с высокой долей оксида железа, а также магниевостита (твердого раствора в системе MgO–FeO–SiO₂); размер кристаллов периклазохромита увеличивается почти в 2 раза; пористость снижается до 1–2 %; отсутствует цирконат кальция, первые его следы обнаружены на расстоянии 6 мм от рабочей поверхности.

Обращает на себя внимание тот факт, что в зернистой составляющей от холодного края к горячему увеличивается содержание Al₂O₃, происходит синтез плеонаста (Mg, Fe)Al₂O₄ (в ощутимом количестве 2–4 %). Новообразования хромшпинелида в матрице меняют состав, постепенно преобразуясь в железистый хромшпинелид.

МИКРОСТРУКТУРА ИЗДЕЛИЯ Б ПОСЛЕ СЛУЖБЫ

Исследовали изделие Б, извлеченное из патрубка вакууматора после эксплуатации в контакте со шлаком, в который в качестве гомогенизатора вводили плавиковый шпат. Структура холодных областей фиксируется уже на расстоянии 20–25 мм от горячего края. Однако минерально-фазовый состав изделий после службы (табл. 3) существенно изменяется за счет интенсивной миграции полуторных оксидов и их перераспределения между зернистой и матричной составляющей огнеупора (табл. 4). В табл. 5 приведен химический состав образца изделия Б на различном удалении от рабочей поверхности, контактирующей со шлаком.

В зернистой составляющей (изделие Б) от холодного края к горячему (рис. 9) содержание Al₂O₃ снижается, наиболее интенсивно в рабочей зоне. Новообразования хромшпинелида в матрице меняют свой состав, постепенно преобразуясь в железистый хромшпинелид с высоким содержанием оксида железа. Происходит мигра-

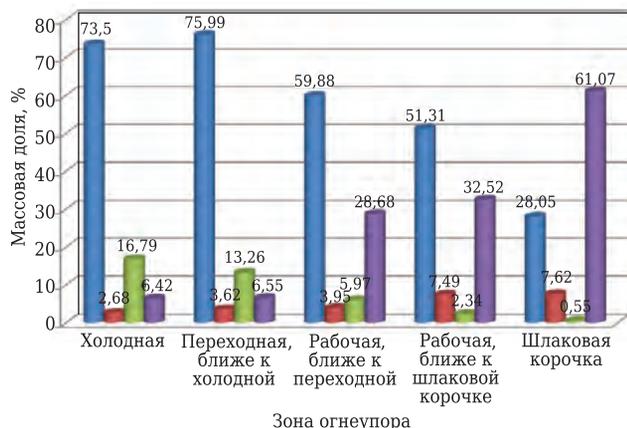


Рис. 8. Химический состав зернистой составляющей изделия А (по зонам): ■ — MgO; ■ — Al₂O₃; ■ — Cr₂O₃; ■ — Fe₂O₃

ция Al_2O_3 из зернистой составляющей в матрицу с его последующим выносом в расплав.

Микроструктура изделий А и Б после службы в холодной зоне имеет особенности. Зерна периклаза моно- и поликристаллического строения размерами 300–5000 мкм, равномерно насыщенные микровключениями вторичного хромшпинелида размерами до 25 мкм (в отдельных зернах до 100 мкм), имеют неправильную округло-деформированную форму. Размер кристаллов периклаза в зернах 100–1500 мкм. Хромшпинелид находится в межзеренном пространстве в виде прослоек шириной 5–50 мкм. Силикаты (монтichelлит, реже мервинит) присутствуют в межзеренном пространстве в виде пленок толщиной до 20 мкм. В холодной зоне в процессе службы продолжается начавшаяся при высокотемпературном обжиге избирательная диффузия ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} и Al^{3+} из периклазохромита в матрицу. Противотоком в периклазохромит поступают ионы Mg^{2+} из матрицы.

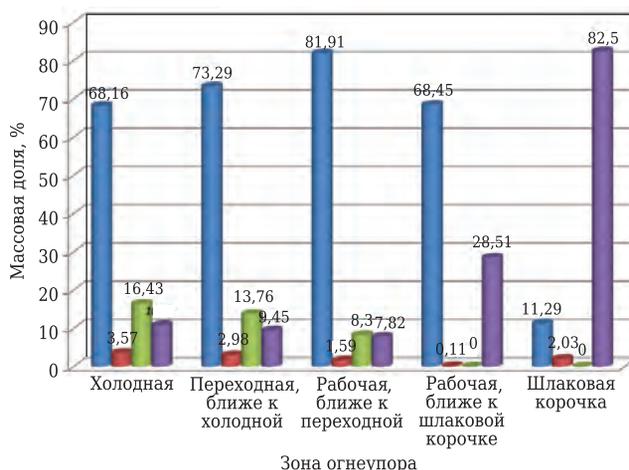


Рис. 9. Химический состав зернистой составляющей изделия Б (по зонам): ■ — MgO; ■ — Al_2O_3 ; ■ — Cr_2O_3 ; ■ — Fe_2O_3

Усиливается перерождение зерен периклазохромита. Состав внутри части зерен, мас. %:

Таблица 3. Минерально-фазовый состав изделия Б после службы

Минерал	Шлаковая корочка	Рабочая зона	Переходная зона	Холодная зона
Периклаз	–	36–40	47–53	44–48
Хромшпинелид	–	20–25	40–45	40–45
Вторичный шпинелид*	5–10	15–20	–	–
Магнезиовустит	10–15	15–20	–	–
Вюстит	65–70	–	–	–
Ларнит	10–15	4–5	1–4	–
Мервинит	–	–	2–7	5–6
Монтichelлит	–	–	–	4–5
Цирконат кальция	–	–	0–1	1–2

* С повышенным содержанием оксидов железа, алюминия, титана, марганца.

Таблица 4. Химический состав зернистой составляющей и хромшпинелида в матрице изделия Б по зонам, мас. %

Оксид	Огнеупор в состоянии поставки	Холодная зона	Переходная зона ближе к холодной	Рабочая зона ближе к переходной	Рабочая зона ближе к шлаковой корочке	Шлаковая корочка
<i>Зернистая составляющая</i>						
MgO	59,8	68,16	73,29	81,91	68,45	11,29
Al_2O_3	4,98	3,57	2,98	1,59	0,11	2,03
Cr_2O_3	21,7	16,43	13,76	8,30	–	–
Fe_2O_3	10,9	10,86	9,45	7,82	28,51	82,5
MnO	–	–	–	–	2,64	3,54
<i>Матрица (новообразования хромшпинелида)</i>						
MgO	24,77	–	–	22,56	–	14,59
Al_2O_3	13,61	–	–	11,95	–	4,61
Cr_2O_3	45,20	–	–	47,67	–	18,35
Fe_2O_3	15,82	–	–	17,13	–	60,41
MnO	–	–	–	–	–	1,73

Таблица 5. Химический состав образца изделия Б (РЭМ), %

Оксид	На контакте со шлаком, мм	На расстоянии от рабочей поверхности, мм					Холодный край
		4–8	8–12	12–16	16–20	20–24	
SiO_2	1,55	2,84	3,01	3,40	4,09	4,79	4,00
ZrO_2	0,00	0,47	0,58	0,96	1,00	1,30	1,42
TiO_2	0,58	0,71	0,56	0,54	0,35	0,21	0,16
Al_2O_3	14,32	12,79	9,71	8,50	8,00	7,96	6,65
Cr_2O_3	17,20	17,99	16,33	16,36	16,43	18,67	19,21
Fe_2O_3	17,61	15,13	15,25	19,99	14,42	13,24	13,10
MgO	43,02	44,66	49,49	45,19	51,02	50,11	52,22
CaO	2,72	3,69	4,32	3,93	4,58	3,69	3,01
MnO	3,00	1,72	1,09	0,76	0,19	–	–

MgO 96,12, Al₂O₃ 0,37, Cr₂O₃ 0,09, Fe₂O₃ 3,41, на периферии — MgO 75,99, Al₂O₃ 3,62, Cr₂O₃ 13,26, Fe₂O₃ 6,55, SiO₂ 0,24. Новообразования хромшпинелида в матрице, окружающей зерна периклазохромита, имеют следующий состав, мас. %: MgO 21,29, Al₂O₃ 9,90, Cr₂O₃ 59,30, Fe₂O₃ 9,26, SiO₂ 0,08, CaO 0,18.

В поровом пространстве холодных зон доля «опасных», склонных к заполнению расплавом шлака пор размерами 8–25 мкм составляет 30,34 %, доля пор размерами менее 5 мкм 49,28 %. Распределение пор по размерам показано на рис. 10. Несмотря на то, что общая пористость образца, определенная методом ртутной порометрии, составляет 8,20 %, фиксируется увеличение доли крупных, проницаемых для шлакового расплава пор. Перед фронтом пропитки создается область с более крупными порами, что облегчает процесс инфильтрации расплава.

В результате диффузионного обмена происходит трансформация зерен плавленного периклазохромита на контакте со шлаком: в твердом растворе периклаза увеличивается доля Fe₂O₃ и MnO, снижается содержание Cr₂O₃, CaO и SiO₂. Наряду с продолжающимся перемещением из периклазохромита ионов Cr²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ и обогащением его Mg²⁺ происходит утолщение шпинелидных новообразований (прослоек), отличающихся катионным распределением. Внешняя прослойка представлена периклазом со вторичным хромшпинелидом, выделенным из твердого раствора при охлаждении, следующего состава, мас. %: MgO 21,5, Al₂O₃ 52,24, Cr₂O₃ 6,91, Fe₂O₃ 15,35, MnO 3,17, TiO₂ 0,56, SiO₂ 0,15, CaO 0,13. Сохранившееся зерно периклазохромита в центральной части имеет состав, мас. %: MgO 51,31, Al₂O₃ 7,49, Cr₂O₃ 2,34, Fe₂O₃ 32,52, MnO 5,36, SiO₂ 0,55, CaO 0,42.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс износа периклазохромитовых огнеупоров в футеровке всасывающего патрубка RH-вакууматора можно представить в виде следующей общей схемы.

■ Микроструктура рабочей зоны огнеупорного изделия, контактирующей с металлошлаковым расплавом, плотная, местами монолитная, с открытой пористостью всего 1–2 %. Границы между отдельными частицами, зернами и кристаллами практически неразличимы. Происходит химическая и фазовая трансформация периклаза и хромшпинелида за счет насыщения ионами железа и алюминия. Распределение катионов железа свидетельствует о накоплении в рабочей зоне оксидов железа, что при протекании окислительно-восстановительных процессов по схеме FeO ⇌ Fe₂O₃ ⇌ Fe₃O₄ сопровождается изменением удельного объема материала

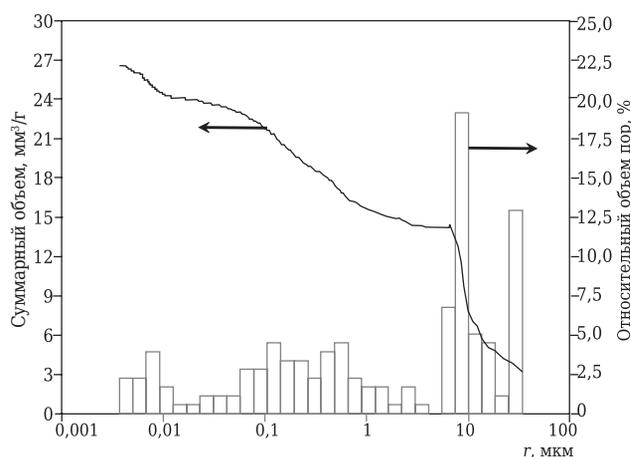


Рис. 10. Распределение пор по размерам в образце из холодной зоны изделия после службы

и способствует образованию фрагментарной структуры.

■ В зоне пропитки силикатами при продвижении от рабочей зоны к холодной происходит постепенная смена одного силиката на другой, от менее легкоплавкого к более легкоплавкому. Ближе к рабочей зоне в основном присутствуют мервинит, а также некоторое количество двухкальциевого силиката. По мере продвижения к холодной зоне содержание мервинита снижается, двухкальциевый силикат исчезает и растет доля монтичеллита. Пористость зоны снижается до 4–6 %.

■ В холодной зоне огнеупора протекают процессы диффузионного обмена с трансформацией зерен плавленного периклазохромита и матрицы. Наряду с перемещением из периклазохромита ионов Cr²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ и обогащением его Mg²⁺ происходит утолщение шпинелидных новообразований (прослоек). Микроструктура изделия в холодной зоне уплотняется за счет дополнительного спекания тонкомолотой составляющей с образованием сопряжений кристаллитов посредством вторичного хромшпинелида. Кажущаяся плотность увеличивается от 3,33 г/см³ (исходный огнеупор) до 3,47 г/см³. При этом растет доля крупных пор, проницаемых для шлакового расплава.

■ Затекание по трещинам расплава шлака и металла и их кристаллизация усиливают износ футеровки скалыванием. После обновления рабочей поверхности процессы разрушения возобновляются. Формированию трещин и интенсивному скалыванию внутренней футеровки патрубка способствует охлаждение патрубков между обработкой новых порций металла, особенно при отсутствии условий поддержания температуры футеровки не ниже 900 °С между плавками.

■ Глубина инфильтрации компонентов шлакового расплава в огнеупор зависит от качества

используемого огнеупора, вида гомогенизирующей добавки в ковш, используемых раскислителей и шлакообразующих материалов. Шлак, содержащий комбинацию плавикового шпата с глиноземистым шлакообразующим компонен-

том, проникает в микроструктуру огнеупора на большую глубину, чем при добавке только плавикового шпата, что приводит к изменению первоначального фазового состава изделия с образованием большего количества вторичных фаз.

Библиографический список

1. **Минаев, Ю. А.** Физикохимия в металлургии (Термодинамика. Гидродинамика. Кинетика) : уч. пособие для вузов / Ю. А. Минаев, В. В. Яковлев. — М. : МИСиС, 2001. — 320 с.
2. **Аксельрод, Л. М.** Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок : Справочное издание. В двух книгах. Кн. 2. Служба огнеупоров / Л. М. Аксельрод [и др.]; под ред. И. Д. Кашеева [и др.]. — М. : Интернет Инжиниринг, 2002. — 656 с.
3. **Jones, P. T.** A study of slag infiltrated magnesia-chromite refractories using hydrid microwave heating / P. T. Jones, J. Vleugels, B. Blanpain [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — № 22. — P. 903–916.
4. **Mosser, J.** New high-quality MgO–Cr₂O₃-bricks and Cr-free alternatives for the lining of RH/DH-vessels / J. Mosser, G. Buchebner, K. Dösinger // Veitsch Radex Rundschau. — 1997. — № 1. — S. 11–23.
5. **Симонов, К. В.** Огнеупоры на основе плавленного периклазохромитового материала для установок внепечного вакуумирования стали / К. В. Симонов, В. П. Чернявская, Л. Д. Бочаров [и др.] // Огнеупоры. — 1976. — № 8. — С. 5–12.
6. **Суворов, С. А.** Исследование в области физико-химических основ шлакового износа и технологии производства огнеупоров с участием периклаза, шпинелидов и глинозема : дис. ... докт. техн. наук / Суворов Станислав Алексеевич. — Л., 1973. — 38 с.
7. **Балкевич, В. Л.** Техническая керамика / В. Л. Балкевич. — М. : Изд-во лит-ры по стр-ву, 1968. — 277 с.
8. **Кашеев, И. Д.** Исследование масс системы MgO–Al₂O₃–Cr₂O₃ / И. Д. Кашеев, Н. Ю. Новожилов, Н. Е. Мезенцева // Огнеупоры. — 1980. — № 10. — С. 55–58.
9. **Ключаров, Л. В.** Воздействие железистых расплавов на шпинелиднопериклазовые огнеупоры / Л. В. Ключаров, С. А. Суворов // Огнеупоры. — 1966. — № 3. — С. 34–41.
10. Керамика из высокоогнеупорных окислов : справочник ; под ред. Д. И. Полуобояринова и Р. Я. Попильского. — М. : Металлургия, 1977. — 304 с.
11. **Chesters, J. H.** The measurement of reaction rates at high temperatures / J. H. Chesters, C. W. Parmelee // J. Am. Ceram. Soc. — 1934. — Vol. 17, № 13. — P. 50–59.
12. **Jander, W.** Jtscher of amorg allgenchem / W. Jander, W. Stamm // J. Am. Ceram. Soc. — 1931. — Vol. 199. — P. 165–182.
13. **Кузнецов, Ю. Д.** Об износе шпинелидных и шпинелидно-периклазовых огнеупоров под воздействием шлака / Ю. Д. Кузнецов, С. А. Суворов, А. Д. Мельников // Огнеупоры. — 1975. — № 3. — С. 18.
14. **Бережной, А. С.** Сборник материалов по вопросам огнеупорной промышленности. № 12 / А. С. Бережной, В. М. Цыпкина. — М. : Металлургиздат, 1940.
15. **Гладышевский, В. И.** / В. И. Гладышевский, Е. Е. Черкашин, А. М. Ферман // Неорганические материалы. — 1965. — Т. 1, вып. 6. — С. 1354–1401.
16. **Ключаров, Л. В.** Фазовые преобразования и изменения некоторых технических свойств высокоогнеупорных материалов системы MgO–Al₂O₃–Cr₂O₃ при воздействии CaO и Fe₂O₃ / Л. В. Ключаров // Тр. совещания по химии окислов при высоких температурах. — Л., 1967. — С. 114–123.
17. **Ровнушкин, В. А.** Исследование влияния составов ковшевого шлака и огнеупоров на стойкость футеровки вакууматора RH / В. А. Ровнушкин, Э. А. Вислогузова, С. А. Спириин [и др.] // Бюл. Черная металлургия. — 2005. — № 4. — С. 47–50.
18. **Ровнушкин, В. А.** Механизм коррозии огнеупоров RH-вакууматора известковосиликатными шлаками различной основности / В. А. Ровнушкин, Л. М. Аксельрод, Л. А. Смирнов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 65–71.
19. **Rovnushkin, V. A.** RH-degasser refractory corrosion mechanism by lime-silica slags of different basicity / V. A. Rovnushkin, L. M. Aksel'rod, L. A. Smirnov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 113–118.
19. **Сибикин, А. Б.** Влияние параметров структуры огнеупоров на их пропитку шлаком в условиях вакуумирования стали / А. Б. Сибикин, Е. С. Борисовский, Ф. С. Каплан [и др.] // Огнеупоры. — 1990. — № 10. — С. 1–7.
20. **Sibikin, A. B.** Effect of the structural parameters of refractories on their slag impregnation in the units used for vacuum refining of steels / A. B. Sibikin, E. S. Borisovskii, F. S. Kaplan [et al.] // Refractories. — 1990. — Vol. 31, № 9/10. — P. 543–550.
21. **Ровнушкин, В. А.** Исследование влияния составов ковшевого шлака и огнеупоров на стойкость футеровки вакууматоров RH / В. А. Ровнушкин, Э. А. Вислогузова, С. А. Спириин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2005. — № 3. — С. 33–36.
22. **Rovnushkin, V. A.** Composition of ladle slag and refractory materials and its effect on the wear resistance of the lining of an RH vacuum degasser / V. A. Rovnushkin, E. A. Visloguzova, S. A. Spirin [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 3. — P. 193–196.
23. **Вислогузова, Э. А.** Исследование влияния технологических факторов вакуумирования и качества периклазохромитовых огнеупоров на их износоустойчивость в футеровке вакуум-камер / Э. А. Вислогузова, А. А. Метелкин, Л. В. Зорихина [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 9. — С. 35–38.
24. **Visloguzova, E. A.** The effect of degassing technology parameters and the quality of periclase-chromite refractories on their wear resistance in vacuum chamber lining / E. A. Visloguzova, A. A. Metelkin, L. V. Zorikhina [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 5. — P. 288–290.
25. **Мельхер, Ф.** Механизмы коррозии огнеупоров, применяемых при внепечной обработке металла / Ф. Мельхер, Г. Гармус // Новые огнеупоры. — 2011. — № 2. — С. 25–30.

23. **Бурмистрова, Е. В.** Опыт эксплуатации циркуляционных вакууматоров № 1 и № 2 в условиях ККЦ / *Е. В. Бурмистрова, Р. И. Абдрахманов, А. Ю. Игошин* // *Сталь*. — 2012. — № 2. — С. 22, 23.
24. **Попель, С. И.** Теория металлургических процессов : уч. пособие для вузов / *С. И. Попель, А. И. Сотников, В. Н. Бороненков*. — М. : Металлургия, 1986. — 463 с.
25. **Френкель, Я. И.** Кинетическая теория жидкостей / *Я. И. Френкель*. — Л. : Наука, 1975. — 487 с.
26. **Wright, S.** Viscosity of a CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ melt containing spinel particles at 1646 K / *S. Wright, L. Zhang, S. Sun, S. Jahanshahi* // *Metall. Mater. Trans.* — 2000. — Vol. 31B. — P. 97–104.
27. **Cho, M.-K.** Investigation of slag-refractory interaction for the Ruhrstahl Heraeus (RH) vacuum degassing process in steelmaking / *M.-K. Cho, M.-A. Van Ende, T.-H. Eun, I.-H. Jung* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2012. — Vol. 32. — P. 1503–1517.
28. **Яввойский, В. И.** Металлургия стали : уч. для вузов / *В. И. Яввойский, Ю. В. Кряковский, В. П. Григорьев* [и др.]. — М. : Металлургия, 1983. — 584 с.
29. **Бигеев, А. М.** Металлургия стали. Теория и технология плавки стали : учебник для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. / *А. М. Бигеев, В. А. Бигеев*. — Магнитогорск : МГТУ, 2000. — 544 с.
30. **Некрасов, И. В.** Оценка вязкости гетерогенных оксидных расплавов / *И. В. Некрасов* // *Молодой ученый*. — 2012. — № 12. — С. 95–98.
31. **Некрасов, И. В.** Методика оценки вязкости промышленных шлаков / *И. В. Некрасов, О. Ю. Шешуков, В. Н. Невидимов, С. А. Истомин* // *Изв. вузов. Черная металлургия*. — 2012. — № 4. — С. 21–24.
32. **Guo, M.** Degradation mechanisms of magnesia-chromite refractories by high alumina stainless steel slags under vacuum conditions / *M. Guo, P. T. Jones, S. Parada* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2006. — № 26. — P. 3831–3843.
33. **Метелкин, А. А.** Гомогенизация ковшевых шлаков в условиях ОАО «ЕВРАЗ НТМК» / *А. А. Метелкин, О. Ю. Шешуков, И. В. Некрасов, Д. К. Егузарьян* // *Теория и технология металлургического производства. Металлургия стали*. — 2014. — № 1 (14). — С. 28–31.
34. **Белянкин, Д. С.** Физико-химические системы силикатной технологии / *Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Н. А. Торопов* ; под ред. Д. С. Белянкина. — М. : Гос. изд-во лит-ры по строительным материалам, 1949. — С. 251.
35. **Пат. 2634140 Российская Федерация.** Хромото-периклазовый огнеупор / *Аксельрод Л. М., Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Ярушина Т. В., Жильцова А. Г.* ; заявл. 29.09.2016 ; опубл. 24.10.2017, Бюл. № 30. ■

Получено 28.12.17

© Л. М. Аксельрод, Т. В. Ярушина, А. А. Платонов,
А. О. Мигашкин, И. В. Аношкин,
А. А. Бессольников, М. А. Ерошин, 2018 г.

Предлагаю брошюры

«Квазиизостатическое прессование керамических изделий» — краткое содержание докторской диссертации (объем 68 с.), 1990 г., и **«Некоторые виды брака в технологии прессования керамических изделий»** (объем 71 с.), 1989 г.

Квазиизостатическое прессование как метод в технологии изостатического прессования является единственным способом трехосевого объемного прессования, не требующим дорогостоящих изостатов. Прессование осуществляется на прессах статического прессования в пресс-формах, аналогичных пресс-формам статического прессования, прессуемым материалом в которых является твердый эластичный уретан. Метод разработан в СССР впервые в мире. К 1990 г. был освоен на 19 предприятиях страны, а также в 8 странах, но в связи с перестройкой технология была утрачена.

В брошюре приведена теория квазиизостатического прессования, описаны схемы разработанных способов прессования, схемы устройства пресс-форм, их общий вид. Представлены кинетика эластичных прессующих элементов пресс-форм, формулы для расчета пресс-буферов для каждого типа изделий.

Ассортимент предлагаемых изделий: 13 наименований колец, мелющие шары, капсулы и обечайки, тигли, диски и шайбы, трубки и стержни, ребристые изоляторы. Способом квазиизостатического прессования опробована прессуемость графита, металлических порошков, стеклопорошков, ситаллов. Все материалы показали хорошую прессуемость, опрессованный полуфабрикат характеризовался высокими плотностью и механической прочностью.

Квазиизостатическое прессование обеспечивает высокое качество изделий, его производительность значительно выше, чем статического, также в несколько раз выше эксплуатационная стойкость пресс-форм.

Для возрождения утраченной технологии предлагаю указанные брошюры.

Разработчик технологии квазиизостатического прессования, кандидат химических наук

Тимохова Мария Ивановна

Контактный телефон: 8 495 613 56 20
Электронная почта: 06051961@yandex.ru