

Б. М. Бойченко /д. т. н./, К. Г. Низяев /д. т. н./,
Е. В. Синегин /к. т. н./ Б. В. Гармаш
Д. П. Васильев

Национальная металлургическая академия
Украины, г. Днепро, Украина
ПАО «ЕВРАЗ ДМЗ», г. Днепро, Украина

Структурные изменения периклазоуглеродистых огнеупоров при службе в горловине кислородного конвертера

B. M. Boychenko /Dr. Sci. (Tech.)/,
K. G. Niazayev /Dr. Sci. (Tech.)/,
E. V. Sinegin /Cand. Sci. (Tech.)/, B. V. Garmash
D. P. Vasilyev

National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro,
Ukraine

PJSC «EVRAZ DMZ», Dnipro, Ukraine

Structural changes of periclase carbonaceous refractories in service in the throat of the oxygen converter

Цель. Повышение длительности кампании конвертера с периклазоуглеродистой футеровкой.

Методика. Микро-, макро-, рентгеноструктурные и спектральные исследования образцов периклазоуглеродистых огнеупоров на фенольной связке.

Результаты. Уточнение технологии конвертерного процесса.

Научная новизна. Изучен фазовый состав и структура периклазоуглеродистых огнеупоров конусной зоны конвертера после агрессивного воздействия шлаковых частиц и конвертерных газов.

Практическая значимость. Полученные данные позволяют откорректировать технологию кислородно-конвертерной плавки и химический состав огнеупоров для существенного повышения срока их эксплуатации. (Ил. 9. Табл. 2. Библиогр.: 5 назв.)

Ключевые слова: периклазоуглеродистый огнеупор, футеровка, конвертер, фенольная связка, тонкая структура, сталеплавильная технология.

Постановка проблемы, анализ достижений и публикаций. Контактующая с огнеупорами конусной зоны конвертера среда состоит в основном из конвертерных газов, несущих капельки железа, его оксидов, окисленной пены шлака, и подсосанного из атмосферы воздуха, то есть резко отличается от среды, вызывающей процессы растворения в расплаве огнеупоров шлаковой зоны агрегата [1]. Последние достаточно полно изучены авторами [2; 4]. Однако прекращение эксплуатации кислородных конвертеров часто вызывается износом именно конусной зоны конвертеров, освещению закономерностей которого служат материалы настоящей статьи.

Цели исследования. В связи с тем, что разработаны только общие подходы к закономерностям износа периклазоуглеродистых огнеупоров в конвертерах и имеющиеся сведения разрознены и в ряде случаев противоречивы, работа выполнена в направлении уточнения механизма износа огнеупоров в конусной части (в горловине) конвертера и разработки рекомендаций по продлению срока её службы и, тем самым, всей кампании по футеровке.

Изложение основных материалов. Для исследования тонкой структуры отобраны периклазоуглеродистые огнеупоры после их эксплуатации в течение 1600 и 2800 плавов в промышленном

конвертере из его конусной (горловина) зоны. Образцы приготовили таким образом, чтобы изучить их структуру последовательно слой за слоем в направлении от рабочей поверхности внутрь кирпича на глубину до 100 мм. Структуру отслуживших огнеупоров сравнивали со структурой образцов из исходных огнеупоров, которые не были в эксплуатации. Это помогало фиксировать структурные изменения в огнеупорах в процессе их эксплуатации.

Исследования фазового состава проведены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 в молибденовом фильтрованном K_{α} излучении. Съёмка дифрактограмм проведена в интервале углов $2\theta = 5 - 70^{\circ}$.

При идентификации обнаруженных веществ и соединений найденные значения межплоскостного расстояния a сопоставляли со справочными данными a , представленными в таблице стандартных значений ASTM [2]. В качестве эталонов для уточнения использовали периклаз и графит, которые применяются в качестве исходного сырья для изготовления периклазоуглеродистых огнеупоров. Исследование микро- и макроструктуры выполнили на световом микроскопе NEOFOT-21 в светлом, тёмном поле и поляризованном свете на шлифах, изготовленных по стандартной методике. Фиксацию (съёмку) структуры осуществляли

Фазовый состав огнеупора, не бывшего в эксплуатации

2 θ , град.	d, Å
12,20	3,34398
16,80	2,43249
17,25	2,36949
19,30	2,11983
20,20	2,02630
24,60	1,66805
27,55	1,49236
32,30	1,27752
34,00	1,21539
39,25	1,40735
43,20	0,96528
44,20	0,94450
48,60	0,86351
51,80	0,81352
57,00	0,74471
59,90	0,71177
60,80	0,70222
64,20	0,66870

цифровым фотоаппаратом Nikon Cool Pix 5700 с разрешением 5,2 МРх.

Основное внимание в работе уделено структуре переходного слоя отслуживших огнеупоров, расположенного под налпшшей шлаковой коркой в направлении их неизменённой зоны (с первоначальной структурой). Последняя дана на рис. 1, её дифрактограммы – на рис. 2 и в табл. 1.

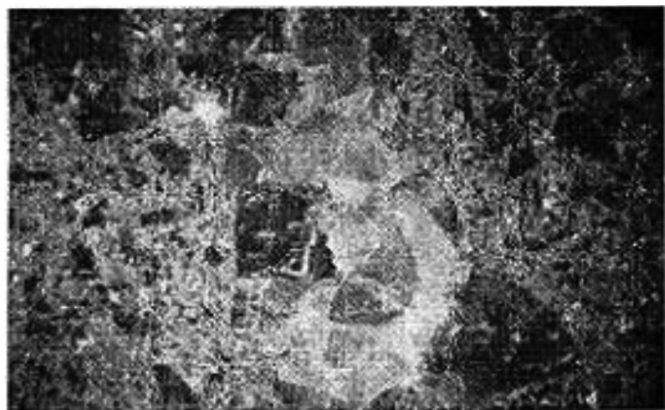


Рис. 1. Структура исходного огнеупора

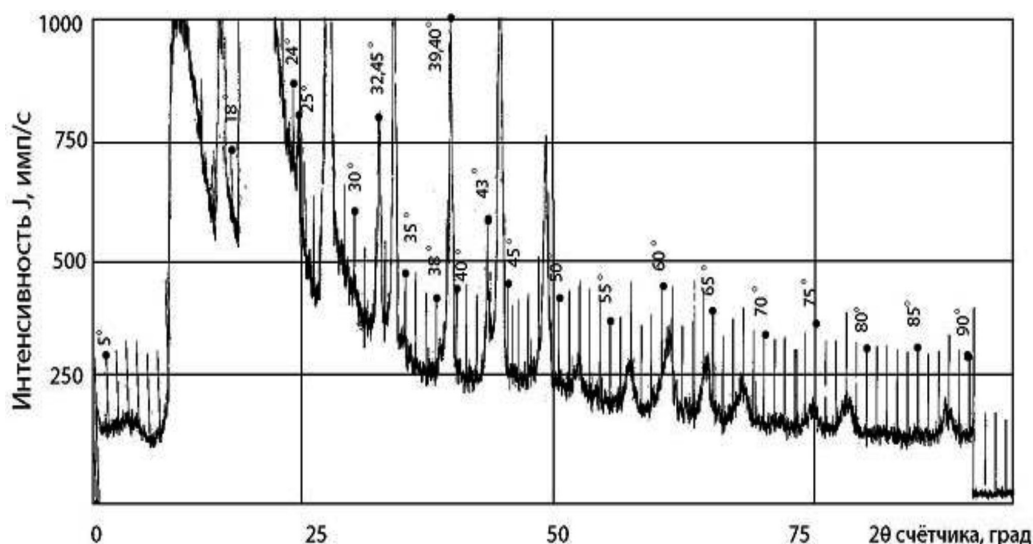


Рис. 2. Дифрактограмма структуры огнеупора, не бывшего в эксплуатации

Изученный переходной слой представляет собой динамику качественных и количественных изменений исходного материала при его перерождении под воздействием проникающих в него фаз плавки. Слой, как установлено, последовательно продвигается внутрь футеровки горловины конвертера со скоростью 0,2–0,3 мм за плавку с обнаруженными и практически не изменяющимися структурным и химическим составами. На рис. 3 и в табл. 2 приведены дифрактограммы усреднённого переходного слоя.

Вся поверхность работавших огнеупоров – в мозаичных трещинах. Большая часть из них («старые» трещины) плотно закупорена вторичным периклазом (рис. 4), который образовался при выходе паров магния, восстановленного из окси-

да углеродом, на поверхность и его окислении. Вновь образовавшиеся трещины еще не «заросли» вторичным периклазом.

В порах обнаружен иглообразный периклаз (рис. 5а), структура которого также характерна для вторичного. Поры явились следствием выделения паров Mg, газов: CO (окисление графита и углеродного каркаса фенольной связки), H₂ и CH₄ (термоокислительная деструкция связки).

С поверхностной коркой огнеупоров во многих местах сцеплен и существует заодно с ней белый тонкий (до 0,7 мм) слой вторичного периклаза (рис. 5б).

Под поверхностью огнеупора встречаются разломы с большими порами, покрытыми изнутри вторичным периклазом, вторичным (восстанов-

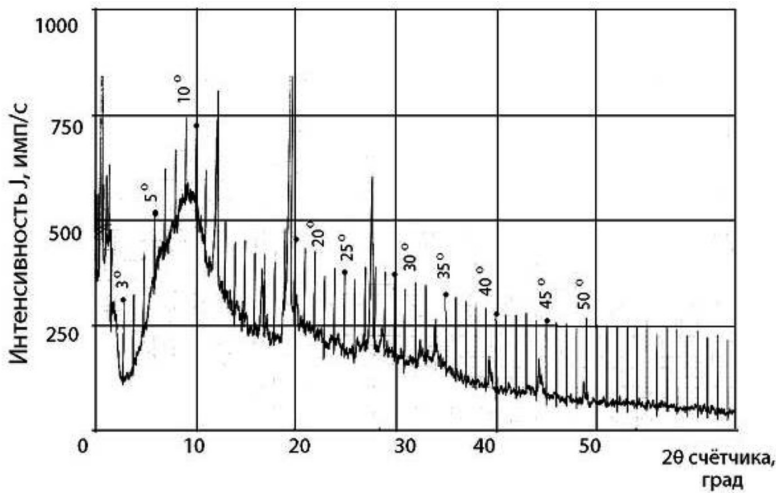


Рис. 3. Дифрактограмма мелкодисперсной составляющей переходного слоя огнеупора

Таблица 2

Фазовый состав мелкодисперсной составляющей переходного слоя огнеупора

2θ, град.	d, Å
12,15	3,35769
16,75	2,43970
17,25	2,36949
19,3	2,11983
20,2	2,02630
23,6	1,73766
24,4	1,68151
26,3	1,56195
27	1,52218
27,5	1,49502
28,75	1,43130
32,5	1,26986
34	1,21539
39,4	1,05414
44,25	0,94349
48,75	0,86101

ленным из оксида) углеродом в виде отдельных глобулей (рис. 6) и чешуйчатым графитом. Сюда оксиды железа и в целом шлак не проникают.

Этот слой настолько пористый, что диффузия частиц в нем невозможна – навстречу двигаются пары и газы. Такие поры могут пронизывать насквозь даже зерна первичного периклаза (рис. 7а и 7б).

Обобщая, можно сказать, что рабочая поверхность конусной части конвертера в результате термоциклических нагрузок покрывается сеткой трещин, которые в дальнейшем закупориваются вторичным периклазом и углеродом в виде достаточно монолитной массы, причем масса второго больше массы первого. Роль шлаковой корки (гарнисажа) в защите огнеупоров горловины от механического разрушения, как видим, очень велика.

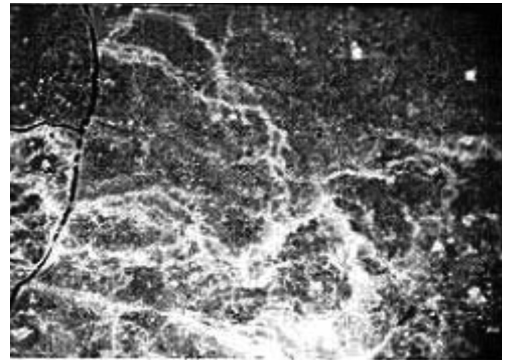
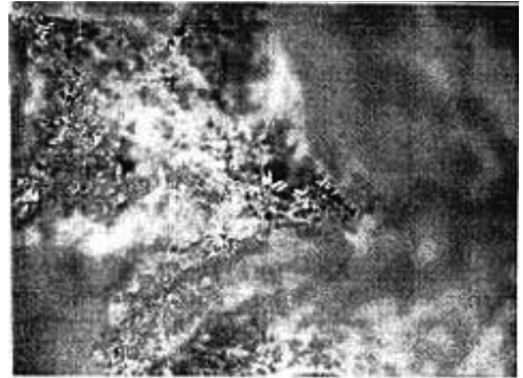
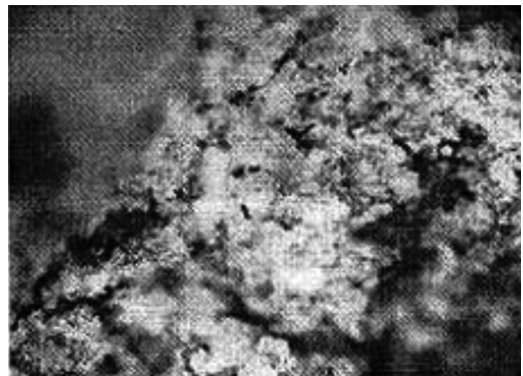


Рис. 4. Трещины на поверхности



а)



б)

Рис. 5. Структуры в порах отработанных огнеупоров: а) игольчатый вторичный периклаз в переходном слое; б) структура переходного слоя

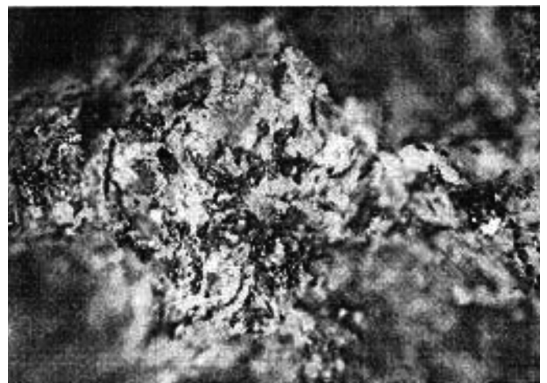


Рис. 6. Структура переходного слоя под поверхностью огнеупоров

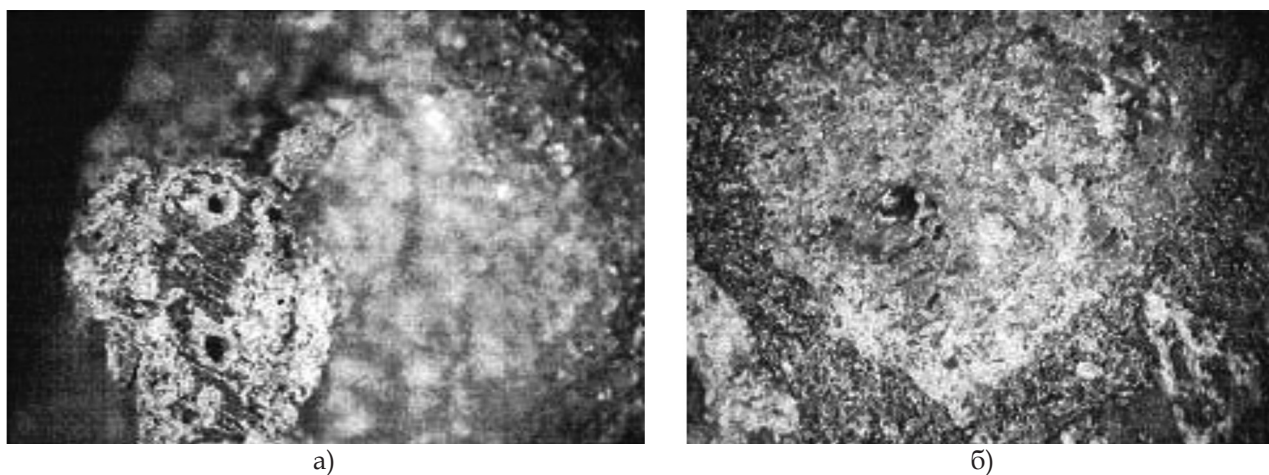


Рис. 7. Структура пор:
 а) трубчатые округлые поры, заросшие вторичным периклазом;
 б) трубчатая пора в исходном периклазе после эксплуатации

Поверхностная корка непрочно связана с основным огнеупором – между ними имеется, как нами указано, переходной слой толщиной 0,5–1,5 мм, состоящий из игл вторичного периклаза, между которыми наблюдаются чешуйки графита. В этом слое вторичного периклаза уже больше, чем чешуек графита. Слой очень рыхлый, и связка его с огнеупором осуществляется посредством крупных зерен первичного периклаза – на них удерживается корковая зона огнеупора.

В более глубоких слоях огнеупора, прилегающих к описанному переходному слою, на глубине до 100 мм наблюдаются трещины, поры округлой и цилиндрической формы, которые пронизывают не только связку, но и частицы первичного периклаза. Сетка трещин образуется, как правило, по границам первичной связки и зерен первичного периклаза. В некоторых местах образуются пустоты крупных размеров между зернами первичного периклаза, свидетельствующие о выгорании связки, очевидно, при окислении кислородом из воздуха, инжектируемого в полость конвертера при продувке или попадающего в него в межпродувочные периоды. Объем пор в рассматриваемом

слое гораздо больший, чем объем выгоревшей связки.

Открывшаяся картина (рис. 8) свидетельствует об удалении оттуда сначала периклаза, восстановленного углеродом (в виде паров атомарного магния). По образовавшимся каналам становится возможной транспортировка кислорода из воздуха, в избытке омывающего шлемную часть футеровки изнутри на всех этапах конвертерного процесса.

На рис. 9 хорошо прослеживается рекристаллизация зерна первичного периклаза в результате частого термоциклирования, сопровождающего службу огнеупоров конусной зоны конвертера. Крупные кристаллы разрушаются на мелкие самостоятельные, их размер примерно в 20 раз меньше, чем исходный и того же порядка, что у кристаллов периклаза, распределенных в связке. Связь их друг с другом слабая. Сами зерна становятся непрочными.

На основе выполненного анализа авторами на заводе «А» проведены следующие мероприятия.

В качестве 1-й меры завод периодически применяет раздув подготовленного конечного шлака



Рис. 8. Крупные полости на месте выгоревшей связки

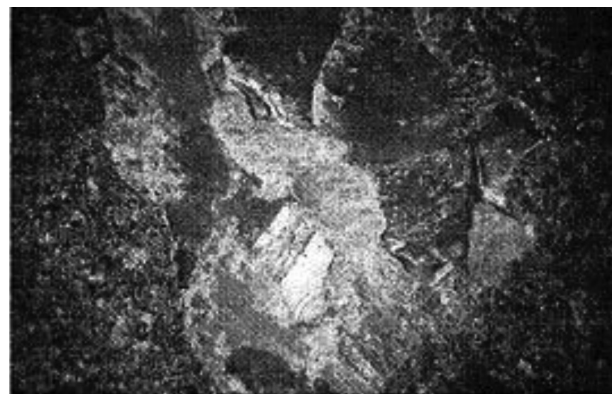


Рис. 9. Рекристаллизация первичного периклаза

азотом совместно с находящимся в конвертере металлом. Это позволяет надежно покрывать кладку конусной части газонепроницаемым слоем шлака, что наряду с вторичным периклазом герметизирует поверхностный слой огнеупоров.

Вторым мероприятием стало использование для горловины конвертера периклазоуглеродистых огнеупоров с уменьшенным до 5–7 % содержанием углерода. Именно масса углерода в указанных пределах, оставаясь еще достаточным демпфером объемного расширения периклаза при термоциклировании, подвержена меньшему окислению кислородом воздуха.

Для исследованной зоны кладки завод изучает возможность применения периклаза с порами внутри зерен. Поры послужат демпфером температурных перемещений периклаза при термоциклах.

Газификацию углерода (графита и связки) окислением его периклазом планируется затормозить путем создания на поверхности зерен периклаза прочной тугоплавкой пленки, изолирующей их от углерода. Это поможет замедлять процессы образования каналов, транспортирующих газы и пары магния, длительно сохранять минимальную начальную пористость и высокую прочность огнеупоров при их эксплуатации.

Заключение. Специальные исследования тонкой структуры периклазоуглеродистых огнеупоров, работающих в конусной части конвертеров, позволили обнаружить под шлаковой коркой: вторичные периклаз и углерод, микропоры на месте выгоревшей связки и прореагировавшего с углеродом первичного периклаза, рекристаллизацию последнего с разупрочнением зёрен. Полученные данные являются основанием для совершенствования технологии конвертерного процесса и изготовления огнеупоров для горловины конвертера.

Библиографический список / References

1. Металургія сталі Конвертерне виробництво: підручник / О. Г. Величко, Б. М. Бойченко, П. С. Харлашин [та ін.]; за ред. О. Г. Величка, Б. М. Бойченка. – Дніпропетровськ: Дніпро-VAL, 2015. – 434 с.

Velichko O. G., Boychenko B. M., Kharlashin P. S. *Metalurgiya stali Konverterne virobnitstvo*. Dnipropetrovs'k, Dnipro-VAL, 2015, 434 p.

2. Boichenko B. M. Converter Production of Steel / B. M. Boichenko, V. B. Okhotskiy, P. S. Kharlashin. – Donetsk: Nord – Computer, 2008. – 407 p.

Boichenko B. M., Okhotskiy V. B., Kharlashin P. S. *Converter Production of Steel*. Donetsk, Nord – Computer Publishers, 2008, 407 p.

3. Инновационные подходы к конструированию футеровки кислородных конвертеров / К. Г. Низяев, Л. С. Молчанов, Е. В. Синегин [и др.] // Теория и практика металлургии. – 2017. – № 3–4. – С. 75–78.

Nizyaev K. G., Molchanov L. S., Sinegin E. V. *Innovatsionnye podkhody k konstruirovaniyu futerovki kislородnykh konverterov*. Teoriya i praktika metallurgii, 2017, no. 3-4, pp. 75-78.

4. Бойченко Б. М. Служба периклазоуглеродистых огнеупоров в шлаковом поясе конвертера / Б. М. Бойченко, К. Г. Низяев, С. Н. Кравец // Новые огнеупоры. – 2005. – № 1. – С. 29–31.

Boychenko B. M., Nizyaev K. G., Kravets S. N. *Sluzhba periklazouglerodistykh ogneuporov v shlakovom moyase konvertera*. Novye ogneupory, 2005, no. 1, pp. 29-31.

5. Горелик С. С. Рентгеноструктурный и электроннооптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – 587 с.

Gorelik S. S., Rastorguev L. N., Skakov Yu. A. *Rentgenostrukturnyy i elektronnoopticheskiy analiz*. Moscow, Metallurgiya, 1970, 587 p.

Purpose. Increase the life of the converter with magnesium-carbon lining.

Methodology. Micro-, macro-, X-ray diffraction and spectral studies of samples of magnesium-carbon refractories on a phenolic bond.

Findings. Development of the BOP technology.

Originality. The phase composition and structure of magnesium-carbon refractories of the cone zone of the converter after the aggressive action of converter gases was studied.

Practical value. The obtained results allow correcting the technology of oxygen-converter melting and the chemical composition of refractories for a significant increase of their operations.

Key words: magnesium-carbon refractory, lining, converter, phenolic bond, fine structure, steelmaking technology.

**Рекомендована к публикации
д. т. н. К. Г. Низяевым**

Поступила 17.11.2017