

УДК 669.017.3: 669.184.124.3

*А.А. Бабенко, Л.Ю. Кривых, Н.В. Мухранов,
В.В. Левчук, С.А. Ремизо, М.В. Савельев*

ОАО «Уральский институт металлов» (г. Екатеринбург)

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КОНВЕРТЕРНЫХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ШЛАКОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОУСТОЙЧИВОСТИ ФОРМИРУЕМОГО НА ФУТЕРОВКЕ ГАРНИСАЖА

Наряду со снижением агрессивного воздействия шлаков на футеровку конвертеров широкое распространение получил способ защиты футеровки нанесением огнеупорного покрытия (гарнисажа) путем раздува конечных магнезиальных шлаков азотом [1]. Однако самопроизвольное формирование гарнисажа на базе конечного шлака не всегда в достаточной степени предохраняет футеровку от разрушения. Часто приходится идти по пути осуществления специальных технологических приемов формирования гарнисажа оптимального вещественного состава с высокой износоустойчивостью. Например, в работе [2] авторы показали, что изменение химического состава конечного шлака обеспечило увеличение до 15 – 20 % доли высокотемпературных ферритных фаз и сокращение до 3 – 7 % доли низкотемпературных ферритных фаз. Это позволило значительно увеличить износоустойчивость гарнисажного слоя и довести стойкость футеровки конвертеров до 9000 плавок и более.

Исследования, выполненные для условий конвертерных цехов ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (ММК) [3] и ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат» (НТМК) [4], показали принципиальную возможность регулирования вещественного состава твердого шлака путем изменения его химического состава. В настоящей работе с целью выбора рациональных приемов управления процессом формирования фаз в твердом конвертерном шлаке изучены особенности их фазового состава в зависимости от химического состава формируемых шлаков.

Минералогический состав конечных конвертерных шлаков ОАО «НТМК»

Технология выплавки стали из углеродистого полупродукта в конвертерном цехе ОАО «НТМК» предусматривает формирование основных магнезиальных шлаков за счет присадок в ванну конвертера извести, содержащей не менее 92 % CaO, оксидно-кремнистой добавки, содержащей 50 – 60 % SiO₂ и 20 – 25 % Al₂O₃, марганцовистого агломерата с содержанием 32 – 36 % MnO и 15 – 18 % SiO₂, высокомагнезиальных флюсов (ФОМИ, СМГ) и доломита. Химический состав исследованных образцов шлака приведен в табл. 1.

Исследования фазового состава опытных образцов шлака проводились на универсальном оптическом микроскопе «Ахiорlan» и сканирующем растровом электронном микроскопе XL-30 с энергодисперсионной спектрометрической приставкой «Edax». Для идентификации фаз исследованных образцов шлака на рентгеновском дифрактометре ARL XTRA фирмы «Thermo Electron Corporation» был проведен качественный рентгенофазовый анализ по международной базе рентгенографических данных ICDD PDF2. Результаты петрографических исследований приведены в табл. 2 и на рис. 1 – 3.

Исследованные образцы шлака имеют вид сложной многокомпонентной зернисто-пленочной матрицы (рис. 1, а – в), которая в основном представлена ларнитом (2CaO·SiO₂), браунмиллеритом (4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃), окисленным периклазом с серией твердых раство-

Таблица 1

Химический состав опытных образцов шлака

Образец	Химический состав шлака, %							B _{шл}
	CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	
<i>I</i>	32,5	15,6	15,4	7,3	5,2	7,0	2,4	2,1
<i>II</i>	34,2	11,0	19,8	9,4	2,2	9,8	3,6	3,1
<i>III</i>	36,7	9,6	20,5	9,8	2,5	7,0	3,6	3,8
<i>IV</i>	38,5	7,5	24,1	11,4	2,2	12,0	2,1	5,1
<i>V</i>	37,4	6,4	22,4	10,6	2,4	8,0	2,6	5,9
<i>VI</i>	37,7	5,8	28,8	13,7	3,9	9,0	2,6	6,5

Таблица 2

Минералогический состав исследованных образцов шлака

Образец	Фазовый состав шлака, %			RO-фаза
	$2CaO \cdot SiO_2$	$2CaO \cdot Fe_2O_3 + 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	$MgO \cdot Fe_2O_3 + MgO - FeO$	
<i>I</i>	40 – 45	10 – 12	17 – 19	8 – 9
<i>II</i>	36 – 40	14 – 16	15 – 17	12 – 16
<i>III</i>	36 – 39	16 – 18	14 – 16	12 – 15
<i>IV</i>	27 – 30	20 – 22	18 – 20	19 – 23
<i>V</i>	26 – 29	20 – 24	14 – 16	26 – 29
<i>VI</i>	22 – 25	28 – 30	16 – 19	20 – 22

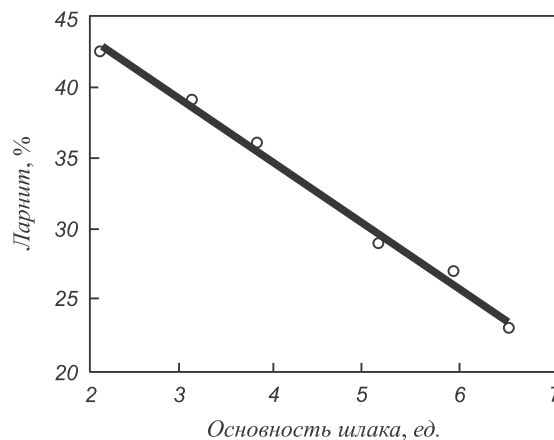
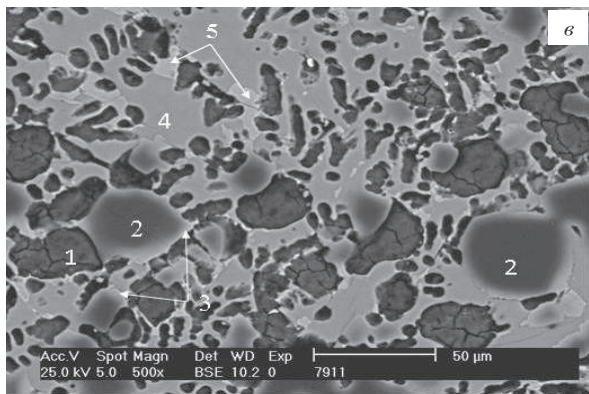
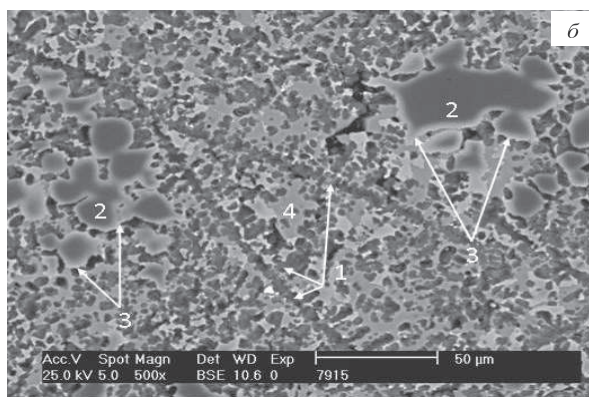
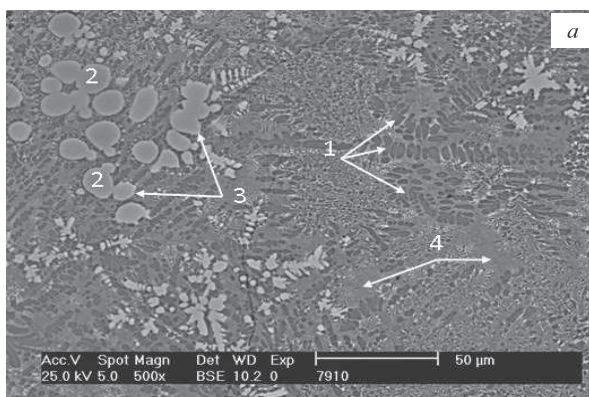


Рис. 2. Влияние основности шлака на концентрацию ларнита в нем

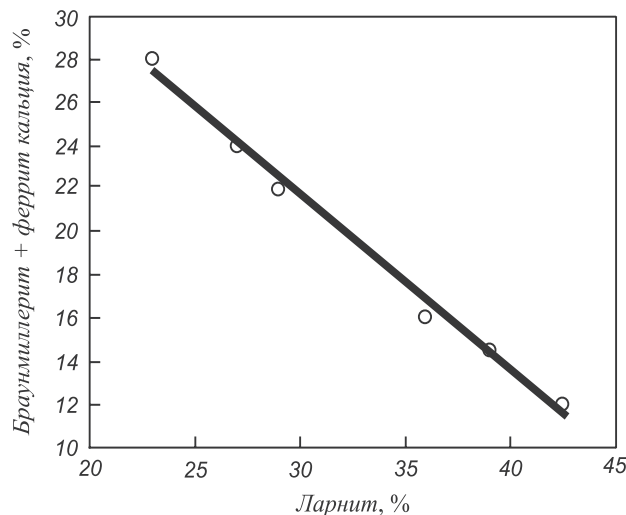


Рис. 3. Влияние доли ларнита в твердом конвертерном шлаке на концентрацию низкотемпературных ферритных фаз

Рис. 1. Микроструктура шлака: *a* – образец *I*; *б* – образец *II*; *в* – образец *IV*; 1 – ларнит; 2 – ожеженный периклаз; 3 – твердый раствор магнезиоферрита и магнезиовюститита; 4 – браунмиллерит

ров магнезиовюститита ($MgO \cdot FeO$), магнезиоферрита ($MgO \cdot Fe_2O_3$) и ферритов кальция ($nCaO \cdot Fe_2O_3$). Выявленные некоторые различия в минерально-фазовом составе рассмотренных образцов шлака обусловлены особенностями их химического состава.

Основу низкоосновного шлака с $B_{\text{шл}} = 2,1$ (см. данные табл. 1 и 2 для образца I) составляют частицы-пленки двухкальциевого силиката (ларнита) заovalьно-вытянутой формы размером 5 – 10 мкм (рис. 1, а), концентрация которого достигает 40 – 45 %. Частицы имеют вид чередующихся, сообщающихся и прерывистых разнонаправленных цепочек.

Низкотемпературная ферритная фаза в исследованном образце шлака представлена в основном бесформенными пленками твердого раствора браунмиллерита ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) шириной 15 – 30 мкм, расположенными между частицами-пленками ларнита. Концентрация легкоплавкой ферритной фазы составляет 10 – 12 %. Ферриты кальция в шлаке исследованного состава практически не встречаются.

Повсеместно в высокотемпературной силикатной массе присутствуют отдельные частицы округлой формы размером до 120 мкм (преобладают 5 – 50 мкм). Эти частицы образованы в результате химического взаимодействия зерен и частиц периклаза с оксидами железа шлака и представляют собой твердые растворы магнезиоферрита ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) и магнезиовюстита ($\text{MgO} \cdot \text{FeO}$). Центральная часть крупных частиц железного периклаза содержит 45 – 50 % MgO и 35 – 40 % оксидов железа ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$). Периферийная часть крупных частиц насыщена оксидами железа, концентрация которых увеличивается до 50 – 60 % при содержании 20 – 30 % MgO и представляют собой каемку, которая в отраженном свете под микроскопом имеет более яркий цвет относительно центра частиц. Мелкие частицы железного периклаза (размером менее 30 мкм) более равномерно насыщаются ионами железа и, как правило, не имеют явно выраженной реакционной каемки. Концентрация этой высокотемпературной ферритной фазы достигает 17 – 19 %.

Шлаки основностью 3,1 и 3,8 (табл. 1 и 2, образцы II и III), как и предыдущий шлак, представлены в основном ларнитом, железным периклазом с серией твердых растворов магнезиовюстита и магнезиоферрита, браунмиллеритом и редко встречающимися пленками ферритов кальция (рис. 1, б). Ларнит, концентрация которого достигает 36 – 40 %, представляет отдельные шестоватые прерывистые образования. Как и в предыдущем шлаке, в силикатной массе присутствуют отдельные частицы округлой формы железного периклаза и бесформенные пленки браунмиллерита. Причем, если центральная часть крупных частиц железного периклаза, содержащего 72 % MgO и 22 % $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, представлена высокотемпературными ферритными фазами магнезиоферрита и магнезиовюстита, то в периферийной высокотемпературной части, содержащей 20 – 30 % MgO, 60 – 70 % $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ и до 5 – 10 % CaO, проявляется легкоплавкая фаза ферритов кальция ($n\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Содержание низкотемпературных ферритных фаз браунмиллерита и ферритов кальция в рассмотренных образцах шлака основностью 3,1

и 3,8 увеличилось незначительно и достигло 14 – 18 %. Концентрация высокотемпературных ферритных фаз магнезиовюстита и магнезиоферрита практически не изменилась и находится на уровне 14 – 17 %.

Высокоосновные шлаки с $B_{\text{шл}} = 5,1 \div 6,5$ (см. данные для образцов IV – VI табл. 1 и 2) имеют практически одинаковый минерально-фазовый состав и микроструктуру. Основной фазой таких шлаков являются пленки твердого раствора браунмиллерита ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), которые содержат примесные включения ферритов кальция ($n\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) в виде твердого раствора (рис. 1, в). Концентрация низкотемпературных ферритных фаз увеличивается до 20 – 30 % (см. табл. 2).

Силикатная составляющая представлена ларнитом, который имеет вид округлых сгустков рыхлой микродисперсной массы, заполняющей пространство между пленками ферритов кальция. Концентрация высокотемпературной силикатной фазы в этих образцах шлака практически в 1,5 раза ниже, чем в образце шлака основностью 2,1 и изменяется в пределах 22 – 30 % (см. табл. 2).

Высокотемпературная ферритная фаза представлена железным периклазом с серией твердых растворов магнезиовюстита, магнезиоферрита и ферритов кальция, концентрация которых достигает 14 – 20 %.

Технологические приемы формирования износостойчивого гарнисажа

Приведенные результаты исследований вещественного состава конечных магнезиальных шлаков выплавки стали в 160-т конвертерах из углеродистого полупродукта показали, что одним из технологических параметров управления процессом формирования износостойчивого гарнисажа является основность шлака. Магнезиальные шлаки основностью не более 3,8 – 4,0, сохраняя высокие рафинирующие свойства [4], обеспечивают рациональное соотношение высоко- и низкотемпературных ферритных фаз при высокой концентрации высокотемпературной силикатной фазы (см. рис. 2, 3 и табл. 2). Гарнисаж, сформированный на базе таких шлаков, характеризуется повышенной износостойчивостью, достигающей не менее 1,5 – 2,0 плавов.

Гарнисаж, сформированный на базе высокоосновных шлаков ($B_{\text{шл}} = 5,0$ и более), обладает низкой износостойчивостью из-за высокой доли низкотемпературных ферритных фаз и низкой концентрации высокотемпературных силикатных фаз (табл. 2 и рис. 2, 3). Огнеупорная кладка на горловине и цилиндрической части конвертера проявляется после каждой плавки.

Для формирования в основное время продувки магнезиальных шлаков с низким агрессивным воздействием на футеровку конвертеров с сохранением высоких рафинирующих свойств конечных высокомагнезиальных шлаков основностью не более 3,8 – 4,0 с рациональным

соотношением высоко- и низкотемпературных фаз при высокой доле высокотемпературной силикатной фазы был разработан дифференцированный режим присадки кальций- и магнийсодержащих шлакообразующих материалов по периодам конвертирования углеродистого полупродукта на сталь¹. Реализация этого режима обеспечила повышение износостойчивости гарнисажа, увеличение стойкости футеровки конвертеров, которая на опытной кампании достигла более 4900 плавов с сохранением высоких технологических и технико-экономических показателей процесса.

Выводы. Обобщение результатов исследования вещественного состава конечных магнезиальных шлаков выплавки стали из углеродистого полупродукта позволило разработать дифференцированный шлаковый режим конвертерной плавки. Этот режим обеспечивает формирование в основное время продувки ванны шлаков с низким агрессивным воздействием на футеровку конвертеров и высокими рафинирующими свойствами

конечных высокомагнезиальных шлаков основностью не более 3,8 – 4,0 с рациональным соотношением высоко- и низкотемпературных ферритных фаз при высокой концентрации высокотемпературной силикатной фазы. Гарнисаж, формируемый на базе таких шлаков, обладает повышенной износостойчивостью, достигающей 1,5 – 2,0 плавки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Магнезиальные огнеупоры: Справочное издание / Л.Б. Хорошавин, В.А. Перепелицин, В.А. Косонов. – М.:Интермет Инжиниринг, 2001. – 576 с.
2. Раздув шлака в кислородном конвертере емкостью 300 т на фирме «Baowu Steel» и кристаллографическая структура шлака // Новости черной металлургии за рубежом. 2001. № 2. С. 48, 49.
3. Бабенко А.А., Челпан С.М., Бодяев Ю.А. и др. – В кн.: Труды девятого конгресса сталеплавателей. – М.: ОАО «Черметинформация», 2007. С. 102 – 107.
4. Бабенко А.А., Фомичев М.С., Кривых Л.Ю. и др. // Сталь. 2010. № 8. С. 35 – 38.

© 2012 г. Г.П. Вяткин, Г.Г. Михайлов,
Ю.С. Кузнецов, О.И. Качурина, С.В. Дигонский
Поступила 1 декабря 2011 г.

¹ Патент РФ № 2426797.