

Л. С. Молчанов, к.т.н., с.н.с., ORCID 0000-0001-6139-5956

Т. С. Голуб, к.т.н., с.н.с., ORCID 0000-0001-9269-2953

Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІНИ СТРУКТУРНОГО ТА ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПЕРИКЛАЗОВУГЛЕЦЕВИХ ВОГНЕТРИВІВ У ПРОЦЕСІ ЕКСПЛУАТАЦІЇ У СКЛАДІ ФУТЕРІВКИ КИСНЕВИХ КОНВЕРТОРІВ

Анотація. У проведеній роботі було виконано дослідження змін у футеровці кисневого конвертера ємністю 50-т для розширення уявлень про вплив технологічних чинників на макрокартину руйнування футеровки. Термодинамічним аналізом підтверджено факт найбільшого впливу на компоненти футеровки оксидів заліза, особливо у сполучі з кремнієм, що має досить низьку температуру плавлення (1200 °С), що при умовах підвищеної температури розплаву зумовлює розчинення та розтріскування робочого шару вогнетриву. У зоні верхнього конуса встановлено значний вплив реакції окислення магнію, що пов'язано з високою його спорідненістю з киснем. Для зони металеві ванни значний внесок у руйнування вогнетривів здійснюють реакції окислення магнію та алюмінію (як антиоксидантів у вогнетривах) й їх взаємодії з сіркою, що пов'язано з найбільшою спорідненістю цих елементів з киснем та їхньою високою активністю. У шлаковій зоні - реакції вуглецевмісної зв'язки вогнетриву з монооксидом заліза, оксиду магнію з магнетитом та взаємодії фаєліту з вуглецем та оксидом магнію. Підтвердженням встановлених закономірностей слугували результати рентгенофлуорисцентного аналізу зразків вогнетривкового матеріалу до та після експлуатації, що свідчать про руйнування вогнетривних виробів під час протікання кисневого конвертування внаслідок просочення компонентів шлакового розплаву у об'єм вогнетриву, а саме за рахунок взаємодії оксидів заліза та марганцю з вуглецевмісною зв'язкою в умовах підвищених температур у обсязі агрегату.

Ключові слова: кисневий конвертер, периклазовуглецевий вогнетрив, робочі зони конвертера, макроструктурний аналіз, термодинамічний аналіз перебігу реакцій, рентгенофлуорисцентний аналіз вогнетривів

Посилання для цитування: Молчанов Л. С., Голуб Т. С. Дослідження зміни структурного та хімічного складу периклазовуглецевих вогнетривів у процесі експлуатації у складі футерівки кисневих конверторів. *Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії*. 2022. Вип. 36. С. 226-239. DOI: 10.52150/2522-9117-2022-36-226-239.

Вогнетривка футеровка відіграє вирішальну роль у продуктивності сучасних кисневих конвертерів, так як її стійкість визначає тривалість компанії металургійного агрегату [1-4]. При цьому на неї діють різноманітні екстремальні навантаження та фактори, різні за своєю

природою, а знос вогнетривких виробів у кисневих конвертерах залежить як від якості самих вогнетривких блоків, так і від технології викладання вогнетривкої футеровки, та особливо від технологічних режимів плавки [5-7]. При цьому, під дією різних факторів знос відбувається нерівномірно, і певні її ділянки зношуються швидше [5, 7]. Найбільш поширений на сьогоднішній день та впливовий за часом дії механізм руйнування футеровки це взаємодія з шлаковою фазою [8-12] та вплив різких змін температурних діапазонів експлуатації [13-15].

При цьому, до найбільш надійних та поширених методів визначення причин руйнування вогнетривів відносяться хімічне дослідження та структурне дослідження зразків вогнетривких матеріалів після експлуатації в конвертерах [5-7]. У даній статті представлено результати дослідження з визначення змін у футеровці кисневого конвертера ємністю 50-т в процесі експлуатації протягом однієї компанії. Отримані при цьому відомості є вельми актуальними для розширення розуміння впливу технологічних чинників на макроструктуру руйнування периклазовуглецевої футеровки.

Методика проведення досліджень. Дослідження проводилося шляхом статистичної обробки масиву технологічних даних роботи конвертера ємністю 50-т, що було за футеровано термообробленими периклазовуглецевими вогнетривами, за кампанію протягом 2002 плавок. Додатково, було проведено фактичний аналіз проб вогнетривкого матеріалу, що було відібрано з різних частин футеровки конвертера, з використанням методів макроструктурного аналізу, рентгенофлюорисцентного аналізу, та проведено термодинамічний аналіз можливостей перебігу різних окислювально-відновних процесів при її використанні.

Футеровка кисневого конвертера, ємністю 50-т, була виготовлена диференційованим способом з посиленням місць підвищеного зносу вогнетривами, з підвищеними експлуатаційними властивостями, та з розподілом внутрішньої, робочої поверхні футеровки на зони: днище та металева ванна, циліндрична частина, зони цапф у циліндричній частині, горловина, льоточний вузол. У таблиці 1 наведено основні експлуатаційні властивості вогнетривких матеріалів, що використовувалися за різними зонами футеровки. За наявними даними можна зробити висновок, що удавана щільність вогнетривів зростає у напрямку від донної частини до зони верхнього конуса, що повинно створювати умови для меншої величини змочуваності й просочення вогнетривів шлаковою фазою. При цьому у шлаковій та цапфеній зонах вогнетриви мають найбільший вміст вуглецю та найменшу відкриту пористість, що також додатково повинно чинити опір просоченню розплавами системи «метал - шлак» в процесі експлуатації.

Структурні зміни у вогнетривах досліджувались шляхом порівняння проб, що були відібрані до експлуатації та після експлуатації футеровки кисневого конвертера за кампанію.

Таблиця 1. Основні типові характеристики вогнетривів робочої поверхні футеровки.

Зона розташування вогнетривів за обсягом конвертера	Технологічні властивості використаних вогнетривів				
	Вміст MgO, %мас	Вміст С, %мас	Відкрита пористість, %об	Удавана щільність, г/см ³	Межа міцності при стисненні, МПа
Донна частина та металева ванна	94,5	10,0	5,0	2,94	35,0
Шлакова зона	91,0	14,0	2,8	2,98	30,0
Цапфена зона	90,5	14,0	2,5	2,97	35,0
Верхній конус	92,0	10,0	4,0	3,02	35,0

Результати проведених досліджень. Параметри геометрії робочого простору кисневого конвертера ємністю 50-т до початку робочої кампанії та схема кінцевого профілю футеровки перед зломом представлені на рис. 1. Схема розгару робочої поверхні футеровки вказує на той факт, що найбільшого впливу зазнала частина футеровки, що розташована у зоні шлакового поясу та у зоні верхнього конусу. Слід відзначити, що особливістю роботи даного агрегату є ведення продувки «під шлаком», тобто підтримання за ходом продувки достатньо високого рівня шлаку, що, ймовірно, й пояснює значне руйнування саме цієї ділянки футеровки.

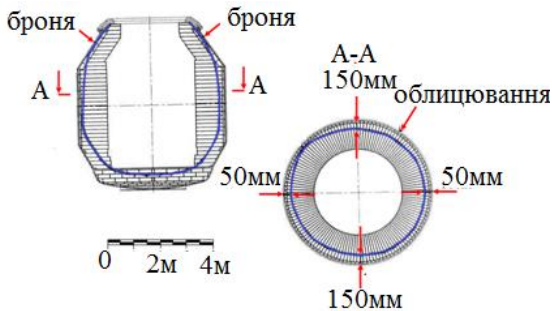


Рисунок 1 – Схема початкових параметрів робочого простору конвертера ємність 50-т та розгару футеровки наприкінці кампанії (2002 плавки).

Середні за кампанію величини технологічних показників експлуатації вказаної футеровки представлені у таблиці 2.

Відповідно до представлених технологічних даних перш за все треба відзначити, що стійкість футеровки у 2002 плавки для даного агрегату є нормальною, тобто ця величина відповідає технологічним показникам стійкості периклазовуглецевих термооброблених вогнетривів для агрегатів малої ємності. Також, слід відзначити, що для даної кампанії при середньому рівні зносу вогнетривів за плавку 0,5 мм (що не є дуже високим показником) була досить висока кількість плавок з роздувом азотом (84,57 %), тобто висока кількість плавок була проведена з температурою,

вищою, ніж необхідно для випуску металу, що чинило негативний вплив на футеровку. Також слід відзначити, що на 20 % плавок, від загальної тривалості компанії, проводилася операція підігріву брухту, й 23,8 % плавок були проведені з додувкою за технологічними показниками, що також створювало додаткове теплове навантаження на футеровку.

Таблиця 2 – Технологічні показники експлуатації футерівки 50-т кисневого конвертера.

Параметри	Значення ± стандартне відхилення
Стійкість футеровки, пл	2002
Кількість плавок на робочому шарі, пл	1397
Знос футеровки, мм за плавку	0,50 ± 0,12
Кількість торкретувань, %	40,01 ± 15,00
Кількість додувок, %	23,8±7,50
Кількість плавок з підігрівом лому, %	20,0±9,83
Кількість плавок з продувкою азотом, %	84,57±28,21
Середня витрата шихтових матеріалів, кг/т	
- чавуну	950,0±21,40
- брухту	130,45±17,13
- скрапу	19,55±6,40
- вапна	63,16±3,32
- плавикового шпату	1,39±0,75
Середній вміст у чавуні компонентів, %мас:	
- кремнію	0,61±0,06
- марганцю	0,34±0,17
- сірки	0,032±0,01
Середній вміст у шлаку Fe загального, %мас	18,93±0,79
Середній вміст у шлаку MgO, %мас	4,88±0,61
Середня основність шлаку, од	3,62±0,13

Щодо хімічного складу чавуну та шлаку, для проаналізованої компанії кисневого конвертера, то вміст основних компонентів мав низький рівень стандартного відхилення. Більші величини стандартних відхилень мали витратні показники. Причому найбільші коливання були характерні для показників витрати чавуну та брухту.

Додатково, представлені данні щодо кількості плавок, проведених з відхиленням від середніх показників, що регламентовані технологією (табл. 3). Відповідно до них, можна зробити висновок, що загалом на даній футеровці плавки проводилися з помірною часткою відхилень як за хімічним складом, так і за температурними показниками.

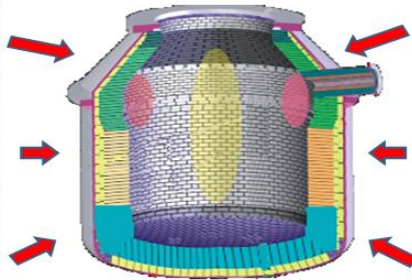
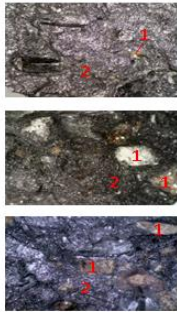
Відповідно до запланованої програми досліджень з певних ділянок футерівки були відібрані проби до та після експлуатації. Схема відбору проб та найбільш характерні фото макрокартини відібраних зразків

наведена на рисунку 2.

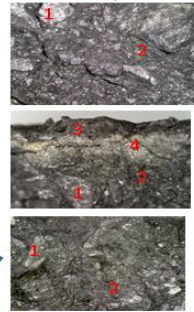
Таблиця 3 – Кількість плавок, проведених з відхиленням від середніх показників, відповідно до технології, що діє.

Параметри	Доля плавок, % ± стандартне відхилення
Вміст кремнію у чавуні більше 0,9%мас	10,29±12,94
Вміст марганцю у чавуні менше 0,3%мас	33,11±29,70
Вміст сірки у чавуні більше 0,05%мас	6,45±7,73
Вміст вуглецю у металі менше 0,1%мас	11,64±6,38
Температура металу більше 1640 °С	26,81±11,76
Рівень основності шлаку менше 2,8 од	26,33±5,54

Перед експлуатацією



Після експлуатації



1-периклаз, 2-вуглецьвмісна зв'язка,
3-фрагменти шлаку, 4-перехідна зона
зневуглецювання

Рисунок 2 – Схема відбору проб футерівки кисневого конвертера та макрокартини відібраних зразків (досліджено за допомогою мікроскопу Dino-Lite USB Microscope AM7117 MZT 5 MP).

Результати макроаналізу зразків вогнетривів до та після експлуатації вказують на інтенсивну взаємодію вогнетриву зі шлаковим та металевим розплавами та окислювальною газовою фазою. Внаслідок чого спостерігається формування ряду зон: зона взаємодії з реагуючим середовищем, проміжна зона та незмінена зона. Виділення фронту протікання реакцій у вогнетриві відзначається відмінним кольором (більш світлим) у площині контакту вогнетриву з середовищем конвертера. Найбільш інтенсивно даний процес проявляється на зразках циліндричної частини конвертера, де відбувається інтенсивна взаємодія вогнетриву зі шлаковою фазою. Тобто за результатами макроаналізу можна зробити висновок, що основним чинником руйнуючого впливу на вогнетрив є саме шлакова фаза, склад і властивості якої обумовлюють протікання хімічних реакцій при контакті з вогнетривом.

Для протікання певних хімічних реакцій необхідні конкретні термодинамічні умови. У зв'язку з цим було проведено розрахунок термодинамічної можливості протікання низки реакцій між компонентами вогнетриву та компонентами металеві, шлакової та газової фаз з якими вони контактують. Для металеві фази до розрахунків було прийнято вплив розчиненого у залізній матриці (рідкому металі) вмісту вуглецю, як можливого відновника, та розчиненого кисню, як основного окислювача. Також було розглянуто можливість розчинення у залізній матриці розплаву компонентів вогнетриву (вуглецю з вуглецьвмісної зв'язки; металевих складових - антиоксидантів). У шлаковій фазі окрім можливості взаємодії компонентів вогнетриву з оксидами заліза, марганцю, кремнію та кальцію, було розглянуто можливість впливу комплексних сполук, таких як вюстит ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$), одно-, дво- та трикальцієвий силікати ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ та $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) (перелік сполук, що було розглянуто, обмежений наявними у літературі та необхідними для розрахунку даними щодо термодинамічних властивостей комплексних сполук). Для газової фази розглянуто вплив газоподібного кисню на компоненти футеровки.

За критерій можливості протікання реакції прийнято величину та знак вільної енергії Гіббса реакцій, що було розраховано за методом Владимира Л.П. [16]. Сутність метода наступна: з рівнянь зміни вільної енергії Гіббса

$$dG=dH-TdS \quad (1)$$

та

$$dG=-RT\ln K_p \quad (2)$$

де dH - зміна ентальпії процесу, кДж, dS - зміна ентропії процесу, Дж/моль, K , T - абсолютна температура, К, K_p - константа рівноваги протікання процесу, логарифм константи рівноваги дорівнює

$$\lg K_p = -0,21858 \left(\frac{dH}{T} - dS \right) \quad (3)$$

Це рівняння можна представити у вигляді

$$\lg K_p = \frac{M}{T} + N \quad (4)$$

де $M = -0,21858 dH$ та $N = 0,21858 dS$.

Для кожної реакції (як для продуктів реакції, так і для похідних величин) M та N є постійними величинами, тому для розрахунку константи рівноваги конкретної реакції необхідно знайти суми відповідних величин M та N продуктів реакції та відняти суму таких величин первинних компонентів з урахуванням коефіцієнтів стехіометрії. Наприклад, для реакції



$$dM = -aMA - bMB + cMC + dMD \quad (6)$$

$$dN = -aNA - bNB + cNC + dND \quad (7)$$

Тоді зміна вільної енергії Гіббса реакції

$$dG = -19,1418T \left(\frac{dM}{T} + dN \right) \quad (8)$$

Порядковий номер реакцій, що представлено в таблиці 4, надалі слугуватиме ідентифікатором розрахованої енергії Гіббса (dG).

Таблиця 4 - Можливі рівняння хімічних реакцій за певними зонами футерівки та відповідні ним вирази для розрахунку константи рівноваги.

№ п/п	Рівняння хімічної реакції	Вираз для розрахунку константи рівноваги
1	2	3
<i>Донна частина та металева ванна</i>		
1.	$\langle C \rangle \rightarrow [C]_{1\%}$	$\lg K_p = -1580/T + 2,202$
2.	$\langle C \rangle \rightarrow [C]_{0,5\%}$	$\lg K_p = -1376/T + 2,503$
3.	$\langle C \rangle \rightarrow [C]_{0,1\%}$	$\lg K_p = -1224/T + 3,202$
4.	$\langle Si \rangle \rightarrow [Si]_{0,1\%}$	$\lg K_p = 3958,5/T + 2,7016$
5.	$\langle Al \rangle \rightarrow [Al]_{0,001\%}$	$\lg K = 5285/T + 5,274 +$ $-0,484M_0 - 0,704M_1,$ де $M_0 = (T - 298,16)^2/2T;$ $M_1 = \ln T/298,16 + 298,16/T - 1$
6.	$\langle Mg \rangle \rightarrow \{Mg\}$	$\lg K_p = -7344,3/T + 5,333 - 0,689M_0$
7.	$[C] + [O]_{Fe} \rightarrow \{CO\}$	$\lg K_p = -328/T + 2,93$
8.	$\langle C \rangle + [O]_{Fe} \rightarrow \{CO\}$	$\lg K_p = -1452/T + 6,132$
9.	$\{Mg\} + [O]_{Fe} \rightarrow (MgO)$	$\lg K_p = 31528,2/T - 9,5154$
10.	$2\langle Al \rangle + 3[O]_{Fe} \rightarrow (Al_2O_3)$	$\lg K_p = 61251,3/T - 11,673$
11.	$2[Al] + 3[O]_{Fe} \rightarrow (Al_2O_3)$	$\lg K_p = -369,53/T + 0,0719$
12.	$\langle Si \rangle + 2[O]_{Fe} \rightarrow (SiO_2)$	$\lg K_p = -29810,5/T - 6,3539$
13.	$[Si]_{Fe} + 2[O]_{Fe} \rightarrow (SiO_2)$	$\lg K_p = -28496,8/T - 2,0819$
14.	$\{Mg\} + [S]_{Fe} \rightarrow (MgS)$	$\lg K_p = 161904/T - 2,06$
15.	$2\langle Al \rangle + 3[S]_{Fe} \rightarrow (Al_2S_3)$	$\lg K_p = 9904,5/T + 10,292$
16.	$2[Al] + 3[S]_{Fe} \rightarrow (Al_2S_3)$	$\lg K_p = 158,25/T - 0,0256$
17.	$\langle MgO \rangle + [C]_{3\%} \rightarrow \{CO\} + \{Mg\}$	$\lg K_p = -30669/T + 13,9224$
18.	$\langle MgO \rangle + [C]_{1\%} \rightarrow \{CO\} + \{Mg\}$	$\lg K_p = -31400,2/T + 13,4454$
<i>Зона взаємодії вогнетривів зі шлаком («Шлакова зона»)</i>		
19.	$\langle MgO \rangle + (Fe_2O_3) \rightarrow (MgO \cdot Fe_2O_3)$	$\lg K_p = 319,56/T + 28,41$
20.	$\langle C \rangle + (FeO) \rightarrow \{CO\} + [Fe]$	$\lg K_p = -7473,3/T + 6,7187$
21.	$\langle C \rangle + (MnO) \rightarrow \{CO\} + [Mn]$	$\lg K_p = -15357,5/T + 9,3091$
22.	$2\langle C \rangle + (SiO_2) \rightarrow 2\{CO\} + [Si]$	$\lg K_p = -36852,6/T + 20,4073$
23.	$\langle C \rangle + (CaO) \rightarrow \{CO\} + [Ca]$	$\lg K_p = -27855,9/T + 10,622$
24.	$\langle C \rangle + (2FeO \cdot SiO_2) \rightarrow 2\{CO\} + 2[Fe] + (SiO_2)$	$\lg K_p = -31361,9/T + 18,8795$

Продовження табл. 4.

1	2	3
25.	$\langle \text{MgO} \rangle + (\text{SiO}_2) \rightarrow (\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2)$	$\lg K_p = 1071,1/T - 0,1159$
26.	$2\langle \text{MgO} \rangle + (\text{SiO}_2) \rightarrow (2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2)$	$\lg K_p = -8065,5/T - 0,1115$
27.	$\langle \text{MgO} \rangle + (2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2) \rightarrow (\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2) + 2(\text{FeO})$	$\lg K_p = -15344,2/T + 10,8442$
28.	$2\langle \text{MgO} \rangle + (2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2) \rightarrow (2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2) + 2(\text{FeO})$	$\lg K_p = -24480,8/T + 10,84$
29.	$\langle \text{MgO} \rangle + (\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \rightarrow (\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2) + (\text{CaO})$	$\lg K_p = -2557,3/T - 0,0341$
30.	$2\langle \text{MgO} \rangle + (\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \rightarrow (2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2) + (\text{CaO})$	$\lg K_p = -11693,9/T - 0,0897$
31.	$\langle \text{MgO} \rangle + (2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \rightarrow (\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2) + 2(\text{CaO})$	$\lg K_p = -4546,3/T - 0,4002$
32.	$2\langle \text{MgO} \rangle + (2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \rightarrow (2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2) + 2(\text{CaO})$	$\lg K_p = -13682,9/T - 0,396$
33.	$\langle \text{MgO} \rangle + (3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \rightarrow (\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2) + 3(\text{CaO})$	$\lg K_p = -6939,8/T - 0,4658$
34.	$2\langle \text{MgO} \rangle + (3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \rightarrow (2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2) + 3(\text{CaO})$	$\lg K_p = -16274,4/T - 0,461$
Зона взаємодії вогнетривів з газовою фазою (верхній конус)		
35.	$\langle \text{C} \rangle + \{ \text{O}_2 \} \rightarrow \{ \text{CO} \}$	$\lg K_p = 1154,1/T + 9,3684$
36.	$4[\text{Al}] + 3\{ \text{O}_2 \} \rightarrow 2(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$\lg K_p = 168062,6/T - 18,371$
37.	$2[\text{Mg}] + \{ \text{O}_2 \} \rightarrow 2(\text{MgO})$	$\lg K_p = 63738,8/T - 12,2528$
38.	$2\{ \text{Mg} \} + \{ \text{O}_2 \} \rightarrow 2(\text{MgO})$	$\lg K_p = 77508,4/T - 21,9228$
39.	$\langle \text{Si} \rangle + \{ \text{O}_2 \} \rightarrow (\text{SiO}_2)$	$\lg K_p = 45748,8/T - 9,4689$
40.	$[\text{Si}] + \{ \text{O}_2 \} \rightarrow (\text{SiO}_2)$	$\lg K_p = 48393,6/T - 1,0389$

Результати розрахунків наведено на рисунках 3-5. Відомо, що для вільного прямого протікання реакції необхідною умовою є негативна величина результуючої вільної енергії Гіббса хімічної реакції, величина якої залежить від температури [16]. Аналіз залежностей вільної енергії Гібса від температури для реакцій у різних зонах футеровки встановив, що для зони металевої ванни при температурах киснево-конвертерного процесу, найбільш вірогідними можуть бути реакції №9, №10, №14, №15, №16, та їх вірогідність підвищується з підвищенням температури. Ці реакції відповідають процесам окислення магнію та алюмінію (як антиоксидантів у вогнетривах) й їх взаємодії з сіркою, що пов'язано з найбільшою спорідненістю цих елементів з киснем та їхньою високою активністю. У шлаковій зоні найбільш вірогідними можуть бути реакції №19, №20, №24, №27, що також при підвищенні температури стають більш вірогідними. Це реакції взаємодії вуглецю вогнетриву з оксидом заліза (II), оксиду магнію з магнетитом та взаємодії фаяліту з вуглицем та оксидом магнію. Тобто термодинамічно підтверджується той факт, що найбільший вплив на компоненти футеровки чинять оксиди заліза, особливо у сполуці з кремнієм, що має досить низьку температуру плавлення (1200 °C).

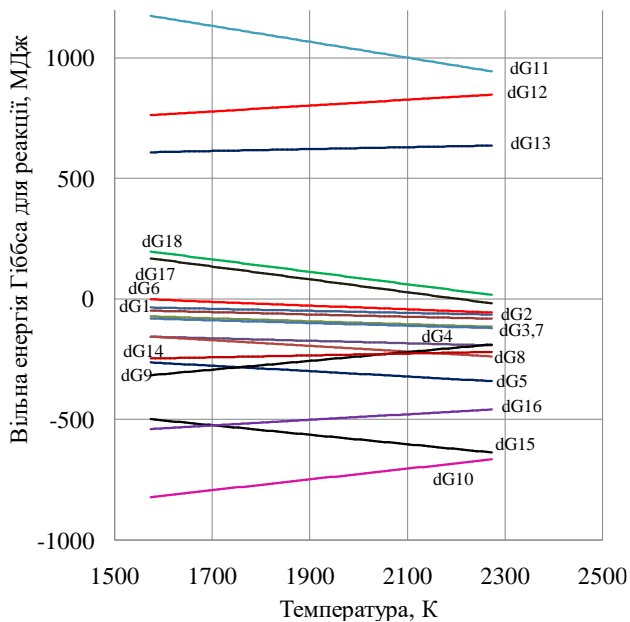


Рисунок 3-
Залежність
вільної енергії
Гіббса від
температури для
реакцій у зоні
металевої ванни
(позначення у
тексті).

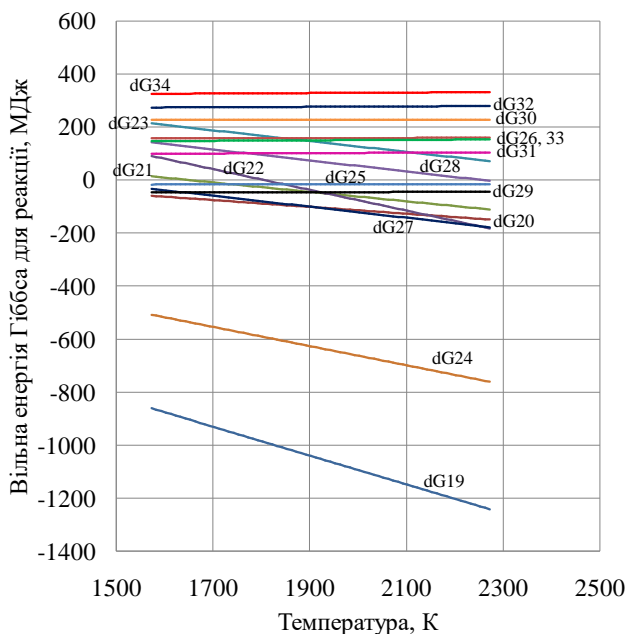


Рисунок 4-
Залежності
вільної енергії
Гіббса від
температури для
реакцій у
шлаковій зоні
(позначення у
тексті).

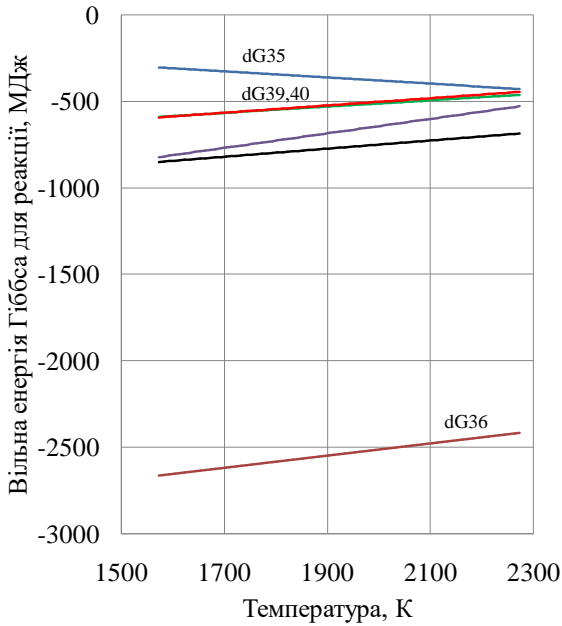


Рисунок 5- Залежність вільної енергії Гіббса від температури для реакцій у зоні верхнього конуса з газовою фазою (позначення у тексті).

Зазначений факт, при умовах підвищеної температури розплаву (яку компенсують продувкою азотом), зумовлює розчинення та розтріскування робочого шару вогнетриву. У зоні верхнього конуса всі розглянуті реакції окислення компонентів футеровки киснем газової фази здатні до активного протікання у прямому напрямку, особливо при температурах конвертерного процесу. Особливо це стосується реакції окислення магнію, що пов'язано з високою його спорідненістю до кисню.

З метою підтвердження отриманих розрахунком результатів та визначення наявних хімічних перетворень у тілі вогнетривкового виробу було проведено рентгенофлюорисцентне дослідження проаналізованих зразків з різних зон вогнетривкої футеровки. Дане дослідження проводилось за допомогою спектрометра ElvaX «Элватех». Відповідно до методики були відібрані проби з вогнетривів до використання, із зони безпосереднього контакту вогнетриву у робочому просторі конвертера (зона з характерним освітленням) та із зони, яка знаходиться у глибині вогнетриву. Результати проведених досліджень представлені на рисунку 6 у вигляді приросту вмісту компонентів у зразках відносно до вогнетриву перед експлуатацією для двох типів місць: робочої поверхні та глибинного шару. Відповідно до даних представлених на них можна зробити висновок, що у верхньому конусі, який по більшості контактує переважно з газовою та шлаковою фазами, через високий рівень шлаку під час продувки, у робочому шарі футеровки відбувається насичення оксидами кальцію, що

проникають досить глибоко. Про це свідчить підвищення вмісту оксидів кальцію навіть у глибинних шарах вогнетриву.

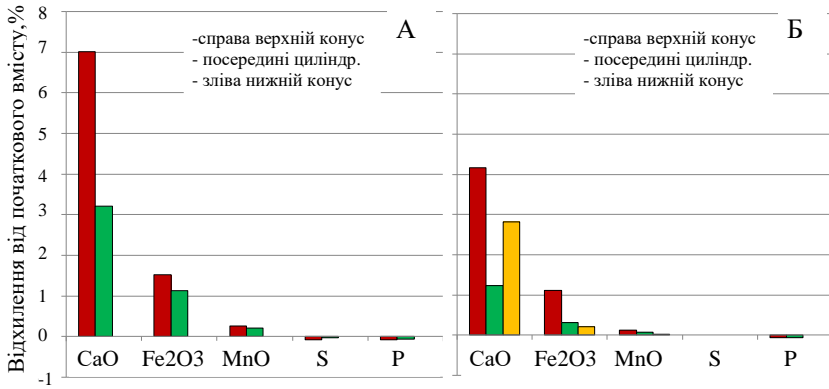


Рисунок 6 - Приріст вмісту основних компонентів у вогнетриві по відношенню до вогнетриву до використання: 1 – верхній конус; 2 – циліндрична частина; 3 – нижній конус (А – зона безпосереднього контакту з робочим простором, Б – зразки з глибини вогнетриву).

Наступним за рівнем по інтенсивності проникнення у вогнетрив є оксид заліза (III) і оксид марганцю, що також глибоко проникають у вогнетрив та сприяють формуванню легкоплавких сполук, про що було сказано вище під час термодинамічного аналізу. У циліндричній частині відбуваються схожі процеси.

Висновки

Результати аналізу експлуатації периклазувуглецевих вогнетривів за час кампанії по футеровці шляхом зіставлення результатів макроструктурного, термодинамічного та рентгенофлюорисцентного аналізів свідчать про руйнування вогнетривких виробів під час протікання кисневого конвертування сталі в наслідок просочення компонентів шлакового розплаву у об'єм вогнетриву, а саме за рахунок взаємодії оксидів заліза та марганцю з вуглецьвмісною зв'язкою в умовах підвищених температур при протіканні технологічних операцій.

Перелік посилань

1. Смирнов А. Н. Перспективы развития рынка огнеупоров для сталеплавильного комплекса Украины. *Металл и литье Украины*. 2010. №11. С. 3-7
2. Суворов С. А., Козлов В. В. Эксплуатация футеровок и конструкций, выполненных из огнеупорных материалов. Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ), 2011. 147 с.
3. Kiyoto Kasai Recent advances in refractories technology for steelmaking. Nipponsteel technical report no. 61, April, 1994. P. 83-88.

4. Martino M., Fenu M., Anfosso A. Refractory Lining for Oxygen Converters: Recent Experiences in this Field. *Proceedings of 5-th European Steelmaking Conference, 26-28 June, 2006, Aachen, Germany. Dusseldorf: Steel Institute VDEh.* 2006, P. 229-233.
5. Износ периклазоуглеродистых огнеупоров в конвертере при изменении типа антиоксидантов / С. Б. Бойченко, Д. П. Васильев, Б. М. Бойченко, Л. С. Молчанов // *Бюллетень Черная металлургия.* 2016. № 5. С. 57-60
6. Топографирование поверхности футеровки конвертера/ Е. Н. Сигарев, Н. К. Сигарев, Д. А. Семенова, Ю. В. Байдуж // *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету. Технічні науки.* 2015. Вип. 1. С. 10-19
7. О механизме износа периклазоуглеродистых огнеупоров в конвертере/ В. И. Пищида, Б. М. Бойченко, А. Г. Величко, М. С. Тарнавский// *Металлургическая и горнорудная промышленность.* 2003. №8. С. 98 – 101.
8. Sinelnikov V. O., Kalisz D. Influence the FeO content on slag viscosity at his spraying. Increase the life of the refractory lining. *GlassCeram.* 2016. Vol. 73. № 3-4. P. 144–148.
9. Зражевский А. Д., Альперович Я. Л., Егоров Ю. Г., Охотский В. Б. Анализ причин износа футеровки конвертера. *Металлургическая и горнорудная промышленность.* 1996. № 4. С. 16-18
10. Dissolution behaviour of MgO based refractorie since CaO–Al₂O₃–SiO₂ slag / Fuxiang Huang, Liu Chunyang, Nobuhiro Maruoka, S.-Y. Kitamura // *Ironmaking&Steelmaking.* 2015. 42 (7). P. 553-560.
11. Suvorov S. A., Kozlov V. V. Experimental Measurement of the Solubility of MgO in Metallurgical Slags to Control the Slag-Induced Corrosion of Periclase-Carbon Refractories. *Refractories and Industrial Ceramics.* 2014. Vol. 55 (2). P. 114-116.
12. Influence of CaF₂ in calciumaluminate-based slag on the degradation of magnesia refractory/ Han Jin Sung, Kang Jingyu, Shin Jaehong, Chung Yongsug, Park Joo Hyun // *Ceramics International.* 2018. Vol. 44 (11). P.13197-13204.
13. Han Jin Sung, Chung Yongsug, Park Joo Hyun. Influence of exposure temperature on degradation of magnesia refractory by steel refining slags. *Metals and Materials International.* 2019. Vol. 25 (5). P.1360-1365.
14. High temperature corrosion of ceramics and refractory materials in book: K.G. Nickel, Peter Quirnbach, J. Pötschke *Shreir's Corrosion 4th Edition*, Elsevier Science, 2009. P.668-690.
15. Lee Juhun, Myung Jaewoo, Chung Yongsug. Degradation kinetics of MgO-C refractory at high temperature. *Metallurgical and materials transactions B.* 2021. Vol. 52 (3). P. 1179-1185.
16. Владимиров Л. П. Термодинамические расчеты равновесии металлургических реакций. М. : Металлургия, 1970. 528 с.

References

1. Smirnov A. N. Perspektivy razvitiya rynku ogneuporov dlia staleplavilnogo kompleksa Ukrainy [Prospects for the development of the refractories market for the steelmaking complex of Ukraine]. *Metal and casting of Ukraine.* 2010. No 11, P. 3-7 [in Russian].
2. Suvorov S. A., Kozlov V. V. Ekspluatatsiia futerovok I konstrukciy, vypolnennyh iz ogneupornyh materialov [Operation of linings and structures made of refractory

- materials]. St. Petersburg: SPSTU(TU), 2011. 147 p. [in Russian].
3. Kiyoto Kasai Recent advances in refractories technology for steelmaking. Nipponsteel technical report no. 61, April, 1994. P. 83-88.
 4. Martino M., Fenu M., Anfoso A. Refractory Lining for Oxygen Converters: Recent Experiences in this Field. *Proceedings of 5-th European Steelmaking Conference, 26-28 June, 2006, Aachen, Germany. Dusseldorf: Steel Institute VDEh.* 2006, P. 229-233.
 5. Boychenko S. B., Vasilev D. P., Boychenko B. M., Molchanov L. S. Iznos periklazouglerodistuh ogneporov v konvertere pri izmenenii topa antioksidantov [Wear of periclase-carbon refractories in a converter with a change in the type of antioxidants]. *Bulletin Ferrous metallurgy.* 2016. No 5. P. 57-60 [in Russian].
 6. Sigarev Ye. N., Sigarev N. K., Semenova D. A., Bayduzh Yu. V. Topografirovanie poverhnosti futerovki konvertera [Topography of the converter lining surface]. *Collection of scientific practices of the Dniprodzerzhinsk State Technical University. Technical sciences.* 2015. Vol. 1, P. 10-19 [in Russian].
 7. Pischida V. I., Boychenko B. M., Velichko A. G., Tarnavskiy M. S. O mehanizme iznosa periklazouglerodistyh ogneporov v konvertere [On the wear mechanism of periclase-carbon refractories in a converter]. *Metallurgical and mining industry.* 2003. No 8. P. 98 – 101. [in Russian].
 8. Sinelnikov V. O., Kalisz D. Influence the FeO content on slag viscosity at his spraying. Increase the life of the refractory lining. *GlassCeram.* 2016. Vol. 73. № 3-4. P. 144–148.
 9. Zrazhevskiy, A. D., Alperovich, Ya. L., Yegorov, Yu. G., Ohotskiy, V. B. (1996) Analiz prichin iznosa futerovki konvertera [Cause Analysis of Converter Lining Wear]. *Metallurgical and mining industry.* 1996. No 4. P. 16-18 [in Russian].
 10. Dissolution behaviour of MgO based refractory since CaO–Al₂O₃–SiO₂ slag / Fuxiang Huang, Liu Chunyang, Nobuhiro Maruoka, S.-Y. Kitamura // *Ironmaking&Steelmaking.* 2015. 42 (7). P. 553-560.
 11. Suvorov S. A., Kozlov V. V. Experimental Measurement of the Solubility of MgO in Metallurgical Slags to Control the Slag-Induced Corrosion of Periclase-Carbon Refractories. *Refractories and Industrial Ceramics.* 2014. Vol. 55 (2). P. 114-116.
 12. Influence of CaF₂ in calciumaluminate-based slag on the degradation of magnesia refractory/ Han Jin Sung, Kang Jingyu, Shin Jaehong, Chung Yongsug, Park Joo Hyun // *Ceramics International.* 2018. Vol. 44 (11). P.13197-13204.
 13. Han Jin Sung, Chung Yongsug, Park Joo Hyun. Influence of exposure temperature on degradation of magnesia refractory by steel refining slags. *Metals and Materials International.* 2019. Vol. 25 (5). P.1360-1365.
 14. High temperature corrosion of ceramics and refractory materials in book: K.G. Nickel, Peter Quirnbach, J. Pötschke *Shreir's Corrosion 4th Edition*, Elsevier Science, 2009. P.668-690.
 15. Lee Juhun, Myung Jaewoo, Chung Yongsug. Degradation kinetics of MgO-C refractory at high temperature. *Metallurgical and materials transactions B.* 2021. Vol. 52 (3). P. 1179-1185.
 16. Vladimirov L. P. Termodinamicheskie raschety ravnovesiia metalurgicheskikh reakciy [Thermodynamic calculations of the equilibrium of metallurgical reactions]. M.: Metallurgy, 1970. 528 p. [in Russian].

L. S. Molchanov, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0001-6139-5956

T. S. Golub, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0001-9269-2953

Iron and Steel Institute of Z. I. Nekrasov National Academy of Sciences of Ukraine

STUDY OF CHANGES IN THE STRUCTURAL AND CHEMICAL COMPOSITION OF PERICLASE-CARBONATE REFRACTORIES IN THE PROCESS OF OPERATION AS THE LINING OF OXYGEN CONVERTERS

The refractory lining plays a crucial role in the performance of modern oxygen converter process, as its durability determines the life of the metallurgical unit. During the campaign, it is subjected to various extreme loads and factors of different nature. The most reliable and widespread methods of establishing the causes of the destruction of refractories are chemical research and structural research of burnt bricks after service in converters. In the work carried out, a study of changes in the lining of a 50-ton oxygen converter was carried out in order to expand the understanding of the influence of technological factors on the macro picture of the destruction of the lining. Thermodynamic analysis confirmed the fact that iron oxides have the greatest influence on lining components, especially in combination with silicon, which has a rather low melting point (1200 °C), which under conditions of elevated melt temperature leads to dissolution and cracking of the refractory working layer.

In the zone of the upper cone, a significant influence of magnesium oxidation reactions was established, which is connected with its high affinity to oxygen. For the zone of the metal bath, a significant contribution to the destruction of refractories is made by the oxidation reactions of magnesium and aluminum (as antioxidants in refractories) and their interaction with sulfur, which is due to the greatest affinity of these elements with oxygen and their high activity. In the slag zone reactions of refractory carbon with monooxide of iron, magnesium oxide with magnetite, and interaction of fayalite with carbon and magnesium oxide have great influence. The results of X-ray fluorescence analysis confirm the destruction of refractory products during oxygen conversion as a result of impregnation of the slag melt components into the volume of the refractory, namely due to the interaction of iron and manganese oxides with the carbon-containing bond at elevated temperatures.

Key words: oxygen converter, periclase-carbon refractories, working zones of the converter, macrostructural analysis, thermodynamic analysis of the course of reactions, X-ray fluorescence analysis of refractories.

For citation: Molchanov L. S., Golub T. S. Doslidzhennia zminy strukturnoho ta khimichnogo skladu peryklazovuhletsevykh vohnetryviv u protsesi ekspluatatsii u skladi futerivky kysnevnykh konvertoriv [Study of changes in the structural and chemical composition of periclase-carbonate refractories in the process of operation as the lining of oxygen converters]. *Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy*. 2022. Collection 36. P. 226-239. [In Ukrainian]. DOI: 10.52150/2522-9117-2022-36-226-239.

*Стаття надійшла до редакції збірника 17.10.2022 р.
Рекомендовано до друку редколегією збірника (Протокол № 5 від 20.12.2022 р.)*