

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОГНЕУПОРНЫХ МАГНЕЗИАЛЬНО-ДОЛОМИТОВЫХ МАСС С РАСПЛАВАМИ МАРТЕНОВКОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПОЗИЦИЙ ТЕОРИИ ДИФ-ФУЗИОННОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Батанова А.М., Курбыко Т.А. (геол. ф-т МГУ),
Лиходиевский А.В., Григорьев Б.Н., Пыриков А.Н. (ООО «ОгнеупорТрейдГрупп»).
tishchek@geol.msu.ru; engramen@geol.msu.ru; тел.:(495) 939-20-40; mail@ogneupor.net

Ключевые слова: огнеупорные магнезиально-доломитовые материалы, реакционная зональность, металлургические расплавы

Целью работы являлось сравнительное изучение механизма износа подин мартеновских печей при использовании для набивки огнеупорных магнезиально-доломитовых масс марок Ankerharth и Jehearth, получаемых на зарубежных предприятиях, и магнезиальных порошков марки ППМ 85 отечественного производства. Одной из важнейших причин, понижающих стойкость огнеупорных материалов, является их химическая коррозия в процессе службы. Главные задачи проводимых исследований: изучение диффузионной зональности, возникающей в набивных массах при взаимодействии их с расплавами металла и шлака, с применением разработанной петрологами теории реакционной зональности [1]; выявление факторов, влияющих на стойкость набивных масс в процессе их службы. Проводилось изучение химического и фазового состава, структуры и текстуры образцов из различных участков подин мартеновских печей до службы и после службы по зонам, возникающим при взаимодействии огнеупорных масс с металлургическими расплавами; сравнительный анализ этих изменений и параметров в зависимости от марки огнеупорного материала. Образцы подин мартеновских печей были отобраны на трех металлургических заводах. На ОАО «Омутнинский металлургический завод» и ОАО «Выксунский металлургический завод» исходными являлись огнеупорные материалы марки Ankerharth производства RHI AG и марки Jehearth производства АО «Словацкие магнезитовые заводы». На ОАО «Чусовской металлургический завод» были отобраны образцы из подин, исходным для которых был магнезитовый порошок марки ППМ 85 ГОСТ 24862-81 производства ОАО «Комбинат «Магнезит». Для исследования использовались методы оптической и электронной микроскопии и микрозондового анализа, химического и рентгенофазового анализа.

Химический и минеральный состав всех импортных огнеупорных материалов, применяемых в мартеновском производстве, имеет большое сходство: они состоят из периклаза MgO (на 80-90%), извести CaO (8-20%), примесей фаз, содержащих SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , в сумме составляющих не более 3-5%. Отличия между составом материалов состоит в соотношении компонентов: в массах марки Ankerharth больше MgO и меньше CaO и, следовательно, значительно выше соотношение CaO/SiO_2 , чем в массе марки Jehearth. Отечественные огнеупорные материалы содержат примерно столько же периклаза, но отличаются большим содержанием фаз, содержащих SiO_2 , Al_2O_3 и TiO_2 . По нашим данным во всех массах большая часть железа представлена Fe_2O_3 (1,8-2,1%), а FeO составляет 0,2-0,4%.

В колонках реакционной зональности, возникающих в огнеупорных материалах при взаимодействии их с металлургическими расплавами, выделяется до 5 зон. Незначительно измененная зона 1 близка по фазовому составу к исходному огнеупорному материалу. Наиболее кардинально измененная зона 5 почти полностью сложена новообразованными фазами. Общая мощность реакционных колонок достигает десятков сантиметров, мощность наиболее измененных ее частей - 5-7 мм. Главная особенность химизма изменения масс сводится к выносу из нее магния и привносу железа и кремния, увеличению роли трехвалентного железа по отношению к двухвалентному по мере приближения к контакту огнеупор-расплав. Изменение минерального состава по зонам колонки характеризуется увеличением железистости периклаза до 30% вплоть до полного его замещения магнезиоферритом, магнетитом и вюститом. В слабоизмененных зонах образуются алюминаты, в более измененных - силикаты кальция, мервинит, ферриты кальция. Границы образующихся зон резкие, обусловленные появлением или исчезновением какой-либо фазы. По зональности в сторону возрастания интенсивности процесса происходит

уменьшение числа образующихся фаз. В самой близкой к контакту с металлургическими расплавами зоне фазовый состав становится похожим для всех огнеупорных материалов. Периклаз остается лишь в виде реликтовых зерен с высокой железистостью до 30%, а главным минералом становится магнезиоферрит, образующий крупные кристаллы, в меньшем количестве присутствуют магнетит, феррит кальция и двухкальциевый силикат, заполняющий промежутки между высоко железистыми фазами. Важной особенностью состава 5-й зоны по массе Jehearth является появление жидкой фазы - расплава закиси железа. Результаты химического анализа 2-х и 3-х валентного железа показали, что в слабо измененных зонах колонки оно присутствует преимущественно в двухвалентном состоянии. В наименее измененных (1-3) зонах содержание FeO увеличивается до 9-10%, а Fe_2O_3 – уменьшается до 0,5% по сравнению с исходным материалом. В наиболее интенсивно измененных зонах колонки (4-5) содержание FeO увеличивается до ~ 24%, а Fe_2O_3 – до 42%, т.е. трехвалентная форма почти в 2 раза преобладает над двухвалентной. Минералогически трехвалентное железо фиксируется, главным образом, в магнезиоферрите и магнетите и феррите кальция. Особенностью состава реакционной колонки по материалу ППМ 85 является сохранение в нем периклаза, мервинита и появление высоко титанистой фазы в прорастаниях с двухкальциевым силикатом. Вероятно, в условиях службы это был низкотемпературный расплав, присутствие которого в реакционной зоне способствовало снижению стойкости огнеупора.

Химическая коррозия исходных огнеупорных масс приводила к появлению многочисленных мелких пор в результате изменения фазового состава и плотности материала в пределах каждой из зон. Вдоль границ зон колонки взаимодействия образовывались крупные, удлиненные поры, являвшиеся причиной образования трещин отслаивания и, как следствие, нарушения сплошности наварки подины. Отмеченные закономерности являются характерными для всякой реакционной зональности, возникающей, как в технологических [2], так и природных [3] процессах взаимодействия двух контрастных по составу сред (порода-расплав). Они показывают, что образование всех зон происходит одновременно и является следствием одного процесса. В рассматриваемом случае процесс является диффузионным взаимодействием расплавов металла и шлака с огнеупорной массой. Резкость фронтов замещения показывает, что он происходит с достижением локального равновесия в каждой точке колонки. Зарождение всех реакционных зон происходит одновременно в самом начале процесса, а их разрастание – пропорционально по мере развития процесса. Интенсивный привнос FeO и вынос MgO вблизи границы двух сред приводит к появлению расплава закиси железа. Процесс развития расплава по твердым фазам (расплавное замещение) связан с изменением химического состава и принципиально отличен от плавления. Предполагается, что именно расплав, образующийся в пограничных зонах колонки взаимодействия, а не капиллярное пропитывание металлургическим расплавом, приводит к «прометаллированию» поверхностного слоя подины. Образование такого расплава способствует также размягчению поверхности огнеупорного материала и его эрозии.

Сравнение свойств (фазового, химического состава и структуры) огнеупоров зарубежного производства (марок Ankerharth и Jehearth) в процессе службы показало, что оба они проявляют одинаково высокую стойкость в подинах сталеплавильных агрегатов, несмотря на некоторые отличия их исходного фазового состава и реакционных зон. Значительно меньшая устойчивость огнеупоров отечественного производства обусловлена повышенными содержаниями SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , приводящими к образованию низкотемпературного расплава в реакционных участках подины. Неблагоприятным фактором также является неоднородная текстура порошков ППМ 85, содержащих как пылевидные, так и слишком крупные обломки материала, что, приводит к большей неоднородности состава и свойств масс в реакционных зонах.

Литература

1. Коржинский Д.С. Теория метасоматической зональности // М.: Наука. 1982.
2. Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Батанова А.М., Лиходиевский А.В., Григорьев Б.Н., Пыриков А.Н. Исследование жидкофазного химического взаимодействия хромитопериклазовых огнеупоров с агрессивными средами при получении никелевого фэйнштейна // Новые огнеупоры. 2005. № 8. СС. 25-32.
3. Граменицкий Е.Н., Батанова А.М., Щекина Т.И. Механизмы процессов ассимиляции и магматического замещения // Известия секции наук о Земле РАЕН. 2002. Вып. 8. СС. 50-63.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/elaborat-12.pdf

Опубликовано 1 июля 2006 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна