

Pregled, uporaba, primerjava in lastnosti v ognjuodpornih materialov, ki se uporabljajo za obzidavo livnih ponovc v Jeklarni Bela

Examination, Application, Comparison and Properties of Refractory Materials which are Used for Lining of the Ladles in Steelworks Bela

Klinar Milan, ACRONI Jeklarna Bela, Jesenice

V metalurških reaktorjih (livnih ponovcah), kjer imamo tekočo talino in žlindro uporabljamo za v ognju oodporna gradiva razne oksidne in neoksidne materiale. Glede na tvorbo visoko bazične žlindre, ki nastaja med VOD postopkom, se za obzidavo livnih ponovc v coni žlindre uporabljajo izključno bazični materiali v coni jekla pa tudi aluminiatni. Poraba v ognju oodpornega gradiva v (mm/h) pri krommagnezitni obzidavi in stopnji bazičnosti žlindre CaO/SiO_2 nad 2 narašča, pri dolomitni pa poraba pri enaki stopnji bazičnosti pada.

Poleg stroškov za v ognju odporne materiale je bil to glavni vzrok, da smo v Jeklarni Bela preizkusili naslednjo obzidavo livnih ponovc: cona jekla in cona žlindre je dolomit, oz. cona jekla je dolomit in cona žlindre je MgO-C . Ob približno enaki specifični porabi v ognju oodpornega materiala v kg/t med krommagnezitnimi in dolomitnimi oz. dolomitno - MgO-C obzidanimi livnimi ponovcami opazimo veliko razliko v strošku v DEM/t, kar daje prednost dolomitno obzidanim livnim ponovcam. Glede na dosežene rezultate bomo v Jeklarni Bela nadaljevali s povečanjem uporabe teh gradiv za obzidavo livnih ponovc in s tem zmanjšali specifične stroške na enoto izdelanega proizvoda (slaba).

Najboljši rezultati oz. najnižji specifični stroški v ognju oodpornega gradiva so bili doseženi z uporabo kombinacije obzidave: cona jekla je dolomit (Franchi) in cona žlindre je MgO-C (Radex). Kljub visokemu ogljiku v MgO-C opekah, ki ga je od 6-13 % med izdelavo visokokvalitetnih šarž vrste ACRONI 11 LC, ogljik v talini ni narastel niti za najmanjšo vrednost, kar pomeni, da so te vrste opeke tudi iz teh razlogov popolnoma uporabne.

Tudi pri eno- do dvakratnem ohlajanju dolomitnih livnih ponovc na sobno temperaturo (menjava argonske školjke) ni prišlo do luščenja oz. drobljenja delovne obloge.

Uporaba dolomitnih gradiv v primerjavi z ostalimi bazičnimi ognjeodpornimi gradivi za obzidavo livnih ponovc brez stranskih učinkov bistveno poceni proizvodnjo jekla.

Ključne besede: jeklarstvo, livna ponovca, bazični ognjeodporni materiali, bazičnost žlindre, luščenje, razapljanje, korozija, oksidacija, specifična poraba, smer razvoja, cena.

Different oxides and non-oxides are used as refractory materials in the ladles where melt and slag are to be found. Regarding the formation of high-basic slag, which is produced in a VOD-process during blowing time when steel is made, exclusively basic materials are used for the lining of the ladles in slag line and also alumina materials can be used for lining of the ladles in liquid metal line. As it is known the consumption of chrome magnezite in mm/h is increasing and the consumption of dolomite decreasing with the higher basicity the slag.

This was the main reason, besides the lower price for our experiment with the use of basic lining of the ladles; metal line and slag line are dolomite, respectively metal line is dolomite and slag line is MgO-C . There is a great difference of the costs in DM/t with almost the same specific consumption of the refractory materials in kg/t between the lining of the ladles with chrome magnezite and dolomite, the last one is much cheaper.

This experiment will be continued in the Steel-Works Bela regarding the results. The best results respectively the lowest specific cost of the refractory materials were reach with combination of metal line Dolomite (Franchi) and slag line MgO-C (Radex). It must be pointed out here that in spite of high C in MgO-C bricks (from 6-13 %) during the production of the highly-qualitative heats ACRONI 11 LC carbon in the melt did not increase even slightly, so that this type of the bricks is also from this point of view completely usable. Even a drop of temperature owing to the change of seating block did not cause any spalling or breaking of the lining.

The use of the dolomite refractory materials in comparision with other basic refractory materials for lining of the ladles makes the production of steel without any side-effect cheaper.

Key words: steelworks Bela, ladle, basic refractory materials, slag basicity, spalling resistance, dissolution resistance corrosion resistance, oxidation resistance, consumption, trend of demand, price.

Uvod

Električna obločna peč tipa EBT v jeklarni Jesenice služi le za taljenje in pregrjetje šarže. Vso ostalo potrebno metalurško obdelavo jekla t.j. razplinjanje in dodajanje oz. vpihanje sredstev za rafinacijo po VOD postopku pa izvajamo v livni ponovci. Čas zadrževanja jekla v livni ponovci je pogosto daljši kot v EOP. V livnih ponovcah za proizvodnjo jekla, kjer imamo tekočo talino in žlindro, uporabljamo kot ognjeodpornu gradivo razne oksidne in neoksidne materiale. Njihova poraba na enoto izdelanega proizvoda znatno vpliva na stroške in storilnost proizvodnih naprav. Zato sodijo ognjeodporne gradive med tiste vplivne kazalce, ki pogojujejo komercialno proizvodnjo jekla in drugih kovin ter zlitin.

Novi postopki in nove kvalitete jekla zahtevajo višje temperature, številni dodatki pa povzročajo močnejše kemične in fizikalne reakcije – vse te pogoje mora vzdržati ognjeodporni material. Z uvedbo sekundarne metalurgije in kontinuirnega vlivanja so bile potrebne višje temperature vlivanja in tako tudi kvalitetnejši materiali za obzidavo livnih ponov. Čas zadrževanja jekla se je ob močnih reakcijah podaljšal za nekaj ur. Za nemoten proces je bilo potrebno vgraditi še dodatne specjalne opeke. Kvalitetnejši ognjeodporni materiali, ki se uporabljajo za obzidavo delovne obloge livnih ponov, imajo znatno večjo temperaturno prevodnost, zato je potrebna boljša izolacija oz. stalna obloga.

Obzidava livnih ponov:

Obzidava livnih ponov je sestavljena iz dveh delov; stalne in delovne obloge. Namens stalne obloge je predvsem izolacija kovinskega plašča, da se preveč ne ogreje in delno kot rezervna obloga.

Debelina in kvaliteta stalne obloge je odvisna od kvalitete gradiva za delovno oblogo. Ker se je še pred nekaj leti za delovno oblogo uporabljala izključno šamotni material, za katerega ni bila potrebna kvalitetna stalna obloga, je zadostovala že ena plast stalne obloge. Danes se predpisujejo že dve, tri ali štiri obloge včasih tudi v različnih kvalitetah. V naši jeklarni se stalna obloga livnih ponov sestoji iz dveh plasti šamotnih opek v skupni debelini 115 mm.

Delovna obloga mora prenesti vse temperaturne, kemične in fizikalne obremenitve jekla in žlindre v času zadrževanja taline v livni ponovci. Za obzidavo delovne obloge uporabljamo: aluminatno, magnezitno, krommagnezitno in dolomito vrsto ognjeodportnega gradiva debelin 250 mm za dno, 150 mm v coni jekla in 180 mm v coni žlindre.

Razdelitev ognjeodpornih materialov po osnovni kemični sestavi:

- kisli ognjeodpori materiali,
- bazični ognjeodpori materiali.

Ad a) Izmed kislih ognjeodpornih materialov za obzidavo livnih ponov uporabljamo silikatno glinične in visoko glinične materiale. Delimo jih na:

- nizkoaluminatni proizvodi: 10 do 30 % Al_2O_3 in SiO_2 pod 85 %,
- šamotni proizvodi: 30 do 40 % Al_2O_3 ,
- visokoaluminatni proizvodi: nad 45 % Al_2O_3 .

Osnovna komponenta vseh gradiv je Al_2O_3 , ki je naravna ognjeodpora glina. V začetku lahko povečujemo vsebnost Al_2O_3 z dodatkom materialov, ki ga vsebujejo več kot osnovna surovina npr. boksit, glinica do 50 % Al_2O_3 . Za visoko aluminatne proizvode pa je potrebna posebna predelava surovin od silimanitnih in munitnih, ki vsebujejo od 65 do 70 % Al_2O_3 , pa do korundnih, ki vsebujejo 99 % Al_2O_3 .

Ad b) V to skupino sodijo poleg magnezitnih in kromnitnih tudi dolomitni ognjeodpori materiali. Osnovne surovine so magnezitne in kromitne rude, ki jih moramo pred izdelavo ognjeodportnih materialov pražiti. Tako dosežemo večjo vsebnost

MgO oz. Cr_2O_3 , ki so glavne sestavine za kvalitetni bazični material.

Glede na naravo dela VOD procesa (delo z visoko bazično žlindro) za obzidavo cone žlindre uporabljamo izključno bazična gradiva, v coni jekla pa tudi kislá (aluminat).

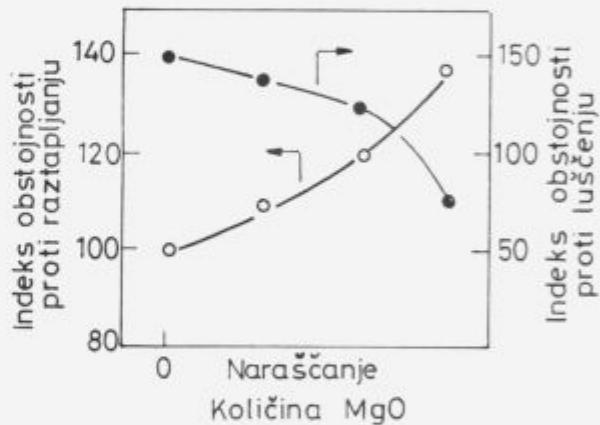
Teoretične osnove: fazna meja (talina, žlindra-delovna obloga)

Ognjeodporno gradivo in žlindra sta često sestavljena iz enakih oksidov toda različnih vsebnosti. Na fazni meji zato prihaja do reakcij, ki pospešujejo oksidacijo oz. korozijo opeke.

Glede na dejstvo, da pride v stopnji sekundarne metalurgije do tvorbe visoko bazične žlindre (razmerje $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 2$) je v coni žlindre livna ponovca kemično, mehansko in erozivno zelo obremenjena.

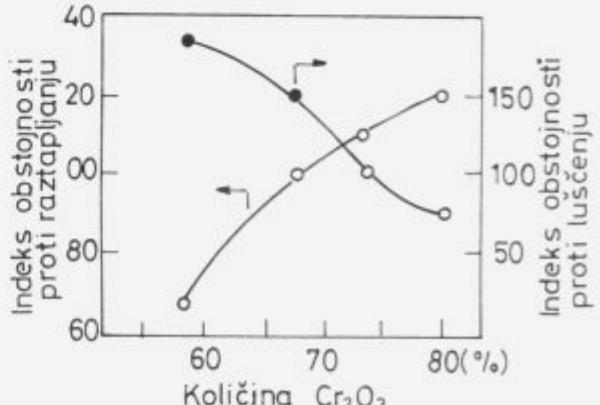
Reakcija žlindre s površino ognjeodportnega materiala povzroča nastanek spojin z nizkim tališčem kar pospešuje obrabo ognjeodportnega materiala. Vemo, da večjo odpornost proti razapljanju dosežemo s povečanim deležem Cr_2O_3 v krommagnezitnih opekah in MgO v dolomitu. Prekomerno zviševanje omenjenih deležev slabo vpliva na odpornost proti luščenju krommagnezitnih oz. dolomitskih opek.

Kako količina Cr_2O_3 v krommagnezitnih in MgO v dolomitskih opekah vpliva na pojav luščenja oz. razapljanja vidimo na sliki 1 in sliki 2, vpliv stopnje žlindre na obrabno odpornost pa na sliki 3.



Slika 1. Učinek količine Cr_2O_3 v krommagnezitnih opekah na razapljanje in luščenje

Figure 1. Effect of $\text{MgO} \%$ in MgO dolomite brick on dissolution and spalling.

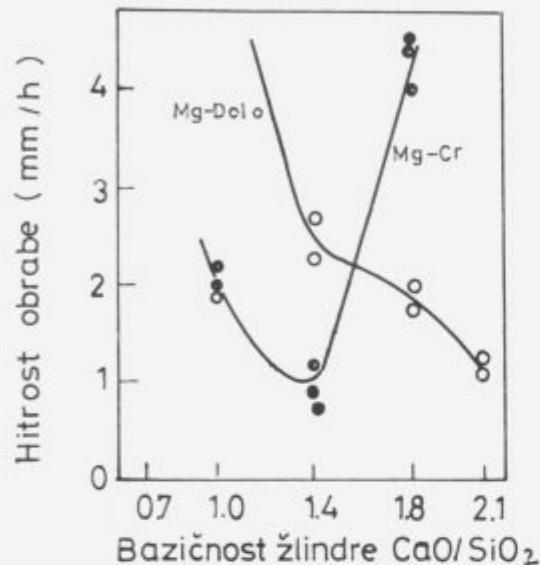


Slika 2. Učinek količine MgO v dolomitskih opekah na razapljanje in luščenje

Figure 2. Effect of electrical fused Cr_2O_3 on dissolution and spalling.

Vpliv stopnje bazičnosti na obrabo delovne oblage livenih ponovc

Na sliki 3 vidimo, kako se z različno stopnjo bazičnosti CaO/SiO₂ spreminja obrabna odpornost krommagnezitnih in dolomitnih ognjevzdržnih gradiv.



Slika 3. Odnos med žariščnostjo žlindre in obrabo ognjeodpornih gradiv

Figure 3. Relationship between slag basicity and wear rate

Iz slike 3 je razvidno, da poraba ognjeodpornega gradiva v (mm/h) pri krommagnezitni obzidavi pada, dokler je stopnja bazičnosti žlindre CaO/SiO_2 do 1,4 in pri tej vrednosti doseže tudi minimum t.j. 1 mm/h, nakar se krivulja strmo dvigne in pri stopnji bazičnosti žlindre nad 2 (kakršno dosegamo v Jeklarni Bela) znaša že več kot 4,5 mm/h.

Obratno je pri dolomitni vrsti obzidave, kjer se z višjo bazičnostjo žlindre veča tudi obrabna odpornost, oz. je poraba ognjeodpornega gradiva v mm/h manjša in v našem področju stopnje bazičnosti nad 2 znaša 1,2 mm/h. Glede na to, da se pri VOD postopku izdelave jekla bazičnosti žlindre ne da poljubno zniževati, le ta pa znaša precej nad 2, je bil to poleg cene (dolomitna gradiva so bistveno cenejša od ostalih bazičnih ognjeodpornih gradiv) glavni vzrok, da smo poizkusno izvedli kombinacijo obzidave: cona jekla je dolomit in cona žlindre je MgO-C(12). Druga kombinacija je bila, da je cona jekla dolomit in cona žlindre dolomit.

a) Fazna meja opeka (dolomit) – jeklo

Na fazni meji prihaja do reakcij, ki povečujejo korozijo. Ko imamo pri dolomitni obzidavi povečano vsebnost Al_2O_3 v žlindri (rafinacijska žlindra ali narastek Al_2O_3 , zaradi oksidacije dodanega Al za ogrevanje) nastane na fazni meji $3\text{CaO}\text{Al}_2\text{O}_5$ ali $12\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_5$ z relativno nizkim tališčem (nastale spojine penetrirajo ob zrnih, jih tako ločujejo od osnove ter nato odplavljajo v talino) in $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_5$ – spinel, ki pa zavira korozijo. Zaradi reakcij med talino, žlindro in ognjeodpornim materialom nastaja na fazni meji korozija plast debeline 0,1 do 10 mm. Z dodatki kovin (Al, Si, Zr) ali raznih karbidov, opekom, pride pri stiku oz. reakciji med opeko in talino ali opeko in žlindro na fazni meji do goste kompaktne snovi, ki zavira nadaljnjo korozijo.

b) Fazna meja opeka ($MgO-C$) – žlindra

Mehanizmi korozije v MgO-C gradivu so:

- 1) oksidacija C z FeO ali zrakom.

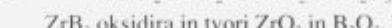
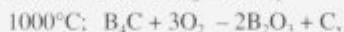
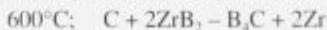
- 2) penetracija žlindre v oksidacijsko plast,
 3) reakcija med žlindro in MgO in tvorba nizko taljivih sestavin.

Glede na dejstvo, da pride do najmočnejše obrabe ognjevodnega gradiva po VOD postopku v fazi oksidacije gre razvoj v smeri MgO-C gradiv z odpornostjo proti oksidaciji.

Oksidacijo C preprečimo z dodatki Al in Si vendar ti dodatki zmanjšujejo korozjsko obstojnost. Vse več se uporablja ZrB₄.

Mehanizmi oksidacijske obstojnosti z dodatkom ZrB₂:

Reakcije, ki potekajo pri različnih temperaturah so:

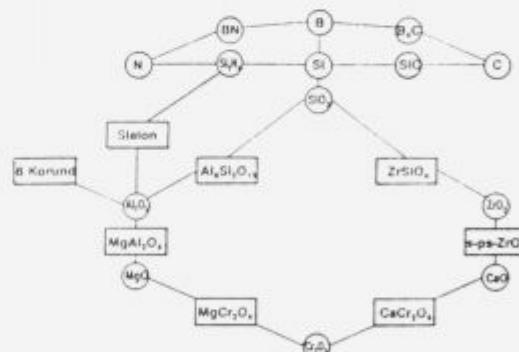


sko odporen proti visoko bazični žlindri, zato korozija odpornost MgO-C gradiva ne pada, čeprav količina ZrB₂ narašča. B₂O₃ pa tvori oksidno plast, s katero dosežemo zadovoljivo oksidacijsko odpornost. V prihodnje bo B₄C pomemben sestavni del v MgO-C gradivu, saj zadovoljivo povira odpornost proti oksidaciji. MgO-C ognjeodporna gradiva s 15 % C, katemu dodamo 1.5 % kovine (Si, Al) in 2 % ZrB₂, uporabljamo za obzidavo livenih loncev v coni žlindre. Debelina plasti, v kateri se ogljik oksidira ali raztoplja, je debeline 2 mm – opazovano od roba proti notranosti. Globina penetracije žlindre je odvisna od premera por in njihove razporeditve, od površinske napetosti, viskoznosti in časa.

Smer razvoja ognjeodpornih gradiv:

Smer razvoja kaže, da se bo v prihodnje povečala poraba čistih sintetičnih ognjeodpornih gradiv na osnovi C, B in N v kombinaciji s posebnimi dodatki. Skupno vsem je, da gre za porast uporabe:

- čistih sintetičnih magnezitov
 - špinela $MgO \cdot Al_2O_3$,
 - grafitu,
 - kovinskih prahov z dodatki.



Slika 4. Sintetična ognjeodpora gradiva na osnovi ogljika, dušika in bora

Figure 4: Basic raw materials for refractories

Primerjalni rezultati livnih ponovc obzidanih z različnimi vrstami ognjeodpornega materiala v približno enakih delovnih pogojih

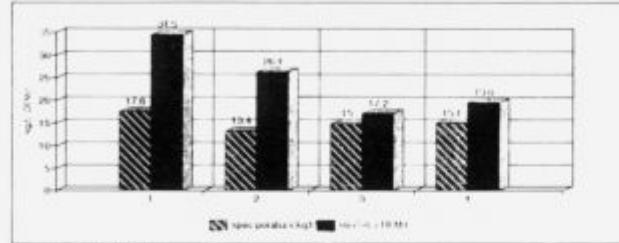
Primerjava med sledeče obzidanimi livenimi ponovcami:

- 1) Cona jekla: krommagnezit; Cona žlindre: krommagnezit
 - 2) Cona jekla: krommagnezit; Cona žlindre: krommagnesit
 - 3) Cona jekla: dolomit (Franchi); Cona žlindre: MgO-C (12)
 - 4) Cona jekla in cona žlindre: dolomit z 1 % ZrO₂ (Wülfraht)

Slika 5 prikazuje specifično porabo ognjeodpornega gradiva in strošek v DEM/t izdelanega jekla za različno vrsto obzidave delovne obloge livnih ponovc. Iz slike je razvidno, da je ob približno enaki specifični porabi velika razlika v ceni ognjeodpornega gradiva na tono izdelanega jekla oz. je ta najnižja pri dolomitno obzidanih livnih ponovcah in to za vrednost, ki nam v končni bilanci precej zmanjša strošek izdelave jekla. Tendenca dela v Jeklarni Bela je čim večja uporaba teh gradiv.

Literatura

- M. Fujisaki, H. Yoshimura, N. Togama, *The 4th International Conference sept. 16-19, 1990 Chicago*, s 19-24
- S. Sakamoto, Y. Ono, T. Yukinava; Improvement of refractories for steel ladle, *Zbornik referatov, Aachen*, 1991, s 90-93
- P. L. Ghirotti; Evolution of technology and use of refractories in Italy and other European countries; *Refractories for the steel industry*, by R. Amavis, 1990, s 195-210



Slika 5: Specifična poraba ognjeodpornega materiala v kg/t in strošek v DEM/t.

Legenda: 1. RADEX: cona jekla in cona žlindre je krommagnezit
2. VEITSCHER: cona jekla in cona žlindre je krommagnezit
3. FRANCHI - RADEX: cona jekla je dolomit, cona žlindre je MgO-C (13% C)
4. WÜLFRAUTH: cona jekla je dolomit, cona žlindre je dolomit (1% ZrO₂)

Figure 5: A specific consumption of refractory materials in kg/t and the costs in DM/t