

*к.т.н. Ефимова В.Г.,
Пилипенко Т.Н.
(НТУУ «КПИ» МОНМСУ, г. Киев),
к.т.н. Ефимов Г.В.,
Максюта И.И.
(ФТИМС НАНУ, г. Киев)*

ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗНОСА ОГНЕУПОРОВ В РАСПЛАВАХ СТАЛЕЙ

Розглядається складний фізико-хімічний процес взаємодії вогнетривкого матеріалу з рідкими розплавами. Розглянуті основні фактори, які впливають на інтенсивність ерозійно-корозійної взаємодії. Проведені випробування на стійкість до розплавів сталей матеріалів основних вогнетривів.

***Ключові слова:** ерозійно – корозійний вплив, вогнетрив, дифузія, закрыта пора, футеровка, стійкість до розплавів металів.*

Рассматривается сложный физико-химический процесс разъедания огнеупорного материала жидкими расплавами. Рассмотрены основные факторы, влияющие на интенсивность эрозионно-коррозионного воздействия. Проведены испытания на металлоустойчивость основных материалов огнеупоров.

***Ключевые слова:** эрозионно-коррозионное воздействие, огнеупор, диффузия, закрытая пора, футеровка, металлоустойчивость.*

Огнеупорный материал рабочего слоя промежуточного ковша должен обладать высокой устойчивостью к эрозионно-коррозионному воздействию расплава стали, а также обеспечивать надежную эксплуатацию переточной емкости в течение всей его кампании [1 - 2].

Разъедание огнеупоров – сложный физико-химический процесс, заключающийся не только в химическом износе (коррозии), но и физико-механическом изнашивании (эрозия), оба эти процесса могут протекать одновременно. Как любой гетерогенный процесс между твердым телом и жидкостью, коррозия огнеупоров предполагает наличие контактного реагента, способствующего протеканию реакции и переносу вещества. На скорость реакции влияет химический состав огнеупоров, физическая структура, характер массопереноса в связующей фазе, а также свойства расплава и продуктов взаимодействия. Характер смачи-

вания дает представление о проникновении расплава в материал огнеупора, но не свидетельствует о химическом воздействии или коррозии на его поверхности [3].

Капилляры, такие как открытые поры и микротрещины, являются главными каналами начального проникновения жидкого реагента в огнеупорный материал. Скорость проникновения $\frac{dl}{d\tau}$ расплава в капилляр определяется уравнением Пуазейля [4,5]

$$\frac{dl}{d\tau} = \frac{r^2 \Delta P}{8\eta l}, \quad (1)$$

где r – радиус капилляра, m ;

ΔP – всасывающее давление капилляра, Pa ;

η – динамическая вязкость расплава, $Pa \cdot s$;

l – глубина проникновения расплава, m ;

τ – время, s .

В общем виде изменение микроструктуры в процессе проникновения расплава может быть рассмотрено на основе баланса энергии границы раздела фаз

$$\sigma_m = \frac{2\sigma_{m-p} \cos \theta}{2}, \quad (2)$$

где σ_m – поверхностное натяжение материала, $кДж/м^2$;

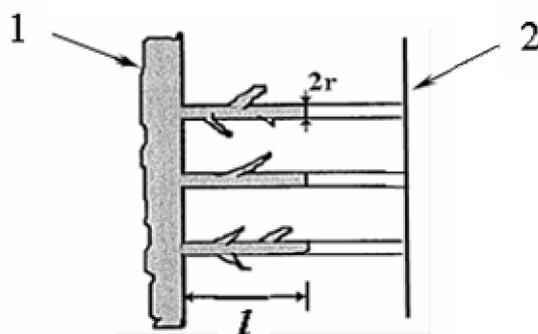
σ_{m-p} – поверхностная энергия на границе раздела фаз расплав-материал, $кДж/м^2$;

θ – краевой угол смачивания, $^\circ$.

Если соотношение $\sigma_m/\sigma_{m-p} \geq 2$ либо $\theta = 0^\circ$, расплав может проникать в границы зерна при равновесии. Если $\sigma_m/\sigma_{m-p} > \sqrt{3}$, а $\theta < 60^\circ$, расплав может появиться на всех трех границах зерна как непрерывно связанная фаза. В случае, когда значение σ_m/σ_{m-p} находится в промежутке между 1 и $\sqrt{3}$, а значение θ в пределах $60-120^\circ$, расплав может только частично проникать вдоль границ зерна, тогда как при $\sigma_m/\sigma_{m-p} < 1$, а $\theta > 120^\circ$, проникновения не наблюдается.

Из уравнения (1) косвенно следует, что при более высокой температуре скорость проникновения увеличивается с понижением вязкости расплава, т.е. при первом контактировании с поверхностью горячей жидкости расплав проникает по капиллярам или смачивающим всасыванием на глубину l , находящуюся ниже открытых пор радиуса r , в зна-

чительной степени определяемого температурой огнеупорного кирпича. Поскольку при удалении от горячей поверхности температура понижается, вязкость расплава увеличивается так, что дальнейшее его проникновение становится невозможным [6], рисунок 1.



1 – расплав, соприкасающийся с горячей поверхностью огнеупора и низкой вязкостью; 2 – расплав, соприкасающийся с холодной поверхностью огнеупора и высокой вязкостью

Рисунок 1 – Схема проникновения расплава в материал

Значение ΔP получаем из

$$\Delta P = \frac{2\sigma_p \cos \theta}{r}, \quad (3)$$

где σ_p – поверхностное натяжение расплава; кДж/м^2 .
Исключая ΔP из уравнений (1) и (3), получаем

$$\frac{dl}{d\tau} = \frac{r\sigma_p \cos \theta}{4\eta l}. \quad (4)$$

Объединив и преобразовав обе стороны уравнения (4) получаем

$$l^2 = \left(r \cos \frac{\theta}{2} \right) \left(\frac{\sigma_p}{\eta} \right) \tau. \quad (5)$$

Из этого уравнения следует, что проникновению расплава может препятствовать увеличение вязкости или краевого угла либо уменьшение поверхностного натяжения. Поэтому температурный градиент от холодной внешней поверхности до горячей (контактной) поверхности может ограничить проникновение расплава.

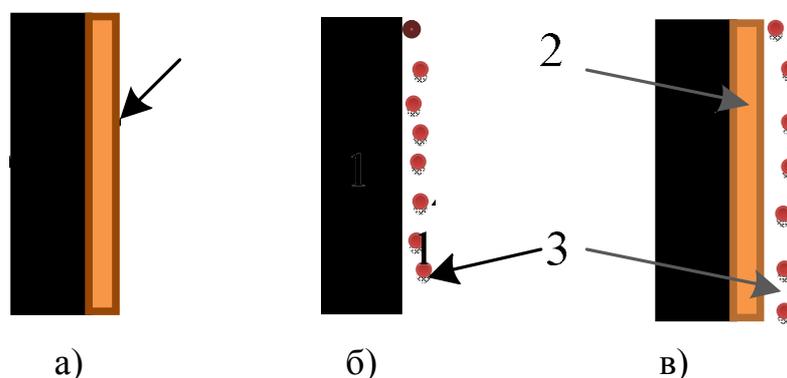
Вязкость также служит весомым фактором скорости диффузионного массопереноса внутри жидкости после проникновения в огнеупор и описывается уравнением Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (6)$$

где D – диффузия расплава, m^2/c ;

r – радиус диффундирующего вещества, m .

Поэтому изменения химического состава (например, вследствие растворения твердого вещества), снижают вязкость, что также способствует увеличению массопереноса в шлаке, тем самым ускоряя процессы разрушения, зависящие от диффузионного массопереноса [6]. Из этого следует, что во время проникновения расплава, особенно при высоких температурах в рассматриваемых нами системах в реакцию вступают жидкость и твердое вещество. Это влияет на изменения некоторых переменных (θ и σ_m в уравнениях 3-5) во времени. Продуктами реакции могут выступать твердые вещества, жидкости, газы или их комбинация, рисунок 2 [2-5].



1 – расплав; 2,3 – межслойный и нестойкий продукты реакции;

Рисунок 2 – Продукты реакции: а) присоединенные к твердому веществу, б) нестойкие и движущиеся в системе, в) комбинация а) и б)

Прочими физико-химическими факторами системы огнеупор-металл, как и простого проникновения расплава, вследствие рассмотренного выше смачивания, являются микроструктурные особенности, при которых проникновению могут препятствовать гладкая поверхность и плотный материал, тогда как пористая микроструктура не способна к сопротивлению.

Химический состав связующего вещества в огнеупоре играет самую существенную роль. Связующая фаза часто является первопричи-

ной подверженности многих огнеупоров разрушению расплавами сталей. С целью минимизации коррозии огнеупорного материала, во ФТИМС НАНУ совместно с НТУУ «КПИ» разрабатывались и создавались огнеупоры с прямой связкой («самосвязанные»), в идеале содержащие однофазное связующее вещество.

Пористость огнеупоров преимущественно сосредоточена в связке, что делает эту зону особо подверженной проникновению металлического расплава. Минимизация уровня пористости и размеров пор являлась целью наших исследований.

С этой целью нами были проведены эксперименты влияния связующего с основным наполнителем дегидратированного каолинита ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) на металлоустойчивость огнеупорных материалов. Состав огнеупорных материалов приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав огнеупорных материалов

| Состав материала, № | Массовое содержание компонентов, % | | |
|---------------------|------------------------------------|------------------|---------------|
| Корундовый | | | |
| | Электроплавленный корунд | Молотый глинозем | Молотая глина |
| 1 | 90 | 10 | - |
| 2 | 80 | - | 20 |
| Периклазовый | | | |
| | Периклаз | Сырой магнезит | Молотая глина |
| 3 | 80 | 20 | - |
| 4 | 90 | - | 10 |

При обжиге дегидратированная глинистая гранула дает усадку 9...16%. При этом усадка матрицы составляет всего 2...6%. В результате вокруг гранулы образуется так называемая «закрытая пора», в которой достигается минимально возможное диффузионное проникновение частиц расплава металла.

Для изучения металлоустойчивости нами была разработана специальная методика. Металлоустойчивость определялась временем разъедания таблетки толщиной 3 мм, диаметром 30 мм в турбулентном расплаве стали. При индукционной плавке металл под воздействием индукционных токов интенсивно перемешивается. В этих условиях испытываемая таблетка огнеупорного материала подвержена не только физико-химическому воздействию расплава, но также и размывающему (эрозионному) воздействию потоков, что соответствует условиям воздействия

металла на огнеупор при непрерывной разливке стали. Критерием стойкости огнеупора служило количество термосмен до растворения таблетки из керамики, таблица 2. Эта характеристика определяет время полного разрушения таблетки из огнеупора в металлическом расплаве за счет появления сквозной микротрещины, в секундах.

Таблица 2 – Свойства огнеупорных материалов ($t_{\text{обжига}} = 1720^{\circ}\text{C}$)

| № состава в соответствии с табл. 1 | Без гранул | | Тот же состав + 15% гранул дегидратированной глины сверх 100% | | |
|------------------------------------|------------------------|------------------------|---|------------------------|--|
| | Закрытая пористость, % | Металлоустойчивость, с | Закрытая пористость, % | Металлоустойчивость, с | Термостойкость, количество термосмен $1300^{\circ}\text{C} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ |
| Корундовый | | | | | |
| 1 | 5...7 | 241 | 9...12 | 400 | 15 |
| 2 | 6...8 | 247 | 10...14 | 400 | 15 |
| Периклазовый | | | | | |
| 3 | 8...11 | 210 | 12...16 | 300 | 7 |
| 4 | 6...9 | 230 | 11...17 | 300 | 9 |

Как показали исследования (таблица 2), закрытая пора в 1,3 – 1,6 раза увеличивает металлоустойчивость исследуемых огнеупорных материалов.

В качестве выводов по проведенным исследованиям можно отметить, что закрытая пористость существенно увеличивает металлоустойчивость огнеупорных материалов. Материалы с закрытой пористостью можно рекомендовать для использования в качестве рабочего слоя футеровки агрегатов с циклическим режимом работы.

Целью дальнейших исследований является проведение промышленных испытаний разработанных огнеупорных материалов в условиях конвертерного цеха ОАО МК «Азовсталь» при футеровке промежуточных ковшей МНЛЗ.

Библиографический список

1. V.I. Sizov. *Routes Toward Improving the Melting and Casting Technology for Nonferrous Metals by the Use of New Lining Refractories /*

V.I. Sizov, N.A. Koémets, V.N. Tonkov, I.A. Pikhutin and A.A. Karpets // Refractories and Industrial Ceramics. - 2003. – Vol. 44. - N 5. – p. 298-300.

2. A.N. Alekseeva. /Methods of determining the corrosion resistance of glass-tank refractories /A.N. Alekseeva, E.S. Borisovskii // Refractories and Industrial Ceramics. - 1980. - Vol. 8. - N 5 - 6. – p. 324 - 329.

3. A.L. Yurkov. Pikhutin. Corrosion of aluminosilicate refractories by molten aluminum and melts based upon it in melting and casting units A.L. Yurkov, I.A. Pikhutin// Refractories and Industrial Ceramics. 2003. - Vol. 50. - №3. – p. 212 - 219.

4. Y. Kuromitsu. Interaction between Alumina and Binary Glasses / Y. Kuromitsu, H. Yoshida, H. Takebe, K. Morinaga // Journal of the American Ceramic Societ. - 1997. – Vol. 80. - June. – ISS 6. – p. 1583 – 1587.

5. D. Yong Lee. Effect of alumina particle size and distribution on infiltration rate and fracture toughness of alumina–glass composites prepared by melt infiltration / D. Yong Lee, Dae-Joon Kim, Bae-Yeon Kim, Yo-Seung Song // Materials Science and Engineering A. - 2003. - Vol. 34. - January. – ISS 1 - 2. – p. 98 – 105.

6. Kusuhiko Mukai. In-situ observation of slag penetration into MgO refractory / Kusuhiko Mukai, Zainan Tao, Kiyoshi Goto, Zushu Li, Toshiyasu Takashima // Scandinavian Journal of Metallurgy. - 2002. - Vol. 31. - February. - ISS 1. – p. 68 – 78.

Рекомендовано к печати к.т.н., проф. Петрушовым С.Н.