

Н.М. Можаренко, А.А. Параносенков, Н.М. Загоровская

**ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ЧУГУНА НА ЕГО ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКОЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ
ФУТЕРОВКИ**

Рассмотрены причины, определяющие стойкость металлоприемника доменной печи. Проведен анализ факторов влияния химического состава и свойств чугуна на эрозию углеродсодержащих материалов футеровки.

Введение. Продолжительность кампании доменной печи в основном определяется состоянием лещади и горна [1], повышение стойкости которых является определяющей тенденцией развития доменного производства [2, 3]. Однако для выработки прогрессивных технических, технологических и конструкционных решений повышения продолжительности кампании и безопасности эксплуатации доменных печей необходимо изучение причин износа футеровки металлоприемника, одной из которых является физико–химическое взаимодействие жидких продуктов плавки с углеродсодержащими материалами футеровки.

Цель работы. Целью настоящей работы являлся анализ факторов влияния химического состава и свойств чугуна на эрозию углеродсодержащих материалов футеровки.

Анализ состояния проблемы.

Образование на шамотной кладке доменной печи гарнисажа, представляющего собой смесь шлака с графитом, кусочками кокса, коксовой пылью и металлом, слабо взаимодействующего с продуктами плавки и газами, предопределило замену в горне и лещади шамотной кладки на углеродистую футеровку [4]. В ее пользу свидетельствовали характерные свойства углерода: высокая огнеупорность, повышенная теплопроводность, высокая термостойкость (благодаря низкому термическому расширению углерода), малая смачиваемость чугуном и шлаком [5]. Однако на практике углеродистые огнеупоры не показали желаемую инертность по отношению к жидким продуктам плавки, из-за чего происходит развитие их физико–химического взаимодействия.

Углеродистая футеровка металлоприемника в настоящее время является доминирующей в конструкциях большинства доменных печей. Условия ее функционирования характеризуются высокой агрессивностью ввиду высоких температур и присутствием жидких продуктов плавки. Износ футеровки происходит под действием механической эрозии, заключающейся в разрушении от потоков жидкого чугуна, инфильтрации чугуна, термомеханическими напряжениями, химического разъедания при взаимодействии углерода углеродистых огнеупоров с чугуном, шлаком и газами. Также эрозия углеродистых блоков происходит под воздействием

сажистого углерода, щелочных соединений и цинка [2]. Следует отметить, что различные механизмы износа в определенной степени взаимосвязаны.

Накопленный практический опыт и обширные исследования показывают, что стойкость огнеупоров металлоприемника зависит от следующих факторов [1]:

- сырьевых условий работы печи;
- технологии доменной плавки;
- технологии задувки печи;
- процессов гарнисажеобразования на футеровке;
- эффективности используемых систем охлаждения;
- качества огнеупоров, используемых для футеровки;
- рационального выбора геометрических параметров проектного профиля;
- техники и технологии выпуска жидких продуктов плавки;
- частоты простоев печи;
- состояния и надежности несущих конструкций и основного технологического оборудования;
- производительности доменной печи.

Скорость эрозии футеровки металлоприемника при увеличении удельной производительности печи повышается по двум причинам [6]:

1. Увеличению массовой скорости потока жидкого чугуна (пропорционально повышению удельной производительности доменной печи).
2. Увеличению температуры чугуна (особенно в зоне, ниже уровня леток).

Чугун в жидком состоянии относится к сложному виду дисперсных систем, в которых одновременно, в неравновесном состоянии, сосуществуют макроскопические, микроскопические (10^{-3} – 10^{-5} см) и ультрамикроскопические (10^{-5} – 10^{-9} и даже 10^{-13} см) частицы, в том числе газовые и неметаллические включения [7]. Таким образом, расплавленный чугун представляет собой одновременно грубо-, коллоидно- и молекулярно- или ионодисперсную систему, в которой неравновесно сосуществуют частицы различной химической природы. При этом от других металлических расплавов чугун отличается значительно большей гетерогенностью и большим (на несколько порядков) количеством частиц дисперсной фазы разного размера, что приводит к развитию большой удельной поверхности.

При наличии физико-химического контакта футеровки и чугуна происходит его инфильтрация внутрь блока следующим образом [8]:

- расплав чугуна проникает в поры углеродного блока, если их диаметр превышает 1 мкм;
- при проникновении расплава происходит снижение механической прочности и охрупчивание контактного слоя материала углеродной футеровки;

– в первую очередь растворяется материал связки между зёрнами растворителя;

– в результате проникновения расплава происходит резкое изменение физико–механических свойств, например температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) увеличивается с $3,5 \cdot 10^{-6}$ до $7 \cdot 10^{-6}$ %.

Результаты исследования.

Уровень физико–химического взаимодействия чугуна с поверхностью углеродистых блоков определяется явлением смачивания, возникающим при его соприкосновении с огнеупором. Краевой угол смачивания для расплава чистого железа равен 60° . Насыщение расплава углеродом приводит к увеличению краевых углов с 60° для чистого железа до 90° для железоуглеродистого расплава с массовым содержанием углерода 4,3% и до 130° для расплава с 5,0% С [8].

Отсюда следует, что углеродистая поверхность обладает частичной смачиваемостью железоуглеродистыми расплавами с массовым содержанием углерода до 4,3 %. Поверхность углеродистого блока является лиофильной (жидкость на ней растекается) по отношению к расплаву, на которой происходит растекание жидкой фазы. Однако в доменной печи для препятствия непосредственного контакта чугуна и футеровки металлоприемника требуется ослабление смачиваемости огнеупоров расплавом. Углеродистая поверхность является лиофобной (жидкость не растекается) по отношению к железоуглеродистому расплаву с массовым содержанием С в нем более 4,3%. При этом краевой угол смачивания футеровки расплавом более 90° . Поэтому следует стремиться к науглероживанию чугуна до уровня более 4,3%.

При статическом (равновесном) смачивании краевой угол связан с поверхностным натяжением жидкости ($\sigma_{ж}$), поверхностным натяжением твердого тела ($\sigma_{т}$) и межфазным натяжением на границе твердое тело – жидкость ($\sigma_{тж}$) уравнением Юнга:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{т} - \sigma_{тж}}{\sigma_{ж}}, \quad (1)$$

Из зависимости (1) следует что, это ослабление смачиваемости обеспечивается уменьшением поверхностного натяжения футеровки, увеличением межфазного натяжения на границе углеродистый блок – чугун и поверхностного натяжения расплава.

Поверхностное натяжение углеродистых блоков зависит от технологии производства огнеупоров и материалов, которые при этом применяются. Поэтому приняли его константой и в дальнейшем рассматривали влияние на смачиваемость поверхностного натяжения расплава.

Известно, что поверхностно активные элементы, например углерод и кремний, понижают σ чугуна, причем при повышении температуры (примерно до $1500-1550^\circ\text{C}$) оно сначала увеличивается, а затем понижается, рис.1 [7].

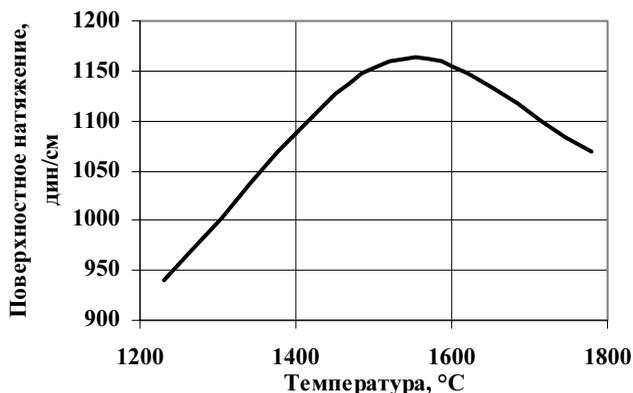


Рис. 1. Политерма поверхностного натяжения чугуна со значением углеродного эквивалента 4,4 % (прямоугольником обозначен диапазон доменных чугунов)

Из рис.1 следует, что повышение температуры чугуна увеличивает его поверхностное натяжение. Таким образом, повышение стойкости углеродистой футеровки металлоприемника при физико–химическом взаимодействии с чугуном, достигаемое увеличением поверхностного натяжения расплава, возможно при значении температуры чугуна, находящейся вблизи левой границы максимального поверхностного натяжения (рис.1).

Влияние кремния заметно проявляется при относительно низких температурах и постепенно слабеет с повышением температуры до 1600⁰C. При более высоких температурах это влияние отсутствует. Марганец не оказывает существенного воздействия на значение σ . Большой поверхностной активностью характеризуется сера [9], влияние которой особенно заметно при малых концентрациях, рис.2.

Из рис.2 следует, что увеличение содержания серы в чугуне снижает поверхностное натяжение расплава, что способствует ускорению износа футеровки металлоприемника. Причем диапазон доменных чугунов находится в неустойчивой области, малейшее изменение содержания серы в которой значительно влияет на вязкость. В отличие от серы, фосфор в широком интервале концентраций (0,038–2,400 %) относительно инактивен: изменение составляет около 30 дин/см ($3 \cdot 10^{-10}$ Н/см) на 1% P. Учитывая то, что содержание фосфора в доменном чугуне обычно изменяется в пределах 0,04–0,06 %, его влиянием на поверхностное натяжение расплава можно пренебречь.

Сильными поверхностно–активными элементами в чугуне являются O, N, Bi, Pb, увеличение содержания которых в чугуне также увеличивает эрозию футеровки из-за понижения σ расплава. По степени усиления поверхностной активности в чугуне обычного состава элементы расположены в следующей последовательности: C, Si, Mn, N, S, O [7]. Следовательно–

но, следует стремиться к уменьшению содержания примесей в чугуне, особенно кислорода, серы и азота.

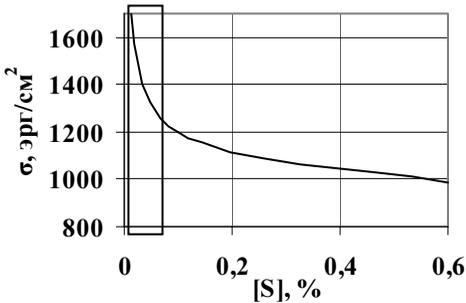


Рис. 2. Влияние серы на поверхностное натяжение железа при 1550⁰С (прямоугольником обозначен диапазон доменных чугунов)

Установлено [10], что стойкость футеровки, взаимодействующей с чугуном, зависит с одной стороны от вида и качества огнеупора, а с другой

– от технологических параметров выплавляемого металла, из которых необходимо выделить следующие:

- химический состав и свойства расплавленного чугуна;
- температура расплавленного металла.

Это согласуется с опытом выплавки чугуна в вагранках, при футеровке некоторых конструкционных элементов которой используют углеродсодержащие материалы. На интенсивность износа огнеупоров при этом оказывает существенное влияние химический состав расплава [11]. Выплавка фосфористых чугунов, обладающих малой вязкостью, вызывает более интенсивное разъедание углеродсодержащей огнеупорной футеровки, чем передельных чугунов, так как уменьшение вязкости улучшает условия взаимодействия расплава с поверхностью футеровки.

Как показали результаты исследований работы [9], большое влияние на вязкость чугуна оказывают содержание в нем углерода (в общем случае углеродного эквивалента – C_3), температура расплава и количество микрогруппировок графита, с повышением которых вязкость понижается.

Влияние углерода на вязкость жидкого железа при различных температурах показано на рис.3, из которого следует, что снижение вязкости чугуна при увеличении в нем углерода происходит до определенного предела, после которого наблюдается резкое повышение вязкости расплава. Область, расположенная на рис.3 правее точки минимальной вязкости, является наиболее предпочтительной для доменных чугунов, при которых обеспечится снижение скорости эрозии углеродистых блоков металлоприемника за счет затруднения контакта чугуна и футеровки. Область, показанная на рисунке прямоугольником, отображает диапазон доменных чугунов, на который приходится точка минимальной вязкости, что свидетельствует о положительном влиянии на вязкость повышение содержания углерода в чугуне.

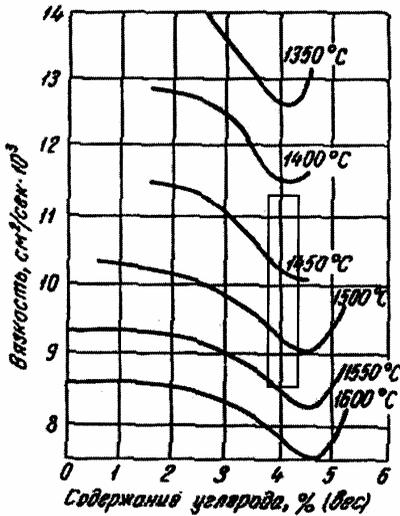


Рис.3. Влияние углерода на вязкость жидкого железа (прямоугольником обозначен диапазон доменных чугунов)

В общем случае снижению вязкости чугуна способствует увеличение углеродного эквивалента C_3 , рассчитываемого по уравнению [12]:

$$C_3 = [\% C] + 0,3 \cdot [\% Si] + 0,27 \cdot [\% P] - k \cdot [\% N], \quad (2)$$

где k — коэффициент, который в зависимости от различных факторов может изменяться в заметных пределах; в частности, при $N = 0,015 \div 0,025 \%$ $k = 4,7 \div 6,6$;

$[\% C]$, $[\% Si]$, $[\% P]$, $[\% N]$ — содержание соответственно углерода, кремния, фосфора и азота в чугуне.

Как следует из уравнения (2) повышение содержания кремния и фосфора в чугуне увеличивает значение углеродного эквивалента, что приводит к снижению вязкости расплава. Прямо противоположно действует изменение содержания в чугуне азота.

Влияние на вязкость чугуна оказывает также температура. С повышением температуры вследствие уменьшения размеров группировок и доли разупрочненных зон понижается общая гетерогенность расплава и уменьшается динамическая вязкость, как показано на рис.4 [13].

Уменьшение вязкости расплава при повышении температуры характеризуется тем, что интенсивность процесса износа футеровки увеличивается. Для выплавки литейных чугунов требуется более высокая температура, чем для передельного чугуна. Повышение температуры даже на $10 - 20^\circ C$ может усилить процесс разрушения футеровки на $20 - 30\%$ [10]. Так как вязкость расплава снижается при увеличении числа микрогруппировок графита [7], то на нее оказывает влияние развитие процесса графитизации чугуна, зависящего от химического состава. Наиболее активным графитизирующим элементом является кремний. Подавлению процессов графитообразования способствуют S, Mn, а также некоторые другие компоненты, содержание которых в чугуне незначительно (Cr, Ni) [14]. Следовательно, желательно минимально возможное содержание в чугуне графитообразующих элементов, особенно кремния.

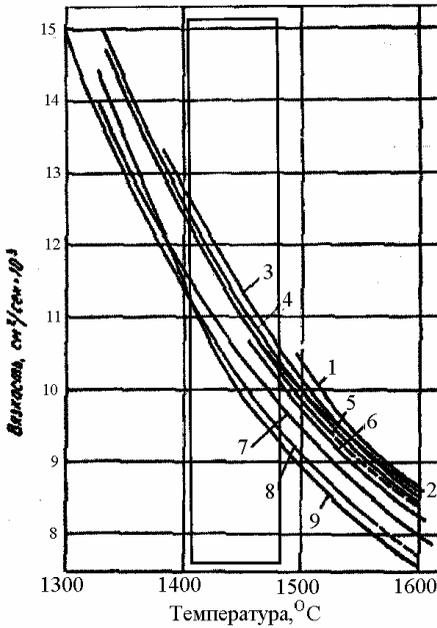


Рис.4 – Влияние температуры на вязкость железоуглеродистых расплавов (прямоугольником обозначен диапазон доменных чугунов)

1 – чистое железо; 2 – 0,47 % C; 3 – 1,54 % C; 4 – 2,64 % C; 5 – 2,81 % C; 6 – 3,62 % C; 7 – 4,21 % C; 8 – 4,56 % C; 9 – 5,25 % C

Выводы.

1. Уровень физико-химического взаимодействия чугуна с поверхностью углеродистых блоков определяется явлением смачивания. Для ослабления смачивания необходимо содержание углерода в железоуглеродистом расплаве более 4,3 %.

2. Повышение стойкости углеродистой футеровки металлоприемника при физико-химическом взаимодействии с чугуном, достигаемое увеличением поверхностного натяжения расплава, возможно при значении температуры чугуна, находящейся вблизи левой границы точки максимального поверхностного натяжения, и снижением содержания примесей в нем, особенно кислорода, серы и азота.

3. Снижение скорости эрозии футеровки достигается при увеличении вязкости расплава, что достигается снижением содержания в нем углерода (в общем случае углеродного эквивалента – C_3), уменьшением температуры расплава и количества микрогруппировок графита (снижение содержания кремния).

1. Можаренко Н.М., Канаев В.В., Панчоха Г.В. Влияние технологии плавки на футеровку металлоприемника доменных печей // *Металлургическая и горнорудная промышленность*.–2003.–№5.– С.5–8.
2. В. Ковальски, Х.Б.Люнген, К.П.Штриккер. Стойкость доменных печей: современный уровень, развитие и мероприятия по продлению кампании // *Черные металлы* – сент.–1999.–С.26–35.
3. Лазуткин А.Е. Повышение стойкости доменных печей // *Бюллетень "Черная металлургия"*.–2003.–№2.–С.20–22.
4. Галемин И.М., Горох А.В. Углеродистая футеровки доменных печей. –

- М.: Металлургия, 1964. – 100 с.
5. *Бамбуров В.Г.*, Сивцова О.В., Семянников В.П., Киселев В.А. Антиоксиданты в углеродсодержащих огнеупорах // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 2. – С. 2–5.
 6. *Влияние* производительности доменной печи на продолжительность ее кампании // *Новости черной металлургии за рубежом*. – 2005. – №1. – С.21–24.
 7. *Справочник по чугуному литью*/ Под. Ред. Н.Г. Гиршовича. – Л.: Машиностроение, 1978. – 758 с.
 8. *Подкопаев С.А.* Углеродные огнеупоры для футеровки доменной печи// Бюллетень. Черная металлургия.2003.–№7.–С.63–65.
 9. *Рабинович Б.В.* Введение в литейную гидравлику. – М.: Машиностроение. – 1966. – 423 с.
 10. *Залкинд И.Я.*, Троянkin Ю.В. Огнеупоры и шлаки в металлургии. – М.: Металлургиздат, 1964. – 288 с.
 11. *Москаленко В.Г.* Графитошамотные безобжиговые огнеупоры для установок по перегреву жидкого чугуна: Дис. канд. техн. наук: 05.17.11. – Днепропетровск, 1983. – 210 с.
 12. *Леви Л.И.* Азот в чугуне для отливок. – М.: Машиностроение.– 1966. – 423 с.
 13. *Сталеплавильное производство*: Справочник в 2 т. Т.1 / Под. Ред. Самарина Л.М. – М.: Металлургия. – 1964. – 527 с.
 14. *Шатоха В. І.* Екологічне забезпечення виробництва чавуну: Підручник для ВНЗ. – Д.: Пороги, 2001. – 181 с.

Статья рекомендована к печати д.т.н. Д.Н.Тогобицкой