

В.Ф.Мороз, Д.Н.Тогобицкая, Н.Е.Ходотова

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЧУГУНА С УГЛЕРОДИСТЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Использована методология физико–химического моделирования для анализа результатов взаимодействия расплавов чугуна с углеродистыми блоками кладки горна доменных печей. Установлено, что для повышения стойкости этих блоков необходимо повышать степень науглероживания чугуна и вводить в их состав антиоксиданты и добавки, способствующие образованию микропористой структуры.

Анализ состояния проблемы. Срок службы доменных печей с диаметром горна 11–16м длительностью в 10–15 лет стал нормой. Увеличение продолжительности компании печей до 20 лет ограничено стойкостью огнеупорной футеровки в горне, особенно в области стыковки горна и лещади, т.е. стойкостью углеродистых блоков.

По степени возрастания потенциальной опасности для современных углеродистых футеровочных материалов в нижней части доменной печи виды воздействия располагаются в следующем порядке [1]: высокая температура, термические и тепловые напряжения, взаимодействие со щелочами, проникновение в поры жидкой фазы, окисление водой из протечек, выделение в порах углерода из–за распада CO по реакции $2CO \rightarrow C + CO_2$, взаимодействие с чугуном (химическое – коррозия и механическое – эрозия), ошибки конструкции и, наконец, неровный ход печи и длительные простои. Таким образом, взаимодействие жидкого чугуна с углеродистыми блоками является по степени воздействия на их стойкость одним из наиболее значимых.

Анализ последних достижений и публикаций. Растворимость различных форм углерода растет в ненасыщенном по углероду чугуне в следующей последовательности: антрацит, природный графит, искусственный графит, пековый кокс [1]. Как показывает анализ экспериментальных данных [1–4] растворимость углерода в расплавах железа, Fe–Si и чугунах определяется как свойствами углеродистых огнеупоров, так и составом расплавов – содержанием в них углерода и других составляющих, влияющих на растворимость углерода.

Постановка задачи. В работе [2] изучена растворимость углеродистых огнеупоров различного состава (табл.1) методом вращающегося цилиндра, что позволяет моделировать воздействие конвективных потоков чугуна на процесс коррозии углеродистых огнеупоров, используемых для кладки лещади и горна доменных печей.

Таблица 1. Химический состав углеродистых огнеупоров

Тип огнеупора	Содержание компонентов, масс. %										
	C	Fe _{общ}	SiO ₂	Si _{мет}	SiC	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Зола
A	80,4	0,89	1,88	4,6	6,1	0,89	0,16	0,1	0,03	0,06	19,3
B	66,4	1,34	7,20	3,3	19,7	0,45	<0,1	<0,1	0,04	0,09	33,5
C	92,4	0,36	0,64	<0,2	0,6	1,33	0,17	0,4	0,03	0,06	5,1
D	86,1	0,31	2,56	2,2	1,3	1,55	<0,1	0,15	0,03	0,15	11,8

Как видно из данных табл.1 в состав трех огнеупоров введены Si_{мет} и SiC для уменьшения среднего размера пор с целью предотвращения инфильтрации чугуна в огнеупор и уменьшение вследствие этого износа последнего.

Изложение основных материалов исследования. Обработка экспериментальных данных по растворимости огнеупоров (насыщению чугуна углеродом) при температуре 1540⁰C и расчет скорости растворения ($\Delta c/\Delta t$, %/мин) и степени насыщения чугуна углеродом – ($C_{факт.}/C_{нас}$) показали (рис.1), что скорость растворения исследованных огнеупоров (скорость науглероживания чугуна) падает практически до нуля при степени насыщения чугуна по углероду выше 0,8. Здесь и далее $C_{нас}$ рассчитывалось по формуле И.С.Куликова [5]:

$$C_{нас} = 1,34 + 2,54 \cdot 10^{-3} t - 0,34[\%Si] - 0,33[\%P] - 0,38[\%S] + +0,022[\%Mn] \quad (1)$$

Следует отметить, что инфильтрация чугуна в огнеупор не обнаружена.

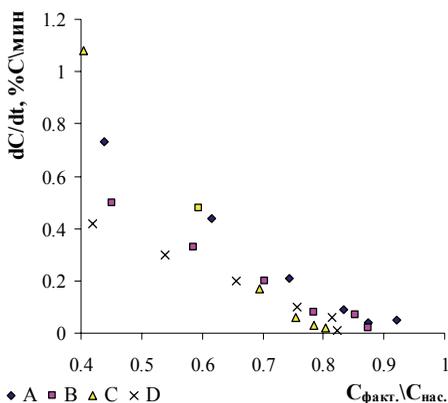


Рис.1. Изменение скорости науглероживания чугуна от степени его насыщения по углероду

Для изучения влияния состава чугуна и золы углеродсодержащих материалов на растворение в нем углерода использованы физико-химические модели металлических расплавов с ОЦК-подобной структурой и шлаковых (оксидных расплавов). Методика расчета интегральных параметров этих моделей изложена в работе [6], а их расчет реализован на ПЭВМ в программах «Металл» и «Шлак».

Изучение влияния состава чугуна (табл.2) на растворимость в нем графита [3] показало, что скорость растворимости углерода в чугунах раз-

ного состава (по Si, S, Mn и P) и одинаковом начальном содержании углерода (2,12 %) приближается к нулю при насыщенности чугуна углеродом выше 0,85–0,90 (рис.2).

Таблица 2. Химический состав и интегральные параметры межзатомного взаимодействия чугунов

№ п/п	Содержание элементов, масс. %					$t, ^\circ\text{C}$	$d \cdot 10^{-1} \text{нм}$	Z^y, e	$\text{tg}\alpha$	$C_{\text{нас}} \%$	$\mu, \text{л}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$
	C	Si	S	Mn	P						
1	2,12	3	0,3	1	1	1550	2,5033	1,4225	0,0909	4,21	0,408
2	2,12	3	0	0	0	1550	2,5007	1,3700	0,0908	4,20	0,304
3	2,12	0	0,3	0	0	1550	2,5399	1,2805	0,0908	5,16	0,518
4	2,12	0	0	1	1	1550	2,5403	1,3224	0,0908	5,27	0,570
5	2,12	3	0,3	1	0	1475	2,5072	1,3964	0,0908	2,94	0,148
6	2,12	3	0	0	1	1475	2,4970	1,3967	0,0909	2,97	0,338
7	2,12	0	0,3	0	1	1475	2,5351	1,3102	0,0909	5,00	0,370
8	2,12	0	0	1	0	1475	2,5453	1,2929	0,0907	5,23	0,296
9	2,12	1,5	0,15	0,5	0,5	1512	2,5200	1,3514	0,0908	4,47	0,370

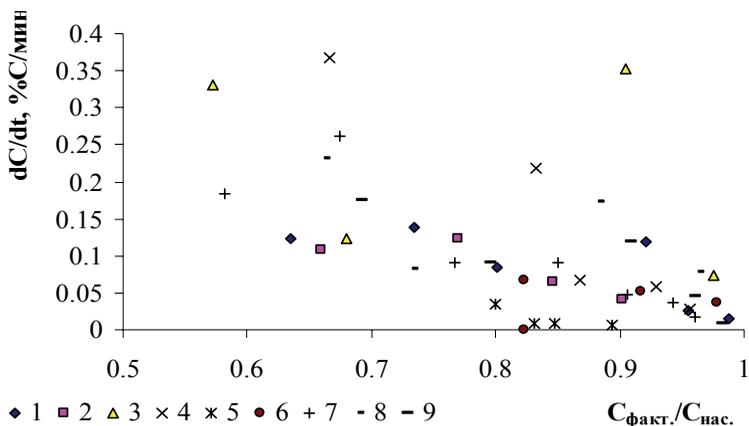


Рис.2. Зависимость скорости насыщения углеродом чугунов различного состава углерода от степени их насыщенности по углероду

Массоперенос углерода в жидких чугунах связан с их температурой и интегральными параметрами межзатомного взаимодействия (d , Z^y и $\text{tg}\alpha$) (табл.2), являющихся сверткой состава, регрессионным уравнением:

$$\mu = -97,31 + 0,002165t + 429d - 0,17Z^y + 922,87\text{tg}\alpha \quad (r=0,92) \quad (2)$$

Следует отметить, что для расплавов чистого железа и железа с 3% Si [4] растворимость углерода практически прекращается при степени насыщенности расплавов по углероду выше 0,9 (рис.3).

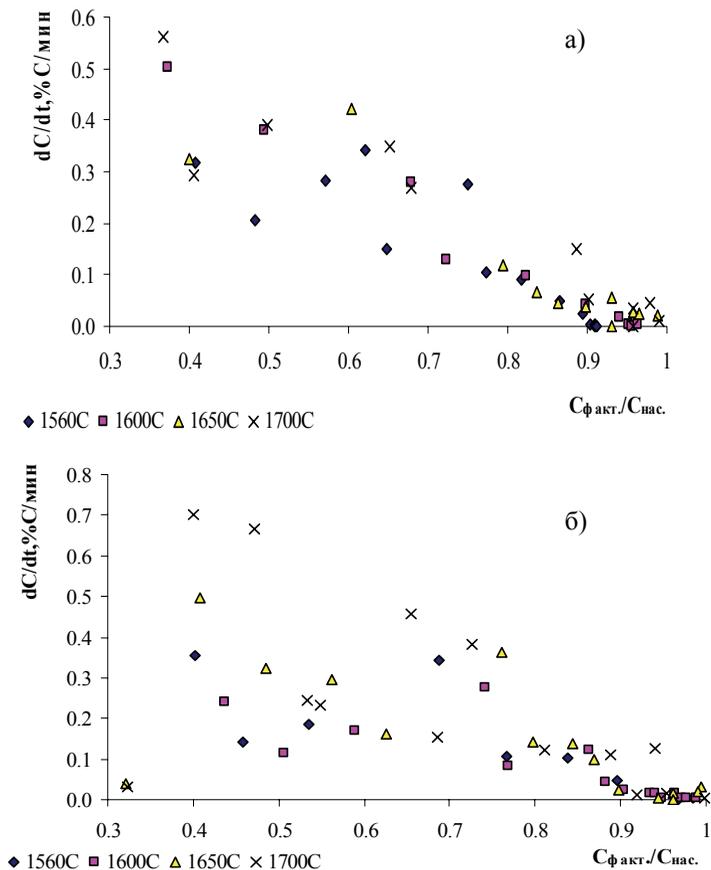


Рис.3. Зависимость скорости науглероживания расплавов Fe(a) и Fe – 3 % Si (б) в зависимости от степени насыщенности по углероду.

Приведенные выше результаты показывают, что растворение углерода в чугунах и других расплавах на основе железа происходит с заметной скоростью вплоть до степени насыщения этих расплавов по углероду равной 0,8–0,9 и определяется как составом и свойствами углеродистых огнеупоров, так и составом и температурой расплавов.

Предотвратить или значительно снизить взаимодействие чугуна с углеродистыми блоками можно несколькими путями.

Так, чугун поступающий в горн через коксовую насадку, должен быть науглерожен последней до $C_{\text{факт.}}/C_{\text{нас.чуг.}} \geq 0,9$, т.е. химическая активность углерода коксовой насадки должна быть выше таковой у углеродистых блоков и обеспечивать необходимую степень насыщения чугуна углеродом.

Углеродистые блоки состоят в основном из антрацита и пекового кокса, который наименее устойчив, т.е. наиболее растворим в чугуне, и поэтому требует защиты.

Введение антиоксидантов (тугоплавких огнеупорных оксидов металлов в виде защитной пленки или заполнителей пор) повышает стойкость против растворения в ряду SiO_2 , MgO , Al_2O_3 и при их количестве 7,5% гарантирует эффективную стойкость против растворения [7].

Приведенные в работе [7] данные по растворению углерода кокса в чугуне при добавках к золе кокса в количестве 7,5% MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO и Fe_3O_4 , что добавки MgO , Al_2O_3 и SiO_2 пассивируют углерод кокса и снижают его растворимость в чугуне. Анализ этих данных позволил установить связь растворимости углерода ($C_{\text{эсп.}}$, %) кокса в чугуне (температура 1540°C , время растворения – 20 мин) с параметрами межатомного взаимодействия (d , Δe , $\text{tg}\alpha$, ρ) (табл.3) оксидной системы зола + добавка (табл.3) в виде регрессионного уравнения:

$$C_{\text{раств.}} \% = -4,90 + 10,41d + 3,29\Delta e - 75,83\text{tg}\alpha - 9,18\rho \quad (r=0,96) \quad (3)$$

Таблица 3. Параметры межатомного взаимодействия

Добавки к коксу	$d \cdot 10^{-1}$, нм	$-\Delta e$	$\text{tg}\alpha$	ρ	$C_{\text{раств}}^{\text{эсп.}}$	$C_{\text{раств}}^{\text{расч.}}$
без добавки	3,173	3,842	0,114	0,603	3,53	3,70
7,5% MgO	3,434	3,626	0,158	0,766	1,96	3,31
7,5% Al_2O_3	3,008	2,872	0,141	0,658	2,36	3,38
7,5% SiO_2	3,144	4,114	0,115	0,584	2,39	3,43
7,5% CaO	3,019	2,544	0,138	0,758	2,83	3,74
7,5 % Fe_3O_3	3,446	4,239	0,116	0,681	4,18	4,04

Сопоставительное значение экспериментальных и рассчитанных значений растворимости углерода кокса с оксидными добавками представлено на рис.4.

Поэтому в последнее время для увеличения стойкости углеродистых блоков к чугуну в состав блоков добавляют смеси окислов, которые при их обжиге образуют муллит – $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ и другие соединения, обладающие исключительно высокой стойкостью к чугуну. Использование углеродистых блоков с такой защитой дает возможность достижения 20-летней службы доменной печи.

Следует обратить внимание еще на один аспект разрушения углеродистых блоков – инфильтрацию чугуна.

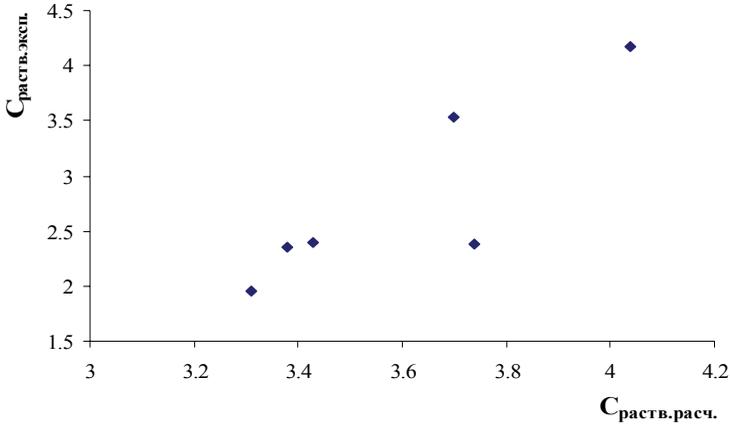


Рис.4. Сравнение экспериментальных и рассчитанных по (3) значений растворимости углерода кокса в чугуна

Условие самопроизвольной пропитки, согласно [8], записывается в виде:

$$\sigma_{\text{жг}} \cos\theta > 0,$$

где $\sigma_{\text{жг}}$ – поверхностное натяжение; θ – краевой угол смачивания, т.е. $\cos\theta$ однозначно определяет возможность пропитки. Приводимые в литературе данные по θ для чугунов на графитовой подложке дают значения его величины более 90° . С другой стороны, для расплавов Fe–C в работе [9] приводятся значения меньше 90° при содержании углерода $<3\%$. Таким образом, самопроизвольная инфильтрация чугуна в углеродистые блоки возможна при содержании в нем углерода $<3\%$. При более высокой концентрации углерода в чугуне, когда $\cos\theta < 0$, самопроизвольная инфильтрация невозможна даже при приложении внешнего давления.

Считается, что проникновение жидких фаз (чугуна и шлака) возможно при размере пор ≥ 3 мкм, а при размере пор <1 мкм пропитка считается невозможной. Для образования микропористой структуры (диаметр пор ≤ 1 мкм) в углеродистые огнеупоры добавляют металлический кремний, который при обжиге блоков вызывает образование SiC, SiO₂.

Закключение. Таким образом, повысить стойкость углеродистых огнеупоров в горне и лещади доменных печей можно за счет увеличения степени науглероживания чугуна до 0,9 и выше и защиты углеродистых блоков от коррозионного и эрозийного воздействия введением в их состав антиоксидантов (Al₂O₃, SiO₂ и др.) и добавок способствующих образованию микропористой структуры (Si_{мет.}, SiC и др.).

Высокая степень науглероживания чугуна снижает как его химическую агрессивность по отношению к углеродистым блокам, так и его способность к инфильтрации в огнеупоры за счет увеличения краевого угла смачивания.

1. *Миттад И.* Прогресс в области огнеупорной футеровки горнов доменных печей. //Сталь. –2005. –№11. –С.20–22.
2. *Растворение* углеродистого кирпича под действием жидкого чугуна. / Х.В.Гуденау, Ж.П. Мюланца, М. Шайве и др. // Черные металлы. –1991. –№2. –С.25–31.
3. *Суровский В.И., Некрасов Н.К.* Кинетика растворения углерода в чугуне. //Известия ВУЗов. Черная металлургия. –1971. –№1. –С.164–167.
4. *Суровский В.И., Некрасов Н.К.* Влияние углерода на массоперенос его при растворении в расплавах железа. // Известия ВУЗов. Черная металлургия. –1973. –№7. –С.5–7.
5. *Куликов И.С.* Десульфурация чугуна. –М.: ГНТИЛ по черной металлургии, 1962. –302 с.
6. *Приходько Э.В.* Металлохимия многокомпонентных систем. –М.: Металлургия, 1995. –320 с.
7. *Удлинение* компании доменной печи – факторы влияющие на стойкость футеровки горна. / Э. Вильямс, Й. Янт, Г.Б. Блюнтен и др. // Черные металлы. –1993. –№11. –С.35–48.
8. *Еременко В.Н.* Поверхностные явления и их роль в процессах жидкофазного спекания и пропитке пористых тел жидкими металлами. // Порошковая металлургия. –2002. –№9/10. –С.30–52.
9. *Ниженко В.И., Флока Л.И.* Контактное взаимодействие графита с жидким железом и расплавами на его основе. // Порошковая металлургия. –1974. –№6. –С.64–70.

*Статья рекомендована к печати
докт.техн.наук Э.В.Приходько*