

УДК 666.76:620.193.93

А.Н. Смирнов, М.В. Епишев

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВОВ С ОГНЕУПОРНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Рассмотрены основные методы экспериментального определения степени коррозионного разъедания и эрозионного износа огнеупорных материалов шлаковыми расплавами.

Ключевые слова: огнеупорные материалы, коррозия, эрозия, методы исследования

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами

При эксплуатации сталеплавильных агрегатов всегда стоят задачи, связанные с повышением стойкости огнеупорных материалов [1]. Исследование причин преждевременных выходов агрегатов из строя позволяет оптимизировать технологические схемы производства стали с целью улучшения условий службы рабочей футеровки, а также сократить производственные затраты.

Разъедание огнеупоров – сложный процесс, заключающийся не только в химическом износе (коррозии), но и физико-механическом разрушении (эрозия), причем зачастую оба процесса протекают совместно [2].

Цель работы

Целью работы является обобщение физико-химических методов исследования взаимодействия огнеупорных материалов с жидкими шлаками.

Обоснование методов исследования

Как любая другая химическая реакция между твердым телом и жидкостью, коррозия огнеупоров расплавленными шлаками предполагает наличие контактного реагента, способствующего протеканию реакции и переносу вещества. На скорость реакции при этом оказывают воздействие такие факторы как: химический состав огнеупоров, физическая структура, характер массопереноса в связующей фазе (зона, куда коррозионная жидкость проникает в первую очередь), свойства расплава шлака и продуктов взаимодействия.

Следовательно, для понимания процесса коррозии необходимо совместное изучение микроструктуры огнеупоров (в частности, химического состава, зеренной структуры, связующей фазы, связи зерна со связующим веществом и внутреннего или остаточного напряжения), свойств расплава (особенно химического состава и вязкости как функциональной зависимости температуры), процесса проникновения жидкого расплава в огнеупорный материал (явления смачивания, капиллярное проникновение, диффузия

реагентов) и химического взаимодействия при высоких температурах. На каждом этапе изучения механизма и причин коррозионного разрушения огнеупоров шлаками разработаны и постоянно усовершенствуются разнообразные методы исследования. При этом при испытании огнеупоров на шлакоустойчивость необходимо обращать внимание на два важных момента:

- 1) учет изменения состава шлака при взаимодействии с огнеупорным материалом;
- 2) воссоздание в условиях эксперимента температурного поля, в котором находится огнеупорный материал.

Дело в том, что при лабораторных исследованиях количество шлака, реагирующего с исследуемым огнеупорным материалом, как правило, ограничено. Это приводит к достижению предельных концентраций растворяемых в шлаке оксидных соединений и снижению движущей силы химической реакции, т.е. к ее замедлению. В реальной ситуации металлургических процессов насыщение достигается лишь в прилегающих к огнеупорам слоях жидкого шлака.

Моделирование градиента температур, в котором находится огнеупорный материал, также является важным элементом в исследовании на шлакоустойчивость, т.к. этим определяются условия проникновения шлака в поры твердой фазы. Снижение температуры в направлении пропитки шлаком огнеупора приводит к повышению вязкости проникающего в огнеупор расплава и затруднению его дальнейшего проникновения.

Описание существующих методов исследования взаимодействия огнеупорных материалов со шлаковыми расплавами

С учетом вышесказанного методы исследования огнеупоров на шлакоустойчивость можно классифицировать как по динамическим (по характеру движения жидкого шлака), так и по температурным признакам (наличие градиента температур в образце шлака). По характеру движения жидкости различают:

- статические, в которых при исследовании не учитывается движение коррозионной жидкости,
- динамические, в которых жидкость движется относительно огнеупора.

По температурному признаку методы классифицируют как изотермические и с наличием температурного градиента.

Следует отметить, что статические методы условно названы таковыми, т.к. движение расплава шлака относительно огнеупорного материала в этих методах все же присутствует в результате возникновения либо обычной конвекции (термогравитационная конвекция), либо в результате конвекции Марангони, которая является следствием локального изменения поверхностного натяжения по причине появления либо градиента концен-

траций (концентрационно-капиллярная ковекция), либо градиента температуры (термокапиллярная конвекция) [3]. На рис. 1 схематически представлено возникновение градиента поверхностного натяжения при взаимодействии огнеупорного материала с расплавом шлака.

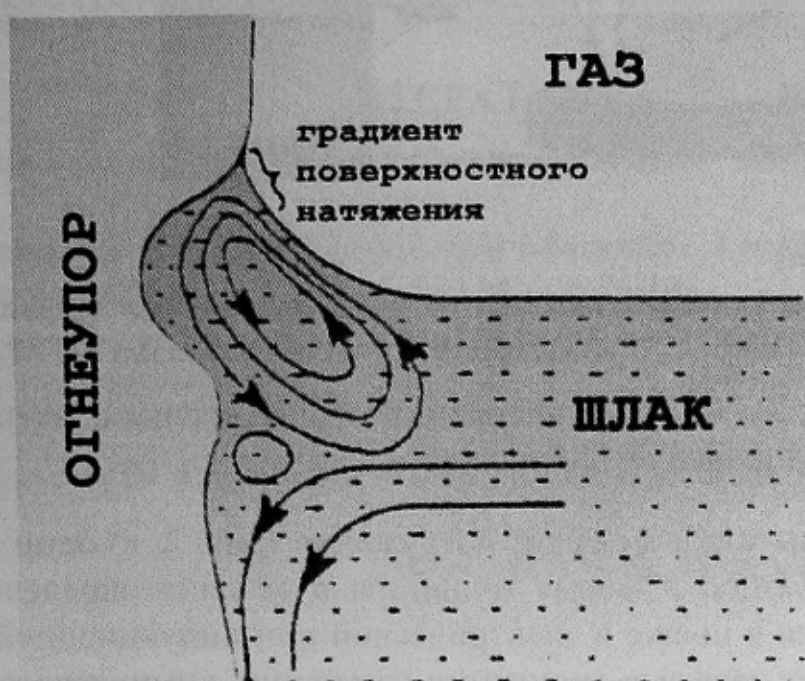
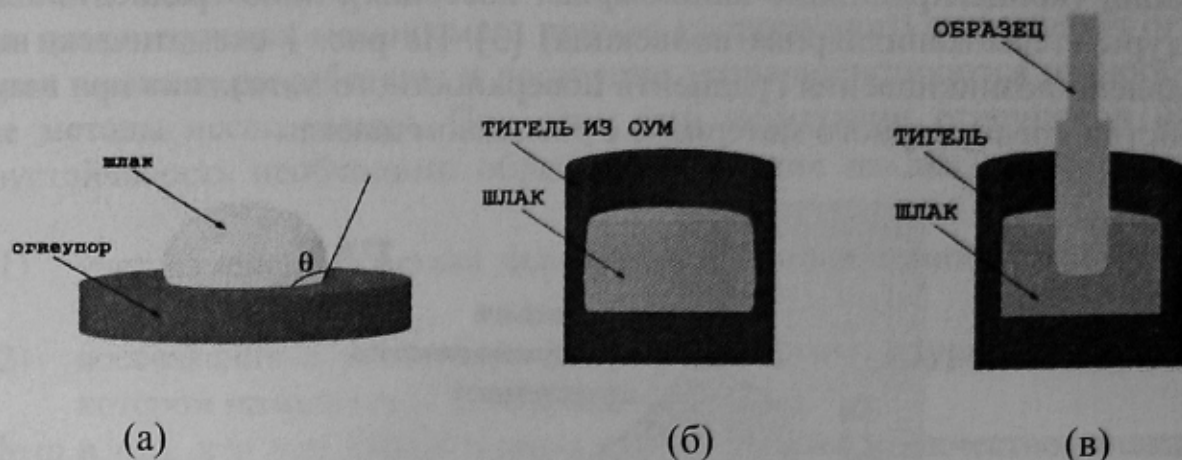


Рисунок 1 – Схема возникновения градиента поверхностного натяжения и конвекции Марангони при взаимодействии огнеупорного материала с расплавом шлака

Для всех статических методов характерен недостаток: коррозионная среда (жидкий шлак) в прилегающих к огнеупору слоях быстро насыщается продуктами реакции с твердой фазой.

При испытании методом лежащей капли (рис. 2, а) образец шлака помещают на подложку из огнеупорного материала, нагревают до установленной температуры и удерживают в течение заданного времени. В результате происходит смачивание шлаком огнеупора и химическое взаимодействие. При этом изменяется угол смачивания, а потому можно оценить изменение энергии межфазного взаимодействия шлак-огнеупор. Этот метод позволяет также оценить поверхностное натяжение используемого шлака.

Метод расплавления шлака в тигле из исследуемого ОУМ (рис. 2, б) заключается в простом расплавлении шлака соответствующего состава в тигле из ОУМ. Данный метод популярен вследствие своей простоты и возможности одновременного исследования нескольких образцов. Однако этому методу присущи недостатки статических испытаний, т.е. отсутствие температурного градиента, быстрое насыщение шлака продуктами реакции (часто весь шлак поглощается огнеупорным кирпичом) и отсутствие движения расплава шлака относительно огнеупора.



(а) метод лежащей капли; б) расплавление шлака в тигле из исследуемого ОУМ; в) метод погружения образца ОУМ в шлак

Рисунок 2 – Статические методы исследования огнеупорных материалов (ОУМ) на шлакоустойчивость:

При испытании методом погружения (рис. 2, в) один или более огнеупорных образцов в форме цилиндра в течение определенного времени удерживаются в шлаке в электрической или индукционной печи. Этот метод позволяет свести к минимуму изменения химического состава шлака, связанные с быстрым насыщением продуктами реакции, путем использования большого объема шлака относительно размера образцов. Следует отметить, что как и в предыдущих тестах здесь отсутствует температурный градиент в огнеупорах; эти испытания изотермические.

Среди динамических методов исследования наиболее распространены исследования вращением погруженного в расплав образца ОУМ, расплавление металла и шлака в индукционной печи с футеровкой из исследуемого материала и др.

При испытании в индукционной печи огнеупорные образцы в форме полигонального тигля помещаются в индукционную печь. Поскольку содержимое должно быть электропроводным, обязательным условием является присутствие металлической фазы, что приближает условия эксперимента к промышленным. Данный метод позволяет установить температурный градиент, контролировать атмосферу и температуру в печи, исследовать условия коррозии на границе металл/шлак. При нагревании переменное электромагнитное поле вызывает движение металла и шлака, поэтому на собственно химический процесс разрушения ОУМ происходит его эрозивное разъедание. Все это говорит о том, что данный метод способен эффективно моделировать промышленные условия, за исключением регулировки скорости движения потоков металла и шлака.

Выводы

Рассмотрение методов исследования ОУМ на шлакоустойчивость показывает необходимость комплексного подхода к данной проблеме, а именно сочетание статических и динамических методов с исследованиями термонапряженного состояния, минералогического изменения и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов А.Н. На чем варится сталь / А.Н.Смирнов // *Металл.*- 2008.- № 3 (99).- С. 26-33.
2. Lee W.E. Melt corrosion of oxide and oxide carbon refractories / Lee W.E., Zhang S. // *International Materials Reviews.*- 1999.- Vol. 44.- № 3.- P. 77-104.
3. Зуев А.Л. Особенности концентрационно-капиллярной конвекции / А.Л. Зуев, К.Г. Костарев // *Успехи физических наук.*- 2008.- Т.178.- №10.- С. 1065-1085.

Поступила в редакцию 04.06.2010

Рецензент д-р техн. наук, проф. А.А. Троянский

© Смирнов А.Н., Епишев М.В., 2010

УДК 669.15–198

А.С. Петрищев, С.М. Григорьев, И.В. Прус

АНАЛИЗ И ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Cr-O-C ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ТЕХНОЛОГИИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ХРОМСОДЕРЖАЩЕГО ОКСИДНОГО СЫРЬЯ

Проведены соответствующие расчеты равновесия в системе Cr-O-C и выполнен анализ термодинамических закономерностей углеродотермического восстановления, который свидетельствует о большой вероятности параллельного протекания реакций карбидообразования. Такая же тенденция наблюдается при восстановлении хрома из оксидов монооксидом углерода, что подтверждает про ничтожно низкую вероятность получения безуглеродистого продукта в этих системах. Полученные результаты являются достаточно весомой теоретической основой для разработки методов утилизации хромсодержащего металлооксидного сырья при изготовлении марок стали, где нет жестких ограничений по углероду.

Ключевые слова: термодинамическое равновесие, хром, кислород, углерод

Введение

Углубление исследований технологических параметров углеродотермического восстановления хромсодержащего оксидного сырья