

МЕТАЛУРГІЯ

DOI: 10.31319/2519-2884.48.2026.1

УДК 669.162.267

Сігарьов Є.М., д.т.н., професор, ORCID: 0000-0002-8229-7877,
e-mail: siharovyevgen@gmail.com

Єськов Д.В., здобувач третього (доктор філософії) рівня вищої освіти,
ORCID: 0009-0001-3286-9291, e-mail: esdenn1@gmail.com

Крячко Г.Ю., канд. техн. наук, доцент, ORCID: 0000-0002-8773-508X,
e-mail: krachkogennadij@gmail.com

Руденко М.Р., канд. техн. наук, доцент, ORCID: 0000-0002-8016-5221,
e-mail: 18rudenko@gmail.com

Матина І.М., здобувач третього (доктор філософії) рівня вищої освіти,
e-mail: igor.matyna66@gmail.com

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське,

Siharov Yevgen, Doctor of Technical Sciences, Full Professor, Head of the Department of Metallurgy
Eskov Denis, Postgraduate Student

Kriachko Hennadii, Candidate of Technical Sciences, Docent, Associate Professor of the Department of Metallurgy

Rudenko Mykola, Candidate of Technical Sciences, Docent, Associate Professor of the Department of Metallurgy

Matina Igor, Postgraduate Student

Dniprovsky State Technical University, Kamianske

ВПЛИВ СКЛАДУ КОВШОВОГО ШЛАКУ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ ЧАВУНУ НА АДГЕЗІЮ ДО ВОГНЕТРИВІВ

Наведені результати дослідження впливу фізико-хімічного стану шлаку десульфурації чавуну на умови змочування шлаком поверхні вогнетривів чавунозаливального ковшу. Визначені особливості адгезії і запропоновано статистично адекватну лінійну регресійну модель змочування шлаком системи $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ робочого шару ковшових $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ вогнетривів. Представлено термодинамічну інтерпретацію стабільності оксидів шлаку та пропозиції щодо оптимізації його складу для зменшення інтенсивності корозійного впливу на вогнетриви ковша. Запропоновано використання трьохшарової футерівки чавунозаливальних ковшів підвищеної стійкості з вогнетривів на основі MgO , Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , SiC та графіту.

Ключові слова: шлак; вогнетрив; ківш; розплав; стійкість; адгезія; гарнісаж; крайовий кут; змочування.

The results study influence physicochemical state of cast iron desulfurization slag on the conditions slag wetting surface of refractories a cast iron pouring ladle are presented. The adhesion characteristics are determined and statistically adequate linear regression model of slag wetting of the $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ system of the working layer of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ refractories is proposed. A thermodynamic interpretation stability of slag oxides and proposals for optimizing its composition to reduce the intensity of corrosion on the refractories of the ladle are presented. The use a three-layer lining of cast iron ladles with increased stability made of refractories based on MgO , Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , SiC , and graphite is proposed.

Keywords: slag; refractory; ladle; melt; stability; adhesion; lining; edge angle; wetting.

Постановка проблеми

Дослідження закономірностей взаємодії ковшового шлаку з $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ вогнетривами чавунозаливального ковшу у різні періоди обробки чавуну на установках десульфурації (УДЧ), яка призводить до розвитку корозії та руйнування робочого шару футерівки ковшів, визначення граничних значень в'язкості, температури плавлення та раціонального хімічного складу шлаків є актуальним завданням.

Стратегія сучасного проєктування вогнетривкої футерівки чавунозаливального ковшу, що одночасно служить і агрегатом для позадоменного рафінування чавуну з видаленням сірки, фосфору, а при необхідності і кремнію [1], повинна враховувати такі фактори як термомеханічні напруження, що виникають при відхиленні температури чавуну від оптимальних значень у періоди простою та під час заливання чавуну у ківш; механічну ерозію робочого шару вогнетривів [2], що обумовлено гідродинамікою металевого розплаву під час вдунання реагентів-десульфураторів та умови виникнення хімічної корозії внаслідок взаємодії вогнетривів з оксидами шлаку, склад якого перманентно змінюється по ходу вдунання реагентів-десульфураторів і протікання хімічних реакцій [3].

До основних причин закінчення кампанії чавунозаливального ковша відносять випереджальний знос вогнетривкої футерівки шлакового поясу, а також утворення вертикальних тріщин (внаслідок тангенціальних напружень при перепадах температур) та сколів у футерівці робочого шару. Виникнення сколів та тріщин пов'язано як з виникненням термічних напружень 1-го роду, так і напружень, пов'язаних з формуванням нових фаз, що утворюються при фільтрації шлаку у вогнетривку футерівку.

У свою чергу, інтенсивність корозії вогнетривів визначається градієнтом між поточною концентрацією та концентрацією насичення вогнетривкового оксиду в шлаку. Для забезпечення мінімальної розчинності вогнетривкового оксиду хімічний склад шлаку повинен знаходитися у області його первинної кристалізації. Фазоутворення та субсолідусна побудова хімічної системи «шлак-вогнетрив» також впливають на швидкість корозії.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Коригування хімічного складу первинного ковшового шлаку системи $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ для підвищення його основності (т. зв. «інкубаційний» період) перед початком вдунання суміші вапна та магнею на установці десульфурації (УДЧ) ПрАТ «Камет-Сталь» здійснюють шляхом подачі флюїдизованого порошкоподібного вапна (≈ 40 кг/хв) вглиб металеві ванни [4]. Раніше [5] було обґрунтовано доцільність коригування основності первинного шлаку шляхом змішування його з відходами (кінцевим шлаком з агрегату «піч-ківш» ШАКП), які містять CaO та Al_2O_3 , що сприятиме попередженню розвитку переходу сірки із шлаків під час транспортування чавуну до УДЧ і можливість виключення «інкубаційного» періоду із циклу обробки. Хімічний склад типових ШАКП наведено у роботі [5].

Згідно з дослідженнями Суворова С.А. зі співавторами (2006 р.), чотирьохкомпонентна система $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, яка за складом відповідає ковшовому шлаку десульфурації, містить 25 фаз, що не утворюють між собою безперервних рядів твердих розчинів і складається із 38 елементарних політопів, кожен з яких містить 4 співіснуючі фази. В залежності від хімічного складу шлаку та температурного фактору під час контакту шлаку із робочим шаром футерівки ковшу відбувається утворення нових сполук, з подальшим їх вимиванням і переходом до складу шлаку та/або утворенням гарнісажного покриття на поверхні вогнетривів.

У роботах, присвячених дослідженню закономірностей руйнування футерівки ковшів, виконаних із застосуванням ізотермічного [6] та математичного [7] моделювання, не враховується наявність шлакової фази на поверхні ковшової ванни та руйнування вогнетривів внаслідок змочування їх поверхні шлаком і розвитком хімічної корозії. Рушійною силою корозійного процесу виступає градієнт хімічного потенціалу.

Конструкція футерівки чавунозаливального ковша з початку промислового впровадження ковшової десульфурації чавуну зазнала ряду суттєвих змін. Так, раніше при використанні ковшів тільки для транспортування чавуну футерівку виготовляли із шамотного вогнетриву ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 40\%$) [2]. Після впровадження ковшової десульфурації середня стійкість ковшів (150 плавок), зменшилась на 45 %, що призвело до проблем із забезпеченням логістики цеху. Перехід до використання андалузиту, муліту, бокситу, композицій системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ та комбінованих футерівок забезпе-

чив збільшення строку служби вогнетривів на 15 %, при максимально досягнутому значенні у 1718 плавок [1]. Підвищення до > 60 % частки Al_2O_3 у наступних поколіннях ковшових вогнетривів забезпечило подальше підвищення корозійної стійкості, використання вуглецю — стійкості до розтріскування та проникненню шлаку, а SiC — запобіганню окислення вуглецю вогнетриву.

До сучасних, стійких до корозійного руйнування мінералів для вогнетривких виробів, відносять шпінелі $MgO \cdot Al_2O_3$ та $MgO \cdot Cr_2O_3$. Крім того, $MgO \cdot Al_2O_3$ здатна виділятися й із шлакового розплаву та осаджуватися на поверхні вогнетривів, сприяючи утворенню захисного гарнісажу, який перешкоджає проникненню шлаку у пори вогнетривів. В той же час, захисна шпінель на поверхні робочого шару вогнетривів ковшу утворюється тільки при підвищеному вмісті MgO та Al_2O_3 у ковшовому шлаку, а при наявності надлишків CaO та SiO_2 у шлаку формування шпінелі (тугоплавкої фази $MgAl_2O_4$) ще більш ускладнюється [8].

Формулювання мети дослідження

Метою є дослідження зміни крайового кута змочування та роботи адгезії ковшового шлаку змінного хімічного складу до Al_2O_3 -SiC вогнетривів чавунозаливального ковшу, який утворюється на поверхні рідкого чавуну в ході вдування вглиб ванни суміші десульфураторів на основі вапна та магнію, та розробка заходів щодо удосконалення складу робочого шару футерівки для зменшення інтенсивності її корозії.

Виклад основного матеріалу

Ковшову десульфурацію чавуну на установках десульфурації (УДЧ) в конвертерному цеху ПрАТ «Камет-Сталь» здійснюють у 230-т чавунозаливальних ковшах за коінжекційною схемою глибинного вдування сумішей на основі флюїдизованого порошкоподібного вапна та гранульованого магнію [4]. Вогнетривке футерування ковшів складається із теплоізоляційних плит, арматурного та робочого шарів (табл. 1). Стійкість вогнетривів робочого шару ковшів, при виконанні у середньому до 80 операцій десульфурації чавуну, протягом останніх років складала 818—1281 плавок (при питомих витратах вогнетривів 1,16—1,25 кг/т чавуну).

Перед початком вдування суміші реагентів-десульфураторів на поверхні розплаву чавуну знаходиться первинний шлак, який сформовано із залишків доменного або міксерного шлаку та продуктів взаємодії останнього з вогнетривами ковша під час транспортування до УДЧ (табл. 1). За фізичним станом шлак являє собою конгломерати з низькою сульфідною ємністю, невисокою основністю та хімічним складом і суттєво відрізняється від складу вогнетривів робочого шару [5]. Температура чавуну перед рафінуванням коливається в діапазоні 1270—1360 °С.

Таблиця 1. Хімічний склад вогнетривів чавунозаливального ковша ПрАТ «Камет-Сталь» та шлаку на поверхні розплаву чавуну в період проведення десульфурації на УДЧ

Масова частка складових, %	Вогнетриви робочого шару чавунозаливального ковшу			Склад доменного шлаку*	Склад ковшового шлаку на поверхні розплаву чавуну		
	Тип 1	Тип 2	Тип 3		до десульфурації** (А)	після десульфурації (В)	досліджений (С)
Al_2O_3	≥55,0	≥60,0	≥60,0	7,34	4,73	5÷18	6,0÷16,0
CaO	-	-	≤1,0	48,26	10,94	38÷56	42÷57
MgO	-	-	-	5,15	2,16	9÷12	5÷9
SiO_2	-	-	-	37,96	65,92	25÷33	22÷36
Fe_2O_3	-	-	≤2,0	0,9	2,1	1,1÷1,4	0,2÷0,4
C	≤10,0	≥9,0	≥8,0	-	-	-	-
SiC	≥16,0	≥12,0	-	-	-	-	-
S*	-	-	-	2,01	0,17	1,91	0
Відкрита пористість, %	≥2,75	≤10,0	≤10,0	-	-	-	-

* доменний шлак на поверхні металу в ковші на випуску чавуну із ДП

** - середнє для умов обробки чавуну на УДЧ ПрАТ «Камет-Сталь»

Згідно з полімерною моделлю силікатних розплавів С.М. Падеріна та В.В. Філіппова (2002 р.), силікатні шлаки, що сформовані на поверхні чавуну до початку десульфурації (табл. 1, А), є розчинами, що містять полімерні силікатні аніони (SiO_4^{4-}) різних розмірів та складності, в залежності від природи катіонів та концентрацій основних оксидів. Атоми Si у аніонах зв'язані атомами кисню та збільшення концентрації катіонів Ca^+ , Mg^+ , Fe^+ , в ході вдування вапна та магнею у чавун та утворення відповідних оксидів, призводить до прогресуючого руйнування кисневих зв'язків полімерних аніонів та утворенню іонів кисню, що не мають з'єднувальної функції [9]. Останнє призводить до деполімеризації шлаку з відповідним зменшенням його в'язкості. Водночас, катіони Al^{+3} , Fe^{+3} , P^{+5} сприяють полімеризації розплаву шлаку зі зростанням його в'язкості. Таким чином, збільшення у ковшовому шлаку концентрації оксидів Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , P_2O_5 призведе до зростання, а концентрації CaO , MgO , FeO — до зниження в'язкості шлаку та поліпшення змочування вогнетривів. Найбільш легкоплавкий шлак (1155°C) у системі $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ містить 62 % SiO_2 , 14,8 % Al_2O_3 , 23,2 % CaO мас., але в'язкості порядку 1 Па·с набуває лише при 1600°C . Збільшення основності шлаку з підвищенням вмісту CaO , MgO знижує його в'язкість лише при невеликій основності. Перенасичені CaO та MgO шлаки малорухомі, що пов'язано із диспергуванням в шлаку нерозчинених високовогнетривких фаз та утворенням суспензій. Відповідно змінам в'язкості шлак набуває або втрачає властивості розтікатися поверхнею та проникати у шви футерівки, тріщини та пори вогнетривів.

Коефіцієнт (роботу) змочування шлаком поверхні вогнетриву ($W_{\text{ЗМ}}$) прийнято описувати через крайовий кут змочування та енергію міжфазових взаємодій. У металургії його часто характеризують як міру здатності рідких шлаків розтікатися поверхнею вогнетривів, що, у свою чергу, визначає інтенсивність хімічної корозії; швидкість та глибину проникнення шлаку у пори вогнетриву.

Для розрахунку $W_{\text{ЗМ}}$ у класичній міжфазовій термодинаміці робота змочування шлаком вогнетриву визначається за виразом Дюпре-Юнга [10]:

$$W_{\text{ЗМ}} = \sigma_{\text{ШГ}} \cdot (1 + \cos\theta), \quad (1)$$

де $\sigma_{\text{ШГ}}$ — поверхневий натяг між шлаком та газом, Н/м; θ — крайовий кут змочування, але у металургійній практиці прийнятним вважається використання виразу:

$$W_{\text{ЗМ}} = \sigma_{\text{ШГ}} \cdot \cos\theta. \quad (2)$$

Рівняння (2) відображає проекцію поверхневого натягу шлаку на поверхню вогнетриву, тобто рушійної сили проникнення шлаку у пори останнього. $W_{\text{ЗМ}}$ безпосередньо входить у модель Washburn [11], придатну для оцінки глибини проникнення шлаку у пори вогнетриву із врахуванням тривалості міжфазового контакту τ :

$$l^2 = (r \cdot W_{\text{ЗМ}} \cdot \tau) / (2\eta), \quad (3)$$

яка виходить із рівняння Юнга-Лапласа [12] для тиску капілярного всмоктування

$$\Delta P = (2\sigma_{\text{ШГ}} \cdot \cos\theta) / r, \quad (4)$$

де r — радіус пори або мікротріщини, мкм; η — динамічна в'язкість шлаку, Па·с.

Швидкість проникнення шлаку умовно описується законом Пуазейля [13], згідно з яким вона залежить від r , η , l і τ :

$$dl / d\tau = r^2 \cdot \Delta P / (8\eta \cdot l), \quad (5)$$

де $\Delta P = 2\sigma_{\text{ШГ}} \cdot \cos\theta / r$ визначається властивостями проникаючого розплаву.

Поверхневий натяг шлаку на границі шлак-газ розраховується з використанням виразу:

$$\sigma_{\text{ШГ}} = d_E^2 \cdot \frac{1}{H} \cdot \rho \cdot g, \quad (6)$$

де d_E^2 — екваторіальний діаметр шлакової краплі на поверхні вогнетриву, см; $\frac{1}{H}$ — функція залежності від співвідношення діаметру краплі до її висоти; ρ — густина шлаку при температурі плавлення, г/см³.

Крім поверхневого натягу, до основних впливових на змочування факторів відносять основність шлаку (B_2), вміст у шлаку Al_2O_3 та MgO , окисленість і в'язкість шлаку. Для служби вогнетривів значення мають також пористість, хімічний склад та шорсткість поверхні.

Для вивчення впливу зміни хімічного складу ковшового шлаку ($X_1(\text{CaO}, \%)$; $X_2(\text{MgO}, \%)$; $X_3(\text{Al}_2\text{O}_3, \%)$) по ходу десульфурації чавуну вдуванням вглиб ковшової ванни суміші CaO та Mg

на величину θ і $W_{\text{ЗМ}}$ сплановано та реалізовано повний факторний експеримент (табл. 2). В ході експерименту досліджено змочування вогнетриву шлаками хімічного складу, %: CaO 42,0—57,0; MgO 5,0—9,0; Al₂O₃ 6—16; SiO₂ 18—82, виготовлених з хімічно чистих оксидів.

Таблиця 2. Матриця планування та результати експериментів

№	X ₁ , CaO %		X ₂ , MgO%		X ₃ , Al ₂ O ₃ %		$\Sigma X_i /$ SiO ₂ ,%	B2 (CaO / SiO ₂)	θ_{min} град	θ_{max} град	$\theta_{\text{сеп}}$ град
	код	нат	код	нат	код	нат					
1	-	42	-	5	-	6	53/47	0,89	65	64	64,5
2	+	57	-	5	-	6	68/32	1,78	78	80	79,0
3	-	42	+	9	-	6	57/43	0,97	80	75	77,5
4	+	57	+	9	-	6	72/28	2,03	56	66	61,0
5	-	42	-	5	+	16	63/37	1,14	72	62	67,0
6	+	57	-	5	+	16	78/22	2,59	52	56	54,0
7	-	42	+	9	+	16	67/33	1,27	47	42	44,5
8	+	57	+	9	+	16	82/18	3,16	50	54	52,0

Порошки оксидів Al₂O₃, CaO, MgO та SiO₂ були прожарені при температурі > 1100 К впродовж 12 год, після чого ретельно перемішані в керамічній ступці. Суміші оксидів, виготовлені у відповідності з планом експерименту, було спресовано у циліндри діаметром 8 мм та висотою 10 мм (рис. 1, а), які розміщували на підкладці, вирізаній із робочого шару ковшового Al₂O₃-SiC вогнетриву (тип 2, табл. 1).

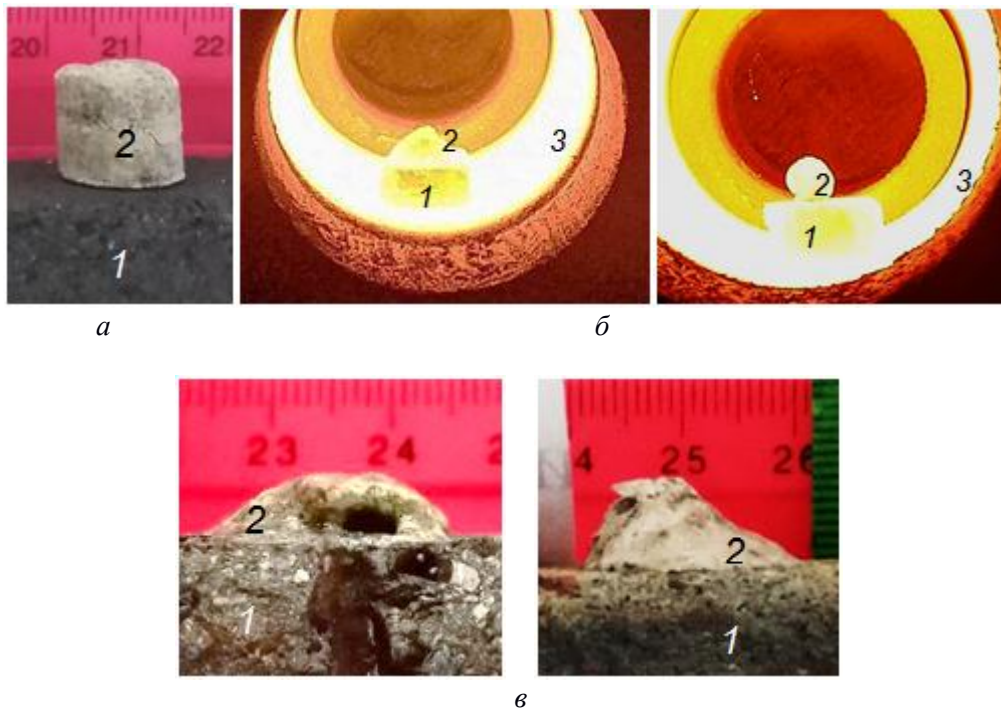


Рис. 1. Зразок циліндру зі шлаку (а), плавлення (б) та розтікання краплі розплавленого шлаку поверхнею ковшового вогнетриву у печі Таммана (в): 1 — вогнетрив; 2 — шлак; 3 — робочій простір печі Таммана

Дослідження поверхневих явищ у системі «шлак-вогнетрив» проводили з використанням комплексу на основі печі Таммана, оптичного пірометра ЕОП-66 та контрольно-вимірювальних приладів в умовах лабораторії «Металургія сталі» кафедри металургії ДДТУ. Використані основні положення методики визначення поверхневого натягу методом лежачої краплі [14]. Характер плавлення зразку шлаку та розтікання краплі на поверхні вогнетриву фіксували за допомогою цифрового фотоапарату *CASIO FX-25*. Аналіз особливостей розтікання краплі шлаку по поверхні вогнетриву проводили з використанням отриманих фотознімків у диспетчері рисунків «Microsoft Office». Для визначення поверхневих характеристик проводили вимірювання геометричних розмірів краплі шлаку. Крайовий кут змочування вимірювали із точністю до $0,5^\circ$, а лінійні розміри краплі шлаку — з точністю до 0,1 мм. Результати визначення величини Θ представлені у табл. 2.

Отримано лінійне рівняння регресії, придатне для прогнозування величини Θ внаслідок зміни вмісту CaO, MgO та Al_2O_3 у шлаку по ходу десульфурації та глибини проникнення шлаку в пори вогнетриву. У кодовому масштабі рівняння має вигляд:

$$\Theta = 62,44 - 0,938 \cdot X_1 - 3,688 \cdot X_2 - 8,063 \cdot X_3 - 1,313 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,438 \cdot X_1 \cdot X_3 - 2,438 \cdot X_2 \cdot X_3 + 6,438 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (7)$$

Усі статистичні розрахунки виконані при 5%-ому рівні значимості. Дисперсійний аналіз результатів експерименту показав, що усі вони відтворювані, розрахункові значення G -критерію Кохрена не перевищують табличного ($G = 0,348 < G_{\text{табл}} = 0,68$ при $\alpha = 0,05$). Перевірка отриманого рівняння (7) за F -критерієм Фішера, після їх спрощення у відповідності з довірчим інтервалом, показала, що воно адекватно описує досліджувані параметри. Розрахункові значення критерію Фішера не перевищують табличного ($F = 2,95 < F_{\text{табл}} = 4,07$), модель адекватна. Після перевірки адекватності моделі рівняння регресії представлено у натуральних змінних:

$$\Theta = -283,363 + 7,2069 \cdot \text{CaO} + 51,91 \cdot \text{MgO} + 30,415 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,029 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} - 0,61 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 4,493 \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,0856 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \quad (8)$$

Значущість коефіцієнтів регресійної моделі перевірено за критерієм Стьюдента. При рівні значущості $\alpha = 0,05$ та числі ступенів свободи $f = 8$ табличне значення критерію становить $t_{\text{кр}} = 2,31$. Встановлено, що статистично значущими є коефіцієнти при факторах MgO, Al_2O_3 , а також при взаємодії CaO·MgO та MgO· Al_2O_3 .

Для досліджених шлаків розрахункові значення $\sigma_{\text{шт}}$ у температурному інтервалі ковшової десульфурації становлять 0,42—0,51 Н/м та 0,56—0,65 Н/м для шлаків на початку та наприкінці операції. Значення в'язкості шлаків η , що отримані з використанням даних [15], змінюються у діапазоні 1,0—3,0 Па·с до 0,3—1,0 Па·с відповідно.

Результати моделювання впливу зміни хімічного складу шлаку по ходу десульфурації чавуну з використанням (8) на величину Θ та величину коефіцієнту змочування (2), представлені у вигляді поверхні відгуку (рис. 2).

Нелінійність зміни величини Θ (рис. 2, з, д) пов'язана зі зміною в'язкості та поверхневого натягу шлаку під впливом підвищення вмісту як (MgO), так і з насиченням шлаку (CaO). Мінімізація Θ забезпечується при нижніх для (Al_2O_3) і вищих для (MgO) граничних досліджених значеннях і насиченні шлаку (CaO) (рис. 2, з), але при збільшенні (Al_2O_3) вказані умови забезпечує помірний вміст (CaO) (рис. 2, б). Водночас зменшення a_{CaO} забезпечується можливістю утворення в шлаку нових сполук ($CaSiO_3$, Ca_2SiO_4 , $CaAl_2O_4$, $CaO \cdot 2Al_2O_3$, $3CaO \cdot Al_2O_3$). Вказані висновки підтверджуються аналізом зміни $W_{\text{ЗМ}}$ (рис. 2, а) і Θ на рис. 2, д. Для поверхні відгуку MgO- Al_2O_3 необхідно відмітити домінування плив (MgO). Підвищення вмісту (Al_2O_3) знижує Θ майже лінійно, а можливість утворення шпінелі $MgAl_2O_4$ змінює нахил поверхні (рис. 2, а, б).

Згідно з результатами аналізу побудованих ізоліній (рис. 3, б) у площині MgO- Al_2O_3 при фіксованому вмісті CaO, у шлаку підвищення вмісту (MgO) супроводжується зменшенням Θ , а зростання вмісту (Al_2O_3) — відповідно збільшенням Θ і погіршенням змочування вогнетриву, що обумовлено високою термодинамічною стабільністю глинозему та впливом на реакційну здатність шлаку до Al_2O_3 -SiC вогнетривів. Раціональний склад шлаку, що забезпечує мінімізацію змочування Al_2O_3 -SiC вогнетривів шлаком у дослідженому діапазоні, повинен складатись з 42—46 % (CaO), 5—8 % (MgO), 6—9 % (Al_2O_3).

Аналіз побудованих на основі отриманої регресійної моделі ізоліній крайового кута змочування (для центру плану $Al_2O_3 = 11\%$, $CaO = 49,5\%$) показав (рис. 3, а), що ізолінії майже паралельні, але мають нахил внаслідок того, що при зростанні основності шлаку і вмісту (MgO) поверхнева енергія системи «шлак-вогнетрив» знижується.

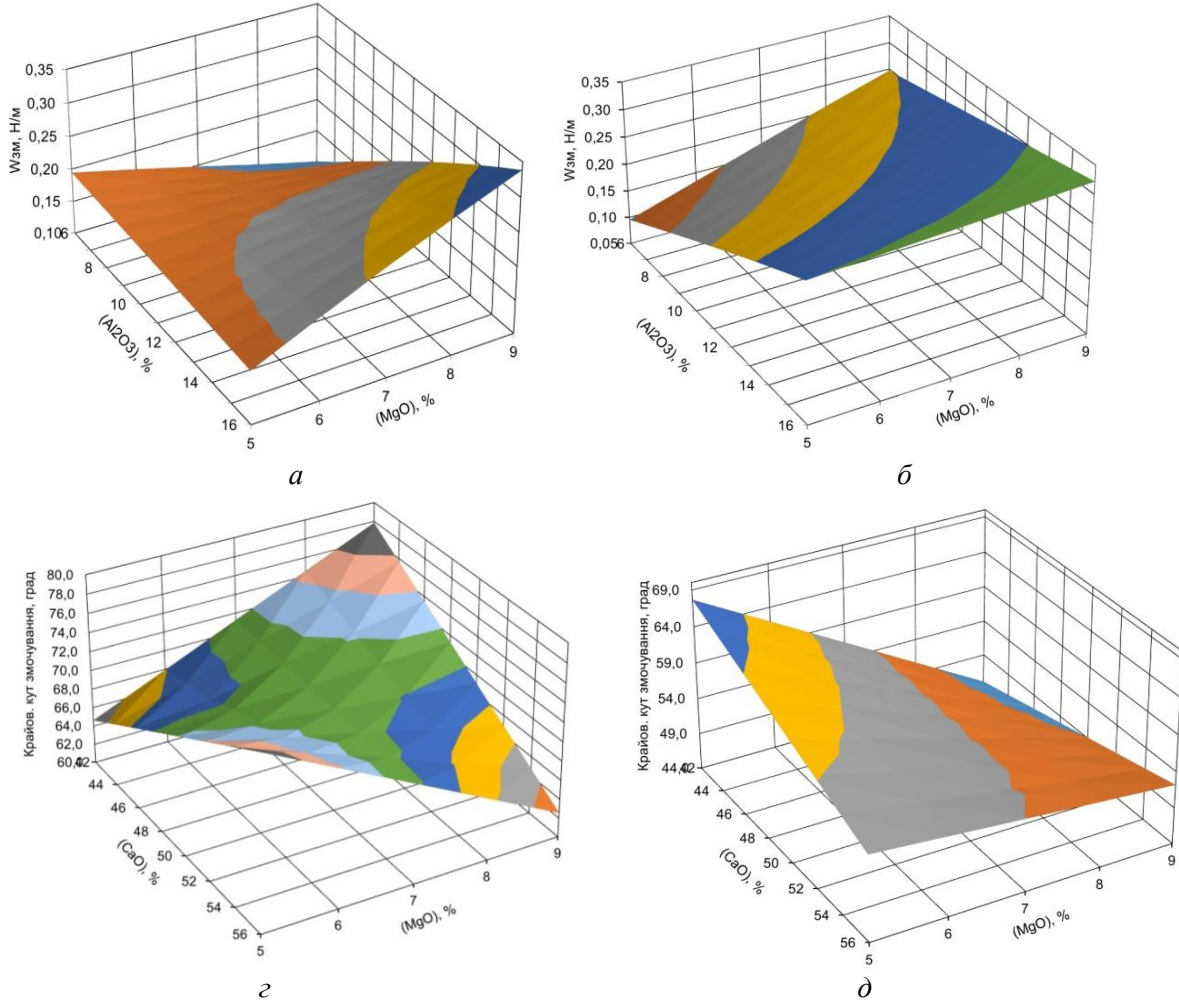


Рис. 2. Вплив вмісту Al_2O_3 та MgO в шлаку на $W_{зМ}$ при $(CaO) = 42\%$ (а) та 57% (б) і вмісту CaO та MgO в шлаку на θ при $(Al_2O_3) = 6\%$ (в) та 16% (д) відповідно θ

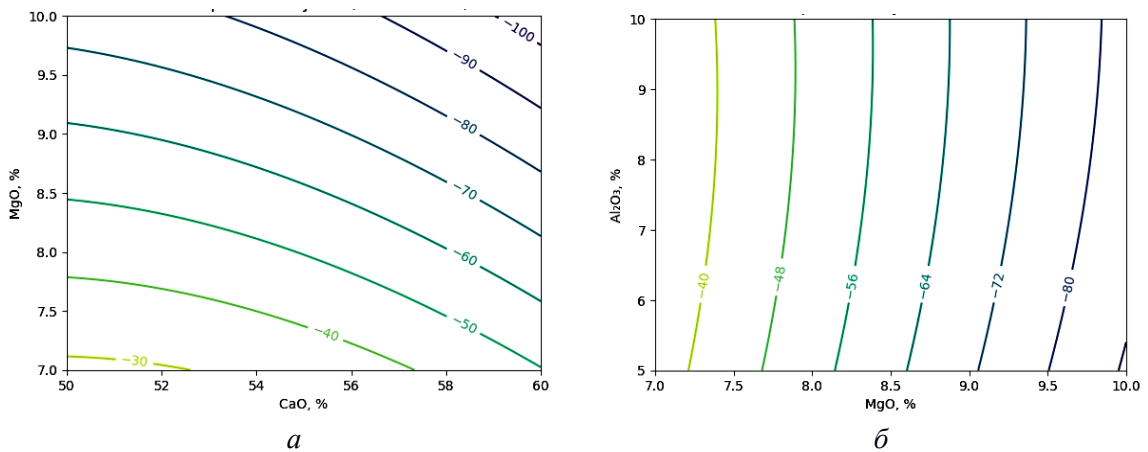


Рис. 3. Ізолінії крайового кута змочування при постійному вмісті $Al_2O_3 = 11\%$ (а) та $CaO = 49,5\%$ (б)

У такому випадку зростання вміст MgO можна віднести до основного фактору зменшення θ , а збільшення (CaO) посилює вказаний ефект через взаємодію CaO·MgO. (Al₂O₃) виступає стабілізуючим фактором і при високих концентраціях очікувано підвищує величину θ . Взаємодія MgO·Al₂O₃ також частково компенсує зменшення θ від взаємодії CaO·MgO. Водночас необхідно враховувати, що при збільшенні вмісту MgO до меж насичення, надлишок MgO перейде у тверду фазу з гетерогенізацією системи, що може негативно вплинути на рафінувальну спроможність шлаку.

Отримані результати в цілому відповідають уявленням щодо впливу зміни складу шлаку [9] на умови змочування поверхні вогнетривів. У дослідженнях Monaghan et al. (2015 р.) також показано, що крайовий кут змочування шлаків системи CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ може знижуватися зі зростанням температури шлаку та зміною складу.

Глибина й інтенсивність проникнення шлаку у пори вогнетривів оцінюється з використанням виразів (2) і (3). Для зменшення капілярного проникнення шлаку і, відповідно, інтенсивності корозії доцільно зменшити розмір/кількість відкритих пор (використання вогнетривів з підвищеною щільністю), зменшити товщину шару шлаку та його хімічний склад, підвищити в'язкість шлаку та т.ін.

Відомо [9], що у системі MgO-Al₂O₃ магнезіальна шпінель (MgAl₂O₄) є єдиною стабільною сполукою. Якщо у зоні контакту шлаку з вогнетривом є локально доступні Al₂O₃ та MgO у вільних формах і місце контакту рідке, то при температурах ковшової десульфурації (1250—1350 °С) термодинамічно дозволене утворення захисної шпінелі у вигляді як дрібних зерен, так і тонкої плівки (гарнісажного покриття) (табл. 3, реакція 7), але реальна рівновага визначається a_{MgO} та $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$.

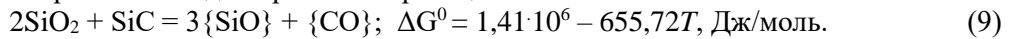
Таблиця 3. Зміна вільної енергії Гіббса реакцій, що відбуваються у ковшовому шлаку по ходу десульфурації чавуну

№	Реакція	ΔG^0 , Дж/моль	Розрахункові значення ΔG^0 у температурному діапазоні ковшової десульфурації чавуну, Дж/моль	
			1523 К	1623 К
1	$\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3$	$- 92500 - 2,5 \cdot T$	-96307,5	-96557,5
2	$2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	$- 118800 - 11,3 \cdot T$	-136009,9	-137139,9
3	$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaAl}_2\text{O}_4$	$- 18000 - 18,83 \cdot T$	-46678,09	-48561,09
4	$\text{CaO} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	$- 86100 - 205,1 \cdot T$	-398467,3	-418977,3
5	$3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$- 12600 - 24,69 \cdot T$	-50202,87	-52671,87
6	$2\text{MgO} + \text{SiO}_2 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4$	$- 67200 - 4,31 \cdot T$	-73764,13	-74195,13
7	$\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{MgAl}_2\text{O}_4$	$- 35600 - 2,09 \cdot T$	-38783,07	-38992,07

Виконаний термодинамічний аналіз з оцінкою стабільності оксидних фаз у системі «шлак-вогнетрив» (табл. 3) показав, що при високій активності CaO (a_{CaO}) та SiO₂ (a_{SiO_2}) існує термодинамічно обумовлена перевага утворення CaSiO₃, Ca₂SiO₄, CaAl₂O₄, CaO·2Al₂O₃, 3CaO·Al₂O₃ та Mg₂SiO₄ зі зв'язуванням частини вільного Al₂O₃ і формування шпінелі в таких умовах ускладнюється. У такому випадку доцільним є присадження до ковшового шлаку з підвищеним вмістом (CaO) та зростаючим вмістом (MgO) шлакоутворювальних компонентів, які містять підвищену кількість Al₂O₃. Для утворення захисного гарнісажу необхідно підвищувати вміст (MgO) до меж насичення та >15% (Al₂O₃). Проте необхідно враховувати, що при збільшенні вмісту (MgO) до меж насичення надлишок MgO перейде у тверду фазу з гетерогенізацією системи, що може негативно вплинути на десульфурувальну спроможність шлаку та показники рафінування.

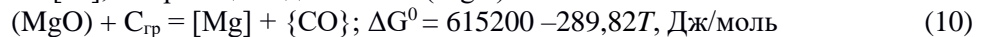
Для ковшових вогнетривів, що містять > 60 % Al₂O₃ (див. табл. 1), особливу увагу доцільно також приділити раціональному співвідношенню SiC/C_{гр}. Як показано у [16], взаємодія

ковшового шлаку системи $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ із вогнетривами, що містять SiC , призводить до втрат маси вогнетривів внаслідок протікання реакції:



Так, у випадку включення до складу вогнетривів SiC (див. табл. 1, тип 1, тип 2) і при взаємодії з розплавами, що містять Al , поява вільного Si на поверхні SiC (Бао Сарина et al., 2012) суттєво знижує величину θ . Взаємодія SiC з (Al_2O_3) також змінює локальний хімічний склад шлаку, та, як наслідок зменшує θ , збільшуючи глибину проникнення шлаку у пори вогнетриву. Для запобігання контакту шлаку з SiC робочої поверхні вогнетривів доцільним є використання захисних покриттів їх робочої поверхні (вуглецевих прошарків, гарнісажного покриття та т.ін.).

Уведення до складу вогнетривів вуглецю (C_{TP}) зменшує величину роботи адгезії високоглиноземистих шлаків [17], але реакція відновлення (MgO)



у температурному діапазоні ковшової десульфуратії і $P_{\text{CO}}=101325$ Па майже не отримує розвитку.

З урахуванням наведеного вище обґрунтування та результатів аналізу отриманих даних, запропоновано використання трьохшарової футерівки робочого шару чавунозаливальних 230-т ковшів КЦ ПрАТ «Камет-Сталь»: робочий шар (товщиною 8—20 мм), виготовлений з вогнетривів, що складаються з 78—80 % MgO , 10—12 % Al_2O_3 та 5—7 % MgAl_2O_4 ; середній шар (товщиною 10—30 мм) з вогнетривів на основі 65 % Al_2O_3 , 15—20 % SiC , 5—7 % C (графіту) та до 3 % MgAl_2O_4 ; внутрішній шар з вогнетривів, що містять 70 % Al_2O_3 та 8—10 % SiC .

Використання шпінелі MgAl_2O_4 у складі робочого шару призначене для зменшення величини $W_{\text{ЗМ}}$ для шлаків з підвищеним вмістом CaO , за рахунок наближення хімічної сумісності, та зменшення коефіцієнту руйнування. Середній (перехідний) шар виконуватиме роль теплового бар'єру та захисту від термічних напружень, а помірне співвідношення C/SiC забезпечить мінімізацію окислення і внутрішнього руйнування. Необхідно відмітити, що низька пористість робочого шару (< 8 %) є критичною для утворення нових сполук з MgO шлаку і подальшого руйнування вогнетривів.

Висновки

Досліджено особливості змочування $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ вогнетривів ковшовим шлаком з хімічним складом, характерним для різних етапів десульфуратії чавуну вдуванням суміші на основі вапна та магнею.

Побудовано статистично адекватну лінійну регресійну модель змочування вогнетривів шлаками системи $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$. Показано, що змочування вогнетривів на основі Al_2O_3 та SiC шлаком має суттєво нелінійну природу та супроводжується комплексом міжфазових реакцій. Проведено статистичну обробку експериментальних даних, що включала перевірку однорідності дисперсій, оцінку значущості коефіцієнтів регресії, перевірку адекватності математичної моделі, побудову поверхонь відгуку, аналіз ізоліній та оптимізацію складу шлаку.

Згідно з результатами аналізу ізоліній у площині $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ при фіксованому вмісті CaO у шлаку, підвищення вмісту (MgO) супроводжується зменшенням крайового кута змочування, а зростання вмісту (Al_2O_3) — його збільшенням і погіршенням змочування поверхні вогнетриву шлаком, що обумовлено високою термодинамічною стабільністю глинозему та впливом на реакційну здатність шлаку до $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ вогнетривів.

Наведено термодинамічну інтерпретацію стабільності оксидів ковшового шлаку та можливі реакції у температурному діапазоні обробки чавуну на УДЧ. Виконано розрахунки з оптимізації складу ковшового шлаку десульфуратії чавуну для зменшення інтенсивності корозійного впливу на робочий шар вогнетривів чавунозаливального ковша. Визначено раціональний склад шлаку для умов УДЧ КЦ ПрАТ «Камет-Сталь»: 42—46 % (CaO), 5—8 % (MgO), 6—9 % (Al_2O_3).

З врахуванням результатів аналізу отриманих даних запропоновано використання трьохшарової футерівки чавунозаливальних 230-т ковшів КЦ ПрАТ «Камет-Сталь»: робочий шар (товщиною 8—20 мм) з вогнетривів, що містять 78—80 % MgO , 10—12 % Al_2O_3 та 5—7 % MgAl_2O_4 ; середній шар (товщиною 10—30 мм) з вогнетривів, що містять 65 % Al_2O_3 , 15—20 %

SiC, 5—7 % C та до 3 % $MgAl_2O_4$; внутрішній шар з вогнетривів, що містять 70 % Al_2O_3 та 8—10 % SiC.

Подальшим напрямком досліджень слід вважати розробку квадратичної моделі для прогнозування змочування та номограми для визначення питомих витрат шлакоутворювальних добавок, що містять CaO та Al_2O_3 , із залученням термодинамічних досліджень, розрахунків сульфідної ємності та розподілу сірки між шлаком та металом в умовах перманентної зміни фізико-хімічного стану ковшового шлаку.

Список використаної літератури

1. Siharov Ye., Chernyatevich A., Chubin K., Zarandiya S. Desulfurization of hot metal by the injection of disperse magnesium through a submerged rotating tuyere. *Steel in Translation*, 2011, no. 41(6), pp. 487-497.
2. Сігарьов Є.М., Єськов Д.В., Крячко Г.Ю., Матина І.М. Дослідження ерозії вогнетривів ковшу при вдуванні газу вглиб ванни крізь обертову фурму. *Вісник ПДТУ (технічні науки)*, вип. 49 (Т.1), 2024, с. 208-218. doi: <https://doi.org/10.31498/2225-6733.49.1.2024.321268>.
3. Охотский В.Б., Зражевский А.Д. Закономерности износа ковшевой футеровки. Результаты исследований. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2014, №3, с. 24-28.
4. Єськов Д.В., Сігарьов Є.М. Параметри вдування реагентів та закупорювання Т-подібних наконечників фурм. *Зб. наукових праць ДДТУ (технічні науки)*. Кам'янське: ДДТУ, вип. 1(44), 2024, с.16-26. doi: <https://doi.org/10.31319/2519-2884.44.2024.2>.
5. Сігарьов Є.М., Єськов Д.В., Крячко Г.Ю., Матина І.М. Сульфідна ємність та властивості модифікованих ковшових шлаків. *Зб. наукових праць ДДТУ (технічні науки)*. До 95 річчя кафедри металургії ДДТУ. Кам'янське: ДДТУ, 2024, с. 76-88. doi: <https://doi.org/10.31319/2519-2884.tn.2024.7>.
6. Molchanov L., Lantukh O., Synehin Y. Physical Modeling of Erosion Destruction of Teeming Ladle Lining in the Process of Its Exploitation. *Bulletin of Vinnitsa Polytechnic Institute*. 2019, no. 1, pp. 65–71. doi: <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2019-142-1-65-71>.
7. Krasnikov K., Lyzhov M., Fatykhova T. Computer Analysis of Influence of Melt Blowing Modes on Ladle Lining Mechanical Erosion. *Mathematical modeling*, 2023, № 1(48), с. 132-137. doi: [https://doi.org/10.31319/2519-8106.1\(48\)2023.280789](https://doi.org/10.31319/2519-8106.1(48)2023.280789).
8. Sarina Bao, Kai Tang, Anne Kvithyld. Wetting of Pure Aluminium on Graphite, SiC and Al_2O_3 in Aluminium Filtration. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, no. 22(8), pp. 1930-1938. doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61410-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61410-6).
9. Kenneth C. The Influence of Structure on the Physico-chemical Properties of Slag. *ISIJ International*, vol. 33, no. 1, 1993, pp. 148-155. doi: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.33.148>.
10. Режим доступу: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/dupre-equation>.
11. Washburn E. The Dynamics of Capillary Flow. *Physical Review*, vol. 17, Issue 3, 1921, pp. 273–283. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.17.273>
12. Bennett J.P., Smith J.D. Fundamentals of Refractory Technology. *The American Ceramic Society, USA*, 2001, pp. 135-154.
13. Lee W., Zhang S. Melt Corrosion of Oxide and Oxide-Carbon Refractories. *International Materials Reviews*, vol. 44, no. 3, 1999, pp. 77-104. doi: <https://doi.org/10.1179/095066099101528234>.
14. Кошевник А.Ю., Кусанов М.М., Лубман Н.М. Измерение поверхностного натяжения по размерам лежащей капли. *Журнал физической химии*, 1953, Т. XXVII, вып. 12, с. 1887-1890.
15. De Gennes, P.-G., Brochard-Wyart, F., Quéré, D. Capillarity and Wetting Phenomena-Drops, Bubbles, Pearls, Waves. *Springer-Verlag*, New York, 2004. doi: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-21656-0>.
16. Yong Hou, Guo-Hua Zhang, Kuo-Chih Chou. Reaction Behavior of SiC with CaO–SiO₂–Al₂O₃ Slag. *ISIJ International*, vol. 61, no. 3, 2021, pp.745-752. doi: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-605>.

17. Yongchun Guo, Fengman Shen, Haiyan Zheng et. al. Activity of MgO in CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃. Melts for Blast Furnace Slag at 1873 K. *ISIJ International*, vol. 61, no.11, 2021, pp. 2724–2730. doi: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2021-224>.

THE EFFECT OF THE COMPOSITION OF DESULFURIZATION SLAG FROM CAST IRON ON ADHESION TO REFRACTORY MATERIALS

Abstract

The influence of changes in the chemical composition of slag formed during cast iron desulfurization by blowing a mixture of lime and magnesium on the adhesion conditions to the refractories of the cast iron ladle was investigated. A statistically adequate linear regression model of refractory wetting by CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃ slag was constructed. It was shown that the wetting of Al₂O₃- and SiC-based refractories by slag has a significantly nonlinear nature and is accompanied by a complex of interphase reactions. According to the results of the analysis of isolines in the MgO–Al₂O₃ plane at a fixed CaO content in the slag, an increase in the content of MgO is accompanied by a decrease in the contact angle, while an increase in (Al₂O₃) content is accompanied by an increase in the contact angle and a deterioration in the wetting of the refractory surface by slag, which is due to the high thermodynamic stability of alumina and the effect on the reactivity of slag to Al₂O₃–SiC refractories. A thermodynamic interpretation of the stability of ladle slag oxides and possible reactions in the temperature range of cast iron treatment is presented. Calculations were performed to optimize the composition of ladle slag for cast iron desulfurization in order to reduce the intensity of corrosion on the working layer of refractories in the cast iron ladle. The rational composition of slag for the conditions of the UDC of Kamet-Stal PJSC was determined: 42–46 % (CaO), 5–8 % (MgO), 6–9 % (Al₂O₃). The use of a three-layer lining for 230-ton iron-pouring ladles at Kamet-Steel PJSC is proposed: a working layer (8–20 mm thick) made of refractories containing 78–80 % MgO, 10–12 % Al₂O₃ and 5–7 % MgAl₂O₄; a middle layer (10–30 mm thick) of refractories containing 65 % Al₂O₃, 15–20 % SiC, 5–7 % C, and up to 3 % MgAl₂O₄; an inner layer of refractories containing 70 % Al₂O₃ and 8–10 % SiC.

References

- [1] Siharov, Ye., Chernyatevich, A., Chubin, K., Zarandiya, S. (2011). Desulfurization of hot metal by the injection of disperse magnesium through a submerged rotating tuyere. *Steel in Translation*, 41(6), 487–497.
- [2] Siharov, Ye., Yeskov, D., Kriachko, H., Matina, I. (2024). Study of the erosion of ladle refractories when gas is injected deep into the bath through a rotating lance. *Bulletin of PDTU (technical sciences)*, 49(1), 208–218. doi: <https://doi.org/10.31498/2225-6733.49.1.2024.321268>. [in Ukrainian].
- [3] Okhotsky, V., Zrazhevsky, A. (2014). Patterns of wear in ladle linings. Research results. *Metallurgical and mining industry*, 3, 24–28. [in Russian].
- [4] Yeskov, D., Siharov, Ye. (2024). Parameters of reagent injection and clogging of T-shaped tuyere tips. *Collection of scientific works of DDTU (technical sciences)*. 1(44), 16–26. doi: <https://doi.org/10.31319/2519-2884.44.2024.2>. [in Ukrainian].
- [5] Siharov, Ye., Yeskov, D., Kriachko, H., Matina, I. (2024). Sulfide capacity and properties of modified ladle slags. *Collection of scientific works of DDTU (technical sciences)*. To the 95th anniversary of the Department of Metallurgy of DDTU. 76–88. doi: <https://doi.org/10.31319/2519-2884.tm.2024.7>. [in Ukrainian].
- [6] Molchanov L., Lantukh O., Synehin Y. (2019). Physical Modeling of Erosion Destruction of Teeming Ladle Lining in the Process of Its Exploitation. *Bulletin of Vinnitsa Polytechnic Institute*, 1, 65–71. doi: <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2019-142-1-65-71>. [in Ukrainian].
- [7] Krasnikov K., Lyzhov M., Fatykhova T. (2023). Computer Analysis of Influence of Melt Blowing Modes on Ladle Lining Mechanical Erosion. *Mathematical modeling*, 1(48), 132–137. doi: [https://doi.org/10.31319/2519-8106.1\(48\)2023.280789](https://doi.org/10.31319/2519-8106.1(48)2023.280789). [in Ukrainian].

- [8] Sarina Bao, Kai Tang, Anne Kvithyld. (2012). Wetting of Pure Aluminium on Graphite, SiC and Al₂O₃ in Aluminium Filtration. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(8), 1930-1938. doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61410-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61410-6).
- [9] Kenneth C. (1993). The Influence of Structure on the Physico-chemical Properties of Slag. *ISIJ International*, 33(1), 148-155. doi: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.33.148>.
- [10] Режим доступу: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/dupre-equation>.
- [11] Washburn E. (1921). The Dynamics of Capillary Flow. *Physical Review*, 17(3), 273-283. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.17.273>.
- [12] Bennett, J., Smith, J. (2001). Fundamentals of Refractory Technology. *The American Ceramic Society, USA*, 135-154.
- [13] Lee W., Zhang S. (1999). Melt Corrosion of Oxide and Oxide-Carbon Refractories. *International Materials Reviews*, 44(3), 77-104. doi: <https://doi.org/10.1179/0950666099101528234>.
- [14] Koshevnik, A., Kusanov, M., Lubman, N. (1953). Measurement of surface tension based on the dimensions of a lying drop. *Journal of Physical Chemistry*, XXVII, 12, 1887-1890. [in Russian].
- [15] De Gennes, P.-G., Brochard-Wyart, F., Quéré, D. (2004). Capillarity and Wetting Phenomena- Drops, Bubbles, Pearls, Waves. *Springer-Verlag, New York*, doi: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-21656-0>.
- [16] Yong Hou, Guo-Hua Zhang, Kuo-Chih Chou. (2021). Reaction Behavior of SiC with CaO–SiO₂–Al₂O₃ Slag. *ISIJ International*, 61(3), 745-752. doi: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-605>.
- [17] Yongchun Guo, Fengman Shen, Haiyan Zheng et. al. (2021). Activity of MgO in CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃ Melts for Blast Furnace Slag at 1873 K. *ISIJ International*, 61(11), 2724-2730. doi: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2021-224>.

Надійшла до редколегії 05.01.2026

Прийнята після рецензування 22.01.2026

Опублікована 26.03.2026