

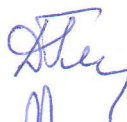
Харківський національний автомобільно-дорожній університет
Механічний факультет
Кафедра технології металів і матеріалознавства ім. О. М. Петриченко

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

магістра

ВПЛИВ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ШЛАКУ НА
РУЙНУВАННЯ ВОГНЕТРИВКОГО MgO-C МАТЕРІАЛУ ДЛЯ
СТАЛЕРОЗЛИВНОГО КОВША

Завідувачка кафедри, д-р техн. наук, проф.



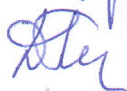
Діана ГЛУШКОВА

Нормоконтролер, канд. техн. наук, доц.



Юрій ДУДУКАЛОВ

Керівник, д-р техн. наук, проф.



Діана ГЛУШКОВА

Студент гр. МС-65-23



Денис ТКАЧЕНКО

Харків – 2024

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ
УНІВЕРСИТЕТ

Факультет механічний

Кафедра технології металів і матеріалознавства ім. О.М. Петриченко

Освітній рівень другого (магістерського)

Спеціальність 132 Матеріалознавство

Освітня програма «Матеріалознавство»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувачка кафедри

 Діана ГЛУШКОВА

«11» жовтня 2024 року

З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ

Ткаченку Денису Миколайовичу

1. Тема роботи: «Вплив термодинамічних властивостей шлаку на руйнування вогнетривкого MgO-C матеріалу для сталерозливного ковша»

Керівник роботи Глушкова Діана Борисівна, доктор техн. наук, професор.

Затверджені рішенням Вченої ради механічного факультету 10 жовтня 2024 року протокол № 136.

2. Строк подання студентом роботи 02.12.2024 р.

3. Вхідні дані до роботи: звіт по переддипломній практиці, робочі креслення деталей.

4. Перелік питань, які потрібно розробити: 1 Аналіз процесів вторинної металургії. 2 Матеріали і методики дослідження. 3 Науково-дослідна частина 4 Охорона праці і безпека в надзвичайних ситуаціях. Висновки.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень): Ілюстративний матеріал до кваліфікаційної роботи магістра (15 слайдів).

6. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання 11 жовтня 2024 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

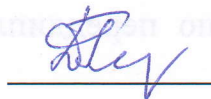
№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Аналіз процесів вторинної металургії	20.10.2024	
2	Матеріали і методики дослідження	30.10.2024	
3	Науково-дослідницька частина	10.11.2024	
4	Охорона праці і безпека в надзвичайних ситуаціях	20.11.2024	
5	Формування висновків по роботі. Оформлення кваліфікаційної роботи	25.11.2024	
6	Підготовка презентації і доповіді	1.12.2024	

Студент



Денис ТКАЧЕНКО

Керівник роботи



Діана ГЛУШКОВА

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота: 88 с., 38 рис., 9 табл., 53 джерела, 1 додаток.

ШЛАК, MgO-C МАТЕРІАЛ, В'ЯЗКІСТЬ, ЗНОС, СТАЛЕРОЗЛИВОЧНИЙ КОВШ, СТРУКТУРА, ОКИСЛЕННЯ, КОРОЗІЯ, МЕТОДИКА МВР, ОПТИЧНА МІКРОСКОПІЯ, SEM МІКРОСКОПІЯ.

Об'єкт дослідження – рафінуючі шлаки з вмістом SiO_2 від 1 до 20% і вогнетривкі матеріали MgO-C ковша з 5 та 13% вуглецю.

Предмет дослідження – механізми зношування та взаємодії між вогнетривким матеріалом MgO-C та ковшовими шлаками.

Мета роботи – оцінити вплив термодинамічних властивостей шлаку на руйнування вогнетривкого MgO-C матеріалу для сталерозливного ковша.

Методи дослідження: реометрія, методика МВР, метод занурення вогнетривів у розплавлений шлак, оптична та SEM мікроскопія.

В кваліфікаційній роботі проведена оцінка впливу рафінуючих шлаків з відношенням $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 1$ на проби індустріальної, захисної футеровки MgO-C для кладки сталерозливочних ковшів. Дослідження проведені з використанням сучасних методів: спектрального аналізу для оцінки хімічного складу шлаків; визначення в'язкості шлаків за допомогою реометра MCR 301 (Anton Paar GmbH, Graz, Austria), визначення параметрів поверхневого натягу і густини шлаків методом МВР (Maximum Bubble Pressure), проведена кількісна оцінка корозійних пошкоджень шлаком вогнетривких матеріалів за допомогою оптичного стерео-мікроскопа M3Z (Wild Heerbrugg, Heerbrugg, швейцарія) та SEM мікроскопу LEO-32 (LEO Electron Microscopy Ltd, Cambridge, England).

Використання математичних моделей та програми FactSage 7.2 дозволило отримати симуляції, які порівнювалися з експериментальними даними. Отримані залежності допомагають досягти більш об'єктивної оцінки результатів, в передбаченні поведінки корозійного зносу захисної MgO-C футеровки сталерозливного ковша.

ЗМІСТ

Вступ.....	6
1 Аналіз процесів вторинної металургії.....	8
1.1 Ковшові шлаки.....	8
1.2 MgO-C вогнетривкі матеріали.....	10
1.3 Знос вогнетривкого MgO-C матеріалу	12
1.4 Неметалічні включення.....	20
1.5 Теплофізичні властивості шлаків.....	21
2 Матеріали та методики дослідження.....	27
2.1 Вибір матеріалів.....	27
2.2 Дослідження в'язкості шлаків.....	29
2.3 Дослідження поверхневого натягу та щільності шлаків за МВР.....	31
2.4 Корозійний тест.....	34
2.5 Мікроскопія.....	35
3 Науково-дослідна частина.....	38
3.1 Термодинамічні симуляції.....	38
3.2 Термофізичні властивості шлаків.....	44
3.3 Результати аналізу проб MgO-C.....	49
4 Охорона праці і безпека в надзвичайних ситуаціях.....	60
4.1 Характеристика факторів та розробка інженерних рішень для обмеження їх впливу.....	61
4.2 Вплив виробничого пилу.....	62
4.3 Мікроклімат робочої зони.....	62
4.4 Вплив шуму.....	63
4.5 Електробезпека.....	63
4.6 Захист від неіонізуючого випромінення.....	64

4.7 Оцінка умов праці по показникам небезпеки та шкідливості.....	67
4.8 Протипожежна безпека лабораторії.....	67
4.9 Безпека в надзвичайних ситуаціях.....	69
Висновки.....	74
Перелік посилань.....	79
Додаток А. Ілюстративний матеріал до кваліфікаційної роботи магістра...	85

ВСТУП

Світове споживання вогнетривких матеріалів (ВМ) нерозривно пов'язане із світовим виробництвом сталі. Основним покупцем вогнетривкої продукції є металургійна промисловість з 50 – 80%. Нинішнє споживання становить близько 10 кг вогнетривкого матеріалу на тонну виробленої сталі [1]. У металургії всі ковші для нагрівання, плавлення, транспортування і розливання розплавленого металу футерують вогнетривкими матеріалами. Вони мають високу температуру плавлення та добрі теплоізоляційні властивості. Їх хімічна структура складається зі стабільних речовин, таких як магnezія, оксид алюмінію та діоксид кремнію, але деякі з яких реагують зі шлаком або флюсом.

Завдяки хорошій стійкості до основного шлаку, міцності при високій температурі та стійкості до стирання та корозії, магnezити є одним із найбільш широко використовуваних основних вогнетривких матеріалів у металургійній промисловості. У зв'язку з вуглецевим сполучною речовиною змачуваність шлаком значно знижується, а його теплопровідність підвищується, завдяки чому підвищується стійкість до теплового удару. Незважаючи на високу вогнестійкість, матеріали MgO-C не стійкі до корозії при високих температурах. Знос залежить від хімічного складу шлаку і його теплофізичних властивостей.

Прискорена корозія вогнетривкого матеріалу призводить не тільки до підвищення собівартості виробництва сталі, але й до зниження її якості. Швидке руйнування вогнетривкої кладки ковша є одним із головних джерел неметалевих включень у сталі. Зменшення зносу вогнетривкої кладки ковша призводить до зменшення вартості сталі та підвищення її чистоти.

У цій дипломній роботі досліджується також вплив SiO_2 на теплофізичні властивості ковшових шлаків та на корозію MgO-C матеріалів. SiO_2 є структуроутворюючим елементом, що відбивається на термофізичних властивостях шлаків. Таким чином зі збільшенням діоксиду силіція в'язкість

та поверхневий натяг шлаку повинен неухильно зростати, що має негативно вплинути на корозію вогнетривкого матеріалу.

1 АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ ВТОРИННОЇ МЕТАЛУРГІЇ

1.1 Ковшові шлаки

Під час зливу конвертера у ковші утворюється ковшовий шлак. Він має велике значення для ступеня чистоти і подальшої вторинної металургійної обробки розплаву. Ковшовий шлак складається із конверторного шлаку, в який додають шлак утворювачі при зливанні. Такі як вапно, боксит, доломіт, продукти розкислення та десульфурації, розчинений вогнетривкий матеріал ковша та відпрацьований ковшовий шлак [2]. Хімічний склад і основність ковшового шлаку визначається типом сталі, що виробляється. Однією найпоширеніших шлакових систем для вторинної металургії є оксидна система $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$.

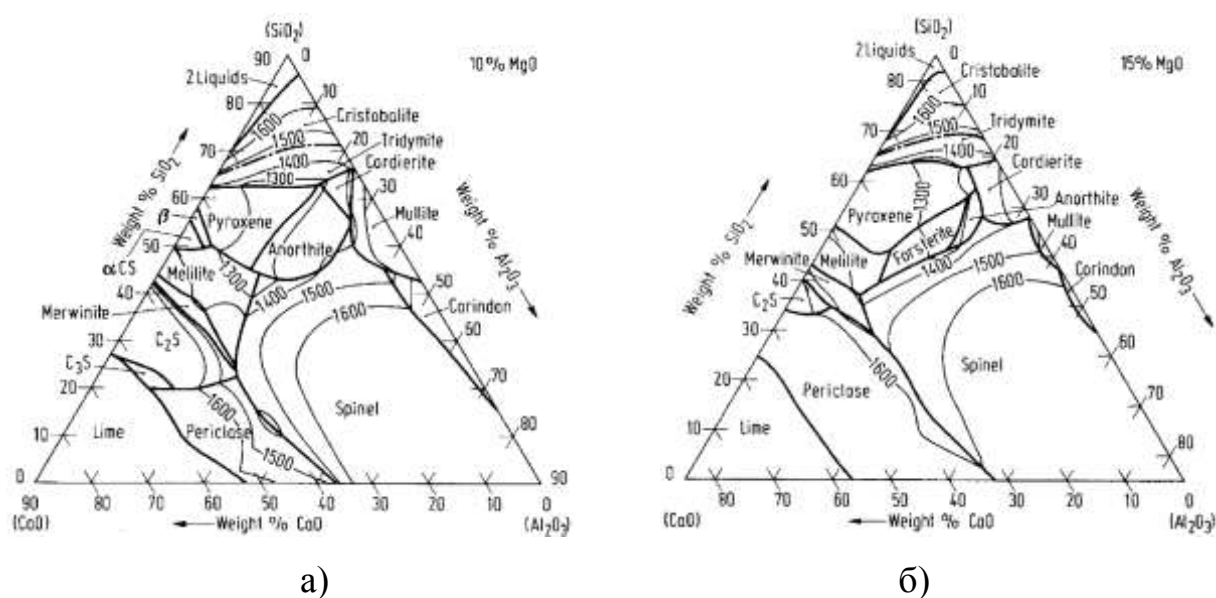
Для розкислених алюмінієм розплавів використовують переважно бідні FeO вапняні алюмінатні шлаки з певною кількістю SiO_2 . Силікатний шлак в основному використовується для рейкових сталей [3], ІF сталей [4], високоміцних ІF сталей [5], конструкційних сталей [6], трансформаторних та електротехнічних сталей [7]. Перед вторинною металургійною обробкою конвертерному шлаку має передувати дефосфорація, щоб зменшити велику кількість оксиду фосфору. Якщо одночасно є велика кількість шлаку, фосфор відновлюється з нього назад у сталевий розплав.

Металургійними вимогами до ковшового шлаку є глибока десульфуризація, підвищення ступеня чистоти, розкислення сталі та такі процедурні завдання, як зниження температурних втрат розплаву та уникнення повторного окислення [3 – 8].

Велике значення для чистоти розплаву має ковшовий шлак завдяки меншій активності кисню. Якщо киснева активність шлаку вища за активність кисню сталі, сталь буде повторно окислюватися. При цьому елемент найбільш нестійкої шлакової фази реагує з розчиненим у сталі киснем. Це відбувається зі шлаками з високим вмістом MnO та FeO [9]. При насиченні шлаку

оксидними компонентами шлак втрачає здатність поглинати подальші неметалічні включення. У цій ситуації оксиди повертаються в сталь на межі сталь–шлак. Якщо межфазний натяг між сталлю і включеннями вищий, ніж між шлаком і включеннями, включення переходять у шлак.

Основним десульфуруючим агентом для ковшової металургії є CaO. Для успішної десульфурації сталь і шлак попередньо розкислюють. Кольорові метали Si та Al є одними з найважливіших розкислювачів у технології сталі через їх високу спорідненість до кисню. MgO в ковшовому шлаку надходить із залишку конверторного шлаку та з вогнетривкої футеровки та змінює теплофізичні властивості шлаку.



а) – 10 % вмісту MgO; б) – 15 % вмісту MgO

Рисунок 1.1 – Фазова діаграма CaO-Al₂O₃-SiO₂ для вмісту MgO [10]

На рис. 1.1 наочно показано, як збільшення вмісту MgO в шлаку розширює зони периклазу та шпінелі. Це призводить до підвищення температури плавлення шлаку, внаслідок чого шлак при робочих температурах стає неоднорідним.

1.2 MgO-C вогнетривкі матеріали

Вогнетривка футеровка є ізоляційним шаром між сталевим каркасом ковша і розплавленої сталлю. Він повинен витримувати високі температури, а також механічні та хімічні навантаження розплавленого металу, що постійно рухається, протягом максимально можливої тривалості партії. Часте використання MgO-C матеріалів як захисної футеровки для сталерозливних ковшів пояснюється їх високою термостійкістю (стійкістю до тиску і повзучості). Завдяки своїй основності стійкість матеріалу MgO-C до вапняного ковшового шлаку дуже висока. Оксид магнію (MgO) збільшує в'язкість шлаку, поглинаючи іони заліза з металеві ванни на межі розділу шлако-вогнетривкового матеріалу. Додавання вуглецю до матриці MgO необхідно для зниження змочуванності розплаву. Це призводить до зменшення проникнення шлаку в матеріал футеровки і, таким чином, до ослаблення корозійної дії. Чистий вуглець не можна використовувати у виробництві сталі, оскільки при підвищенні температури він реагує з киснем і утворює газ CO. Вуглець починає окислюватися вже під час розігріву ковша. Високо-вуглецеві футеровки у свою чергу викликають ітцементацию розплаву, що виключає виробництво сталей ULS, IF, трансформаторних або динамо-сталей.

У зоні контакту шлако-вогнетривкового матеріалу корозійний вплив на футеровку сильніше, що змушує використовувати вогнетривкий матеріал з високим вмістом вуглецю у верхніх шарах ковша. Крім того, до облицювання можуть бути додані різні антиоксиданти для підвищення корозійної стійкості та механічної міцності MgO-C.

Оскільки вуглець не спікається, а сублімується при 3500 °C, вуглець необхідний для виробництва каменів MgO-C. Це утворюється в результаті піролізу речовини-носія. Синтетичні смоли і пек використовуються як носії вуглецю в промисловості. Це пов'язано з високим рівнем залишкового вуглецю. Навколо зерен магнію та пластівців графіту утворюється вуглецева матриця зі зниженим вигорянням. Для утворення однорідної вогнетривкої

матриці вирішальну роль відіграє повне змочування фракцій зерен сполучною речовиною, завдяки чому може утворитися максимальна кількість менісків. Останнім етапом виробництва вогнетривких матеріалів є термічна обробка при 300 °С у випадку пеку і 180 °С у випадку синтетичних смол. Після цього продукти з MgO-C готові до використання. Схематичний приклад вогнетривкої системи MgO-C показаний на рис. 1.2.

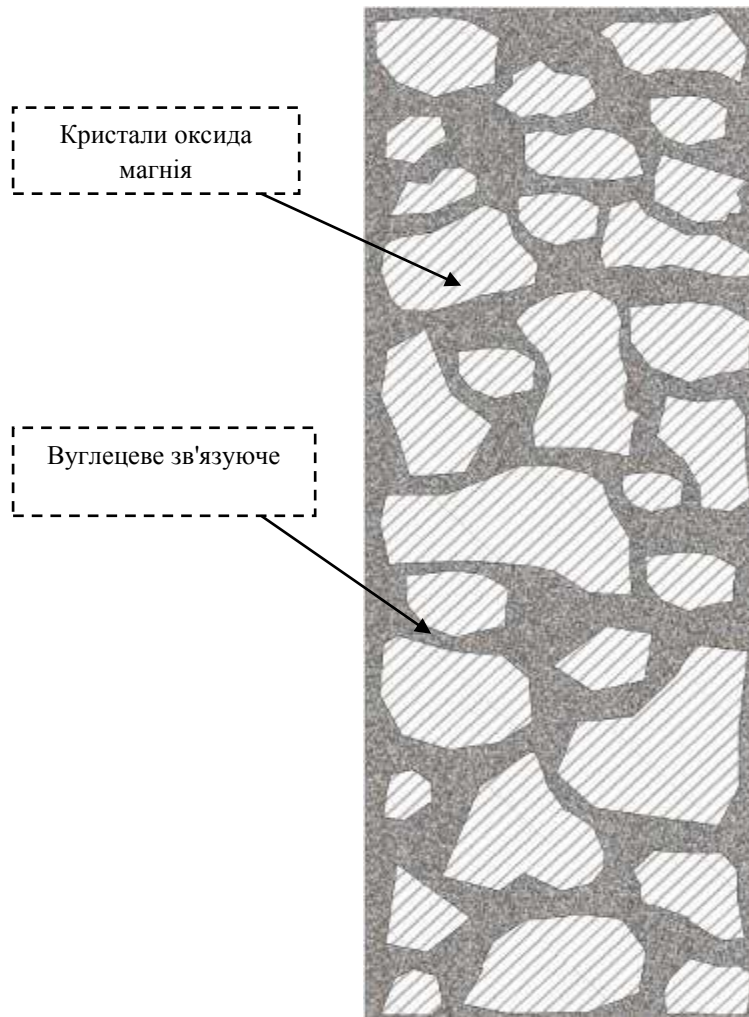


Рисунок 1.2 – Вогнетривка MgO-C систем

Переваги додавання вуглецю до матриці MgO включають:

- погіршення змочування шлаками: зменшення інфільтрації шлаку в матрицю MgO-C.
- зменшення поглинання магnezією оксидів заліза: затвердіння вогнетривкого матеріалу.

1.3 Знос вогнетривкого MgO-C матеріалу

Різні агрегати первинної та вторинної металургії мають різні витрати та споживання вогнетривкого матеріалу [11]:

- 20% доменні печі;
- 10% торпедні ковш;
- 15% конвертера;
- 25% сталерозливні ковші;
- 10% RH система;
- 20% системи безперервного лиття;

З цієї розбивки видно, що найбільша витрата вогнетривкого матеріалу відбувається у вторинній металургії. Такий великий знос матеріалу футеровки призводить не тільки до високих виробничих витрат на тонну сирової сталі, але й до значної кількості неметалевих включень у сталі та погіршення ступеня чистоти. Внаслідок чого механічні властивості виробленої сталі. Продовжуючи термін служби захисної футеровки в ковшовій металургії, можна знизити витрати на виробництво сталі та підвищити якість виробленої продукції. Цього можна досягти за допомогою сучасних вогнетривких виробів із спеціальними властивостями.

Основними причинами втрати міцності і руйнування захисного покриття ковша є:

- термошок;
- механічний знос, ерозія;
- хімічний знос.

Термошок виникає, коли градієнт температур в захисній кладці швидко змінюється. Швидке нагрівання або охолодження захисної кладки призводить до утворення тріщин у вогнетривкому матеріалі. Найбільша різниця температур виникає при виливанні сталевого розплаву. Ковш зазвичай попередньо розігрівають до 1200 °C після ремонту або при сильному охолодженні, температура зливу знаходиться в діапазоні від 1600°C – 1800°C.

Хімічний знос захисної кладки викликається контактом з агресивним розплавленим шлаком і розплавленою сталлю. Агресивність шлаку визначається його хімічним складом, особливо вмістом FeO.

Взаємодія розплавленого шлаку із захисною футеровкою можна охарактеризувати як гетерогенну реакцію з новоутвореною поверхнею [12]. Взагалі взаємодію захисної футеровки зі шлаком можна описати за допомогою підпроцесів:

- вихідні компоненти транспортуються на межу розділу вогнетривкий матеріал-шлак шляхом дифузії;
- молекули шлаку адсорбуються на межі розділу вогнетривкий матеріал – шлак;
- транспортування маси в вогнетривкий матеріал;
- хімічна реакція між вогнетривким матеріалом і шлаком;
- десорбція продуктів реакції з межі розділу вогнетрив-шлак.

Швидкість реакції на межі розділу вогнетривкий матеріал -шлак можна визначити через проходження фаз і дифузії. Швидкість реакції в вогнетривкому матеріалі обмежується швидкістю внутрішнього масопереносу, яка залежить від пористості вогнетривкого матеріалу (рис. 1.3).

Корозія вогнетривів Оксид-С відбувається за такою загальною схемою, і деякі з цих процесів можуть відбуватися одночасно [1]:

- утворення знеугленого шару внаслідок окислення графіту киснем з атмосфери і контакту SiO_2 та FeO із шлаку;
- уроникнення шлаку в знеуглений шар і ерозія оксидного зерна через шлак. Це сприяє розм'якшенню внутрішньозернового силікатного зв'язку при високій температурі та реакції розчиненні зерна оксиду у розплаві;
- відновлення зерна оксиду карботермічною реакцією при 1600°C (в системах MgO це називається реакцією MgO-C).

Продуктом цієї реакції є Mg-газ, що може далі окислюватися і формувати новий MgO шар.

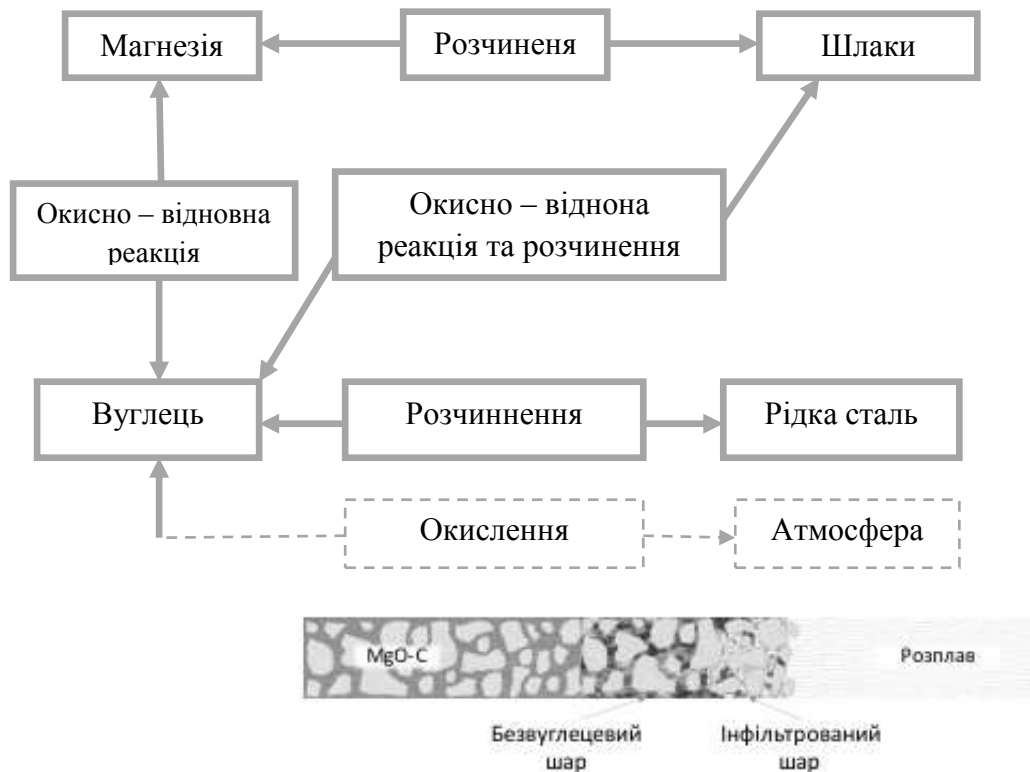


Рисунок 1.3 – Схематичне зображення реакцій на межі MgO-C-Розплав

1.3.1 Окислення вуглецю

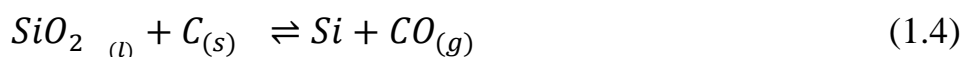
Футеровка MgO-C починає зношуватися вже у момент розігрівання ковша. При температурах вище 350°C вуглець у вогнетривкому матеріалі починає окислюватися після реакцій (1.1) і (1.2) через контакт з атмосферою (рис. 1.3). Рівноважна реакція Будуара протікає інтенсивніше від температури 700°C з утворенням вуглекислого газу (1.1). При температурах вище 700 °C монооксид вуглецю (1.2) стає основним продуктом окислення вуглецю. При низьких температурах кількість вуглецю у зразках практично не впливає на швидкість окислення. При високих температурах реакція окислення прискорюється із збільшенням вмісту вуглецю. Чим більше вуглецю у ВМ і чим вище температура, тим більше ВМ втрачає вуглецю і, отже свою масу [14]. Захисна кладка ковша розігрівається приблизно до 1200°C. При цій температурі ковш готовий до прийому партії розплавленої сталі.



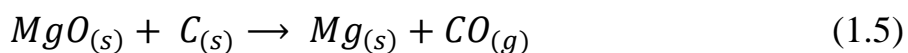
Окислення вуглецю утворює зневууглений шар MgO (рис. 1.3). При контакті зі шлаком або розплавом цей зневууглений шар MgO може розчинитися. Щоб уникнути зневууглецювання цегли MgO-C, до вогнетривкої композиції додають різні антиоксиданти, такі як Al, Si, Fe₂O₃.

Коли шлак вступає в контакт із захисною оболонкою MgO-C, можуть відбуватися окислювально-відновні реакції та розчинення сировини MgO. На малюнку 3 схематично показано, що вогнетривкий матеріал MgO розчиняється розплавленим шлаком. При контакті шлаку з вуглецем у VM можуть відбуватися окисно-відновні реакції з газоутворенням за реакціями (1.3) і (1.4) [13].

У сталерозливному ковші обробляють добре зневууглену сталь, яку можна знову цементувати через контакт з вогнетривким матеріалом з високим вмістом вуглецю.



Згідно з діаграмою Річардсона-Еллінгема, окисно-відновна реакція (5) може відбуватися в MgO-C при температурі 1830°C. Ця карботермічна реакція зношує вогнестійкість покриття з MgO-C. Реакція (1.5) сильно залежить від тиску. При падінні тиску ця реакція відбувається також при більш низьких температурах [14-17].



Газовий магній може відновлювати інші оксиди, такі як SiO_2 , FeO , MnO , і навіть окислювати їх до MgO і утворювати захисний шар на матеріалі ВМ.

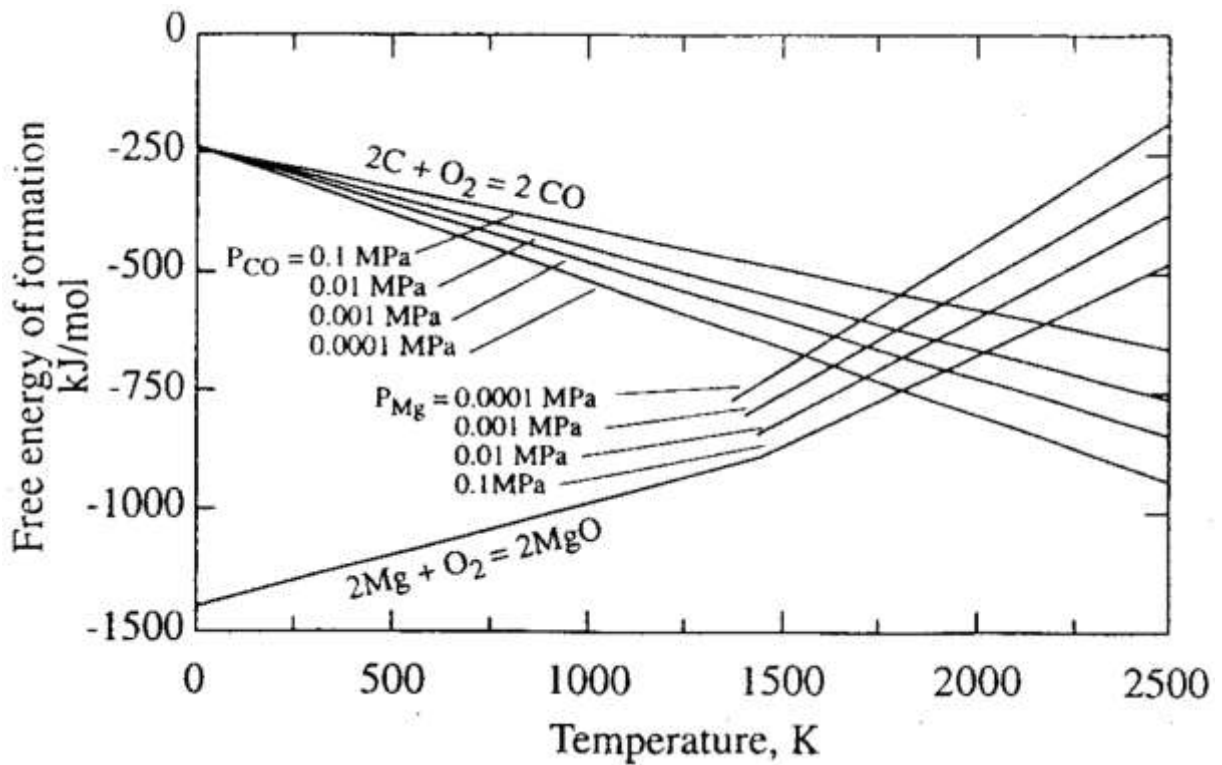


Рисунок 1.4 – Температурно-залежна рівновага оксиду вуглецю та магнію [17]

На рис. 1.4 показано вільну енергію для утворення MgO та CO як функцію температури та парціального тиску. Найбільша зміна підйому лінії утворення MgO відбувається при температурі кипіння металевого магнію.

1.3.2 Інфільтрація шлаку у вогнетривкий матеріал

Після розігріву захисної футеровки до необхідної технологічної температури розплавлену сталь розливають у ковш. При прямому контакті між шлаком і вогнетривким матеріалом шлак може просочуватися в попередньо знеуглений шар. У інфільтрованому шарі шлак може реагувати з ВМ і повільно розчиняти матрицю MgO . Ступінь інфільтрації розплаву в вогнетривкому матеріалі можна зменшити або за рахунок досягання надзвичайно низької пористості вогнетривких матеріалів, або за допомогою

напруги на межі розділу між шлаком і вогнетривким матеріалом [18 – 20]. Математичну основу можна знайти в інтегральній формі закону Пуазейля [21] в рівнянні (1.6).

$$l^2 = \left[\frac{r \gamma \cos \theta}{2\eta} \right] \quad , \quad (1.6)$$

де l - глибина інфільтрації cm^2 ; r - радіус відкритих пор вогнетривкого матеріалу [cm]; γ - міжфазний натяг $\left[\frac{N}{cm^2} \right]$; θ - кут контакту між розплавом і вогнетривким матеріалом; η - в'язкість шлаку [$Pa \cdot s$].

Рівняння (1.6) показує, що інфільтраційний шар зменшується зі зменшенням міжфазного натягу γ , збільшенням в'язкості η і кута контакту $\theta > 90^\circ$.

Надзвичайно низька пористість вогнетривкого матеріалу може зменшити глибину інфільтрації, зменшуючи параметр r на певний час. Використання електродного потенціалу на поверхні розділу шлак-ВМ може зменшити глибину інфільтрації шляхом зміни γ і θ протягом певного періоду часу. Крім того, зсув у напрямку катіона до катода також може призвести до збільшення в'язкості шлаку (η), що оточує катод. Всі ці процеси дозволяють зменшити глибину інфільтрації (l) шлаку в вогнетривкі вогнетриви. Нові дослідження продуктів MgO показали, що на поверхні MgO також може утворюватися шар шпінелі ($MgO \cdot Al_2O_3$), що значно уповільнює подальше розчинення MgO [19, 22-24].

1.3.3 Хімічний знос

Хімічна корозія MgO-C вогнетривів починається з обезвуглецювання і закінчується розчиненням шлаком зерен MgO. Розчинення MgO на межі розділу ВМ/шлак визначається хімічною реакцією на межі розділу та транспортуванням реагуючих речовин через розплав. У разі прямого однорідного розчинення атоми тугоплавкого матеріалу переходять

безпосередньо в рідкий розплав. Пряму роздільну здатність можна описати дифузією продуктів реакції та швидкістю хімічної реакції на межі розділу відповідно до рівняння (1.7) [13].

$$J = K \left(\frac{A_c}{A_0} \right) C_m \quad (1.7)$$

J – ступінь розчинення [$g \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$]; K - константа швидкості реакції;
 A_c – дійсна площа ВМ [cm^2]; A_0 - теоретична площа ВМ [cm^2];
 C_m – концентрація реагенту в розплаві [$g \text{ cm}^{-3}$].

Нерівності поверхні через шорсткість і пори мають значний вплив за рахунок збільшення співвідношення $\frac{A_c}{A_0}$ відповідно до рівняння (1.7). Для того, щоб відбулося безпосереднє розчинення, атоми повинні бути віднесені від межі розділу зі швидкістю, пропорційною $t^{1/2}$. У разі, якщо швидкість видалення продуктів реакції дифузією менша за швидкість хімічної реакції, утворюється прикордонний шар, багатий розчиненими речовинами, гранична поверхня якого з вогнетривким матеріалом насичується продуктами реакції. Якщо один із продуктів реакції є твердою фазою, ступінь корозії основного вогнетривкого матеріалу (пасивна корозія) може бути уповільнена. Ця нова тверда фаза може діяти як захисний шар. Приклади пасивної корозії включають утворення щільного шару MgO в тугоплавкому MgO-C .

Процес розчинення потім контролюється дифузією реагентів до або від продуктів від межі розділу через зв'язаний шар. Якщо прикордонний шар призводить до утворення твердої прикордонної поверхні, це називають непрямим, неконгруентним або гетерогенним розчиненням [26]. Для цього ступінь корозії виражають у вигляді рівняння Нернста.

$$J = \frac{D(C_s - C_m)}{\delta} \quad (1.8)$$

D - коефіцієнт дифузії [$cm^2 s^{-1}$]; C_s - концентрація насичення вогнетривкого матеріалу у розплаві [$g cm^{-3}$]; C_m - концентрація реагенту в розплаві [cm^{-3}]; δ - ефективна товщина прикордонного шару [cm].

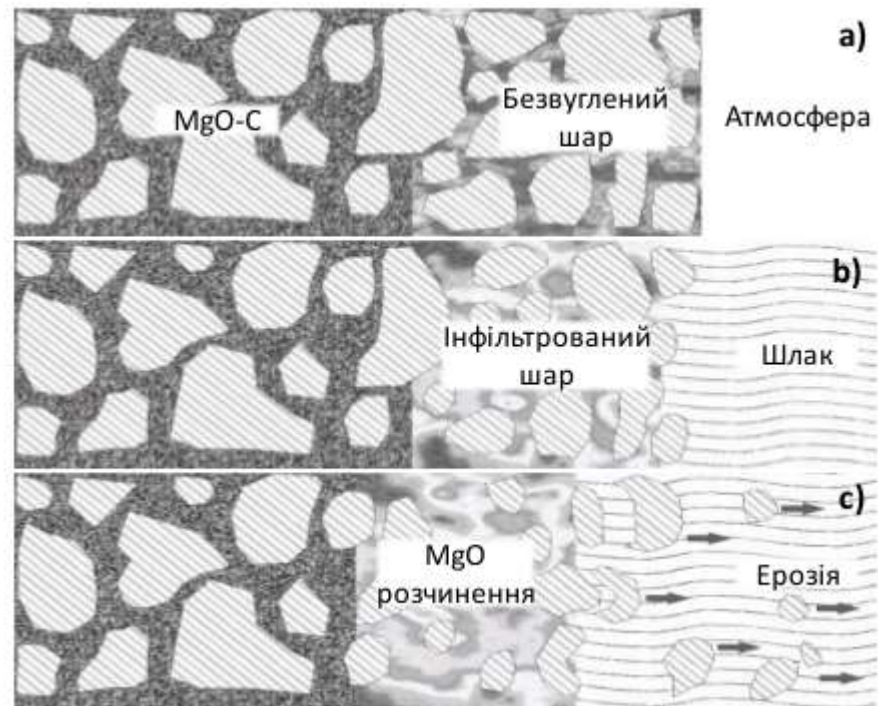
$$\delta = \left(\frac{C_s - C_m}{\frac{dc}{dx}} \right) \quad (1.9)$$

$\frac{dc}{dx}$ – градієнти концентрації на межі розділу.

Bates et. [27] досліджував розчинення монокристалічного MgO в шлаку $40\%CaO - 20\%Al_2O_3 - 40\%SiO_2$ при ~ 1400 °C. Спостерігали чотири різні тверді продукти реакції. На поверхні MgO виявлено двофазну композицію, в основі якої сполуки сумісності $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 - MgO / CaO \cdot MgO \cdot SiO_2 - MgO$. Крім того, існували кристали шпінелі $MgAl_2O_4$ з краями, що витягувалися у двофазну структуру. Шпінель на силікатній стороні має однорідний шар збагаченого $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ між зоною утворення шпінелі та силікату.

1.3.4 Механічний знос

Ерозія між вогнетривким матеріалом і шлаком залежить від тертя, яке визначається розплавом і газами. Механічний знос полягає в постійному стиранні захисної кладки ковша. На рис. 1.5,а показано, як атмосфера, при підвищенні температури, окислює вуглець утворюючи знеуглений шар у матриці MgO. У рис. 1.5,б шлак починає поступово розчиняти кристали MgO. Якщо положення між зернами MgO змінюється, шлак у в) вимиває продукти реакції з матриці MgO внаслідок ерозії. Цей процес відбувається безперервно і фронт інфільтрації заглиблюються у вогнетривкий матеріал.



а) – утворення безвуглецевого шару, б) – просочування шлаку у зневуглений шар, в) – ерозія

Рисунок 1.5 – Схема загального механізму корозії вогнетривкого матеріалу MgO-C

1.4 Неметалічні включення

Неметалічні включення викликані рядом фізико-хімічних процесів, що відбуваються в розплавленій та застигаючій сталі при її виготовленні. Велика кількість неметалевих включень зі сталі видаляється за допомогою флотації Стокса, бульбашкової флотації [27, 28], адгезії вогнетривкого матеріалу та поглинання шлаку. Неметалічні включення в сталі зазвичай негативно впливають на властивості сталі і їх вплив відрізняється їх кількістю, розміром і складом.

Неметалічні включення в сталі - це сторонні тіла, які впливають на однорідну структуру, що призводять до зниження механічних властивостей і зниження корозійної стійкості сталі. Під час деформації під час прокатки, кування та штампування неметалічні включення, особливо неправильної

форми з гострими кутами, викликають точки концентрації напружень і можуть призвести до утворення тріщин. Тріщини можуть бути причиною подальшого втомного руйнування сталі. Якщо неможливо уникнути неметалевих включень (НМВ) в сталі, їх необхідно модифікувати. НМВ можуть, наприклад, набувати округлої форми за допомогою інших оксидів, тим самим зменшуючи інтенсивність концентрації напружень.

Вогнетривкі матеріали на основі MgO, такі як типи MgO-C, MgO-CaO, MgO-Al₂O₃ і MgO-Cr₂O₃, часто використовуються як захисне покриття для ковшів. Це призводить до утворення в сталях MgO-вмісних включень. Включення, що містять MgO, часто шпінелі, зазвичай мають невеликі розміри, але мають високу температуру плавлення та твердість. Це може ще більше погіршити ступінь чистоти та властивості сталей [29]. У роботах [16 – 17] стверджується, що оксидні включення, що утворюються в сталі, в основному складаються з MgO, Al₂O₃ або шпінелі (MgO·Al₂O₃). У промислових масштабах встановлено, що зі збільшенням віку ковша кількість неметалевих включень у сталі має значний вплив на її якість [30].

1.5 Теплофізичні властивості шлаку

1.5.1 В'язкість

Під в'язкістю розуміють в'язкість рідин і газів. В'язкість рідини – це міра її спротиву до деформації при певній швидкості. Чим вище значення в'язкості, тим густіше рідина і навпаки, чим нижче в'язкість, тим рідина рідша. В'язкість можна розуміти як кількісне визначення внутрішніх сил тертя, які виникають між сусідніми шарами рідини, які перебувають у відносному русі. Наприклад, коли рідина проштовхується через трубу, вона буде текти швидше біля осі труби, ніж біля її стінок. У такому випадку експерименти показують, що для підтримки потоку через трубу необхідна деяка напруга (наприклад, різниця тиску між двома кінцями труби). Це

пояснюється тим, що для подолання тертя між шарами рідини, які перебувають у відносному русі, потрібна сила: її сила пропорційна в'язкості [31].

Рідина, яка не чине спротиву до напруги зсуву, відома як ідеальна або нев'язка рідина. Нульова в'язкість спостерігається лише при дуже низьких температурах у надтекучих рідинах. В іншому випадку другий закон термодинаміки вимагає, щоб всі рідини мали позитивну в'язкість. Такі рідини технічно називають в'язкими або текучими. Рідина з високою в'язкістю, наприклад смола, може виступати як тверда [32].

Схематичне зображення на рис. 1.6 показує зовнішній вигляд в'язкості. При протіканні неідеальної рідини розвивається міжмолекулярне тертя, яке характеризується значенням в'язкості. У газі, що тече, теорія зіткнення дає мікроскопічну картину причин. На рис. 1.6 між рухомою плитою і нерухомою підлогою тонкий шар рідини товщиною z . Щоб перемістити пластину (площа A) з постійною швидкістю v_0 паралельно землі, потрібна сила, рівняння (1.10).

$$\vec{F} = \eta \frac{Av_0}{z} \cdot \quad (1.10)$$

В'язкість рідин описується в'язкістю η . Це вимірюється в $N \frac{s}{m^2}$. У цьому рівнянні A і v_0 знаходяться в чисельнику, а товщина шару z_0 в знаменнику, оскільки йдеться не про тертя між рідиною та стінками, а про тертя між окремими шарами рідини.

Підсумовуючи: чим нижчий z_0 для даного v_0 , тим швидше окремі молекулярні шари ковзають один по одному. На рис. 1.6 показано в'язкість, коли між рухомою плитою та нерухомою підлогою формується лінійний профіль швидкості Його градієнт, прикладений для подолання сили внутрішнього тертя R^{\rightarrow} , визначає силу F^{\rightarrow} [33].

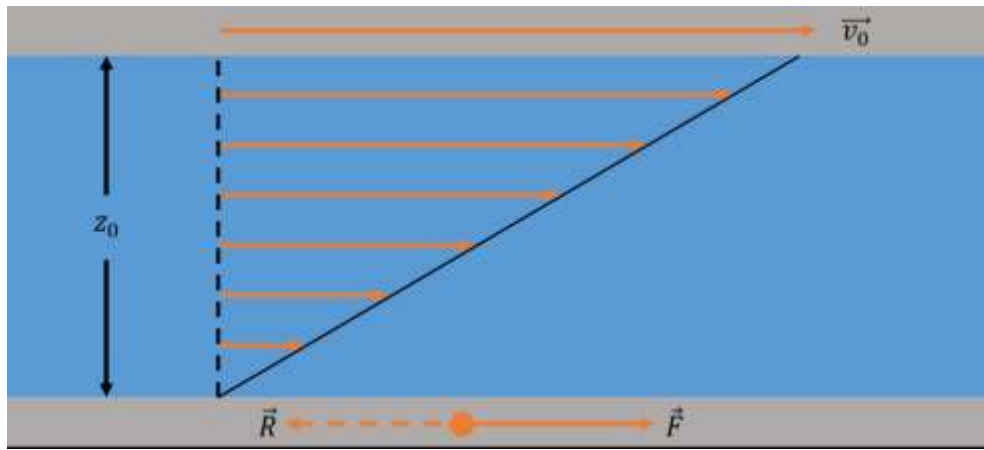


Рисунок 1.6 – Схематичне зображення в'язкості для неідеальної рідини

1.5.2 Поверхневий натяг

Під поверхневим натягом розуміють окремий випадок міжфазного натягу, в якому рідка фаза відмежована від газоподібної. У всіх інших випадках мова йде про міжфазний натяг. Поверхневий натяг позначається символом σ і визначається за допомогою одиниці сили на площу [34].

На рис. 1.7 ми розглянемо модель ідеальної рідини. Результуюча сила F^{\rightarrow}_R в рідині, яка діє на молекулу, дорівнює нулю (молекули можуть вільно рухатися). Однак це не стосується молекул на поверхні, які притягуються сусідніми молекулами всередині півкулі. Таким чином, виникає результуюча сила притягання F^{\rightarrow}_R не дорівнює нулю, яка вказує на внутрішню частину рідини.

Коли результуюча сила F^{\rightarrow}_R дорівнює нулю, це не дає молекулам піднятися на поверхню рідини та утримує їх у рідині. Молекула може досягти поверхні, лише якщо F^{\rightarrow}_R не дорівнює нулю, оскільки молекула на поверхні рідини має вищі витрати енергії, ніж молекула всередині рідини. Щоб збільшити поверхню рідини на площу ΔA , необхідно вивести молекули зсередини на поверхню. Для цього необхідно провести роботу з модифікації поверхні ΔW .

$$\varepsilon = \frac{\Delta W}{\Delta A}; \quad [\varepsilon] = \frac{J}{cm^2} = \frac{N}{cm} \quad (1.11)$$

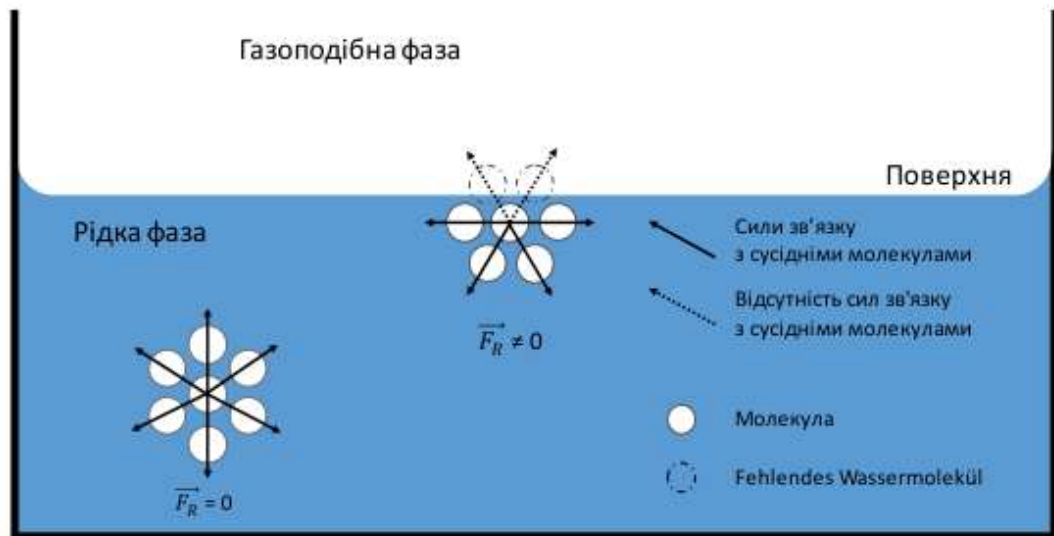


Рисунок 1.7 – Результуюча сила притягання інших молекул на молекулу всередині та на поверхні рідини

Часткове називають питомим поверхневим натягом. Величина ε залежить від сил зв'язку між молекулами рідини.

$$\Delta W = F * \Delta S = \varepsilon * 2 * L * \Delta S = \varepsilon * \Delta A \quad (1.12)$$

Необхідне напруження розтягу $\sigma = \frac{F}{2L}$ з $\sigma = \frac{F}{2L}$, що діє по дотичній до поверхні, називається поверхневим натягом.

$$\sigma = \varepsilon \quad (1.13)$$

Згідно з джерелом [22] описано, що поверхневий натяг σ і питома поверхнева енергія ε рівні між собою. Кожна система намагається скласти поверхневу енергію σ при заданому кордонному об'ємі V в енергетичному мінімумі [35].

1.5.3. Щільність.

Рідини – це текучі речовини, такі як вода і повітря. Середня відстань між молекулами в газовій фазі більша за розмір молекули і, окрім їх зіткнень, молекули мають лише незначний вплив одна на одну. На відміну від цього, молекули в рідкій або твердій фазі знаходяться близько одна до одної і впливають сильніше одна на одну. Їх сила знаходиться у порядку величини молекулярних сил зв'язку. У рідкій фазі молекули можуть вільно переміщатися, так що утворюються короткодіючі зв'язки, які постійно розриваються і утворюються. Це означає, що на відміну від твердої фази на поверхню не можуть діяти дотичні сили, а рідка фаза може змінювати свою форму за бажанням. Він досягає стабільного стану, коли поверхня перпендикулярна до сумарної сили, що діє на рідину.

У рідкій фазі міцність зв'язків залежить від типу молекул, які входять до цієї фази. Кінетична енергія молекул безпосередньо залежить від температури. Це визначає міцність зв'язку між молекулами. Рідина скріплюється цими зв'язками [36]. Середня в'язкість визначається як відношення маси тіла до його об'єму. Якщо масу речовини в елементі малого об'єму dV позначити dm , то в'язкість цієї речовини знаходиться в місці розташування елемента об'єму.

$$p = \frac{dm}{dv} \quad (1.14)$$

Величина щільності p вимірюється в кг / л або в г / мл. Коли середня в'язкість тіла більша за густину рідини, тіло занурюється в рідину. І навпаки, якщо його в'язкість менша за густину рідини, тіло спливає на поверхню рідини. Відношення в'язкості речовини до еталонної речовини, зазвичай води, називається числом її в'язкості або відносною в'язкістю. Питома вага матеріалів, занурених у воду, коливається від 1 (питома вага води) до приблизно 22,5 (питома вага найбільш щільного елемента, осмію).

З підвищенням температури більшість рідин і твердих тіл мало розширюються, а при підвищенні тиску також мало стискаються. Щільність твердих тіл і рідин можна вважати приблизно незалежною від температури і тиску, оскільки зміни об'єму відносно невеликі.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Вибір матеріалу

2.1.1 Ковшовий шлак

В якості досліджуваного ковшового шлаку обрано шлакову систему CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO. Хімічний склад наведено в таблиці 2.1. Для хімічного аналізу використовували рентгенівський флуоресцентний спектрометр Bruker AXS S8 Tiger (RFA) (Bruker AXS GmbH, Карлсруе, Німеччина). Температури плавлення (*T_{liq}*) були розраховані у програмі FactSage 7.2.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад шлаків (мас.%) та розрахункова температура ліквідусу (°C)

Шлаки	Хімічний склад						<i>T_{liq}</i>
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	
Si1	43.20	43.44	1.08	11.03	1.15	0.10	1661.05
Si10	36.46	39.64	10.69	12.59	0.56	0.06	1596.15
Si20	32.67	31.06	22.65	12.96	0.61	0.05	1675.85

Основною умовою складу шлаку було збереження типової для промисловості основності ковшового шлаку (CaO/Al₂O₃) на рівні 1 і варіювання вмісту SiO₂.

2.1.2 Вогнетривкі матеріали

В якості захисного облицювання стінки ковша обрано вогнетривкий матеріал MgO-C. В експериментах використовували три типи ВМ MgO-C. Перші магнезійно-вуглецеві цеглини з позначенням М1 містять 97,5% MgO і 13% залишкового вуглецю, які відведені для шлакової зони ковша.

Другий тип матеріалу MgO-C під назвою M2 і третій M3 були продуктами з 97,5% і 94,2% MgO, але із вмістом залишкового вуглецю 5%. Футеровки M2 і M3 призначені для зони контакту VM та розплавленої сталі (робоча зона). Крім різного хімічного складу, кладка третього типу відрізняється ще й способом виготовлення. Перший і другий типи — плавлена магнезія, а третій — спечена магнезія. Хімічний склад продуктів і пористість, наведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Хімічний склад [мас.%) та відкрита пористість [об. %) вогнетривких матеріалів

Матеріали	Хімічний склад					Відкрита пористість		
	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Залишковий вуглець	20 °C	Після 1000 °C
M1	97.5	0.6	1.2	0.6	0.1	13	4	6.5
M2	97.5	0.6	1.2	0.6	0.1	5	5	8
M3	94.2	1.8	2.0	1.8	0.2	5	7.5	10

Вогнетривкий матеріал розрізали на зразки 30 мм × 30 мм × 100 мм. Для фіксації зразків в експерименті в зразках висвердлили отвори глибиною 20 мм і діаметром близько 4 мм. У цих отворах за допомогою вогнетривкого цементу закріплювали корундові стрижні довжиною 400 мм і діаметром 4 міліметри. Після встановлення корундових стрижнів вогнетривкі зразки висушували на відкритому повітрі протягом доби. Після цього, перед експериментом, їх сушили в печі при 120°C протягом 24 годин для осушення.

2.2 Дослідження в'язкості шлаків

Основним принципом вимірювання в'язкості в реометрі є опускання тіла, що обертається, безпосередньо в розплав на заздалегідь розраховану глибину. Тіло завершує оберт навколо своєї осі, передаючи комп'ютеру дані про зміну в'язкості зі зміною температури. Для вимірювання в'язкості методом ротаційного Боба використовується реометр MCR 301 (Anton Paar GmbH, Грац, Австрія) [37 – 39]. Схема управління реометром включає в себе: комп'ютер, реометр, піч і генератор. Схема керування реометром показана на рис.2.1. У цій системі піч і генератор відіграють як опалювальну, так і охолоджуючу роль. Для цього процесу дуже важливо підтримувати точну і постійну швидкість охолодження розплаву. Весь контроль роботи реометра здійснюється комп'ютером. Таким чином, конкретні завдання для реометра можна задавати на комп'ютері за допомогою спеціальних програм. Крім вимірювальних приладів, реометр містить електропривод для підйому і опускання його верхньої частини, що дозволяє змінювати положення штока вгору або вниз. Так само як і електропривод для обертання вже існує безпосередньо в розплаві.

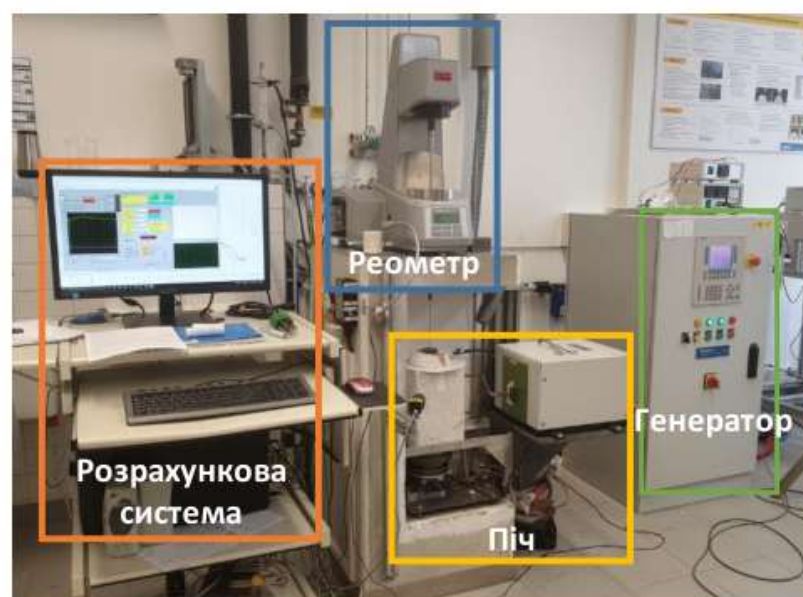


Рисунок 2.1 – Структура системи реометра

Також між реометром і піччю є стрижень для обертання тіл. Частина в реометрі виготовлена з нержавіючої сталі, частина в печі – з молібдену. Оскільки нижня частина тримає мішалку і працює при дуже високих температурах, вона повинна бути виготовлена з молібдену. Тіло для перемішування також називається бобом.

Реометр показаний на рис. 2.2. Після вимірювання в'язкість розраховується за рівнянням (2.1) [37]:

$$\eta = \frac{M}{8 * \pi^2 * H^b} * \left(\frac{1}{R_b^2} - \frac{1}{R_{mt}^2} \right) \quad , \quad (2.1)$$

де η – динамічна в'язкість; M – крутний момент; π - кількість обертів за хвилину; H_b – висота довгої сторони перемішувача; R_b – радіус тіла перемішувача; R_{mt} – радіус молібденового тигля.

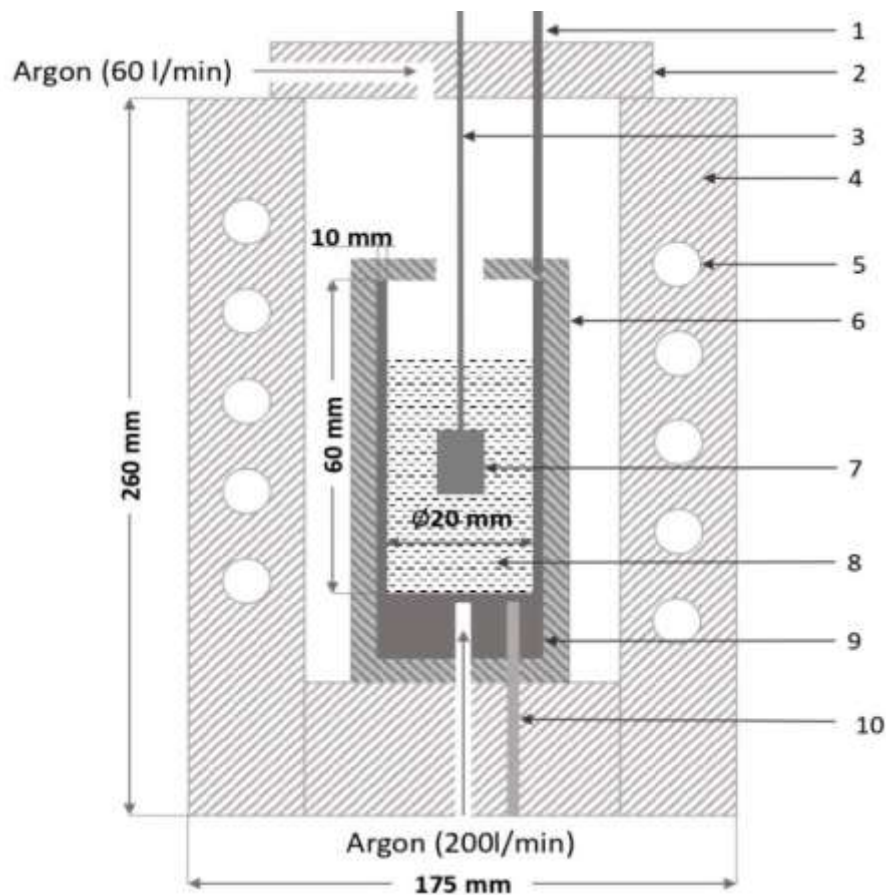


Рисунок 2.2 – Схема вимірювання в'язкості

На рис 2.2 використані наступні позначення: 1) – верхня термопара типу В, 2) – кришка печі, 3) – молибденовий стрижень, 4) – піч, 5) – індуктор, 6) – графітовий нагрівальний елемент, 7) – молибденовий перемішувальний елемент діаметром 10 мм і висотою 20 мм, 8) – шлак, 9) – молибденовий тигель, 10) – нижня термопара – тип Б.

2.3 Дослідження поверхневого натягу та щільності шлаків

Поверхневий натяг і щільність вимірювали методом «Maximum bubble pressure» [40 – 42]. Ось чому систему також називають системою MBP. Схема управління MBP містить комп'ютер, далекомір, піч, генератор, капіляр та аналізатор тиску. Усі ці пристрої показані на рис. 2.3. У цій системі піч і генератор відповідають за нагрівання та охолодження зразка. Газ Ar вдувається в розплав через капіляр, і аналізатор тиску визначає максимальний тиск у бульбашці аргону перед його розривом. Дальномір печі визначає глибину занурення капіляра в розплав.



Рисунок 2.3 – Структура системи MBP

Теоретичні принципи техніки МВР чітко і повністю описані в роботі Mysels [43]. Максимальний тиск у бульбашці залежить від поверхневого натягу рідини – σ , глибини занурення – h , густини рідини – ρ , радіуса капіляра – r і виражається рівнянням (2.2) :

$$P_{max} = \frac{2\sigma}{r_{Kapillare}} + p * g * h \quad (2.2)$$

Отже, поверхневий натяг рідини можна виразити рівнянням (2.3) висловив:

$$\sigma = 0.5 * r_{Kapillare} * (P_{max} - p * g * h) \quad (2.3)$$

Щільність рідини отримують як функцію максимальної зміни тиску в сечовому міхурі при зануренні в рідину, напр. В. кут лінії тиск - глибина, і може бути виражено у вигляді рівняння (2.4):

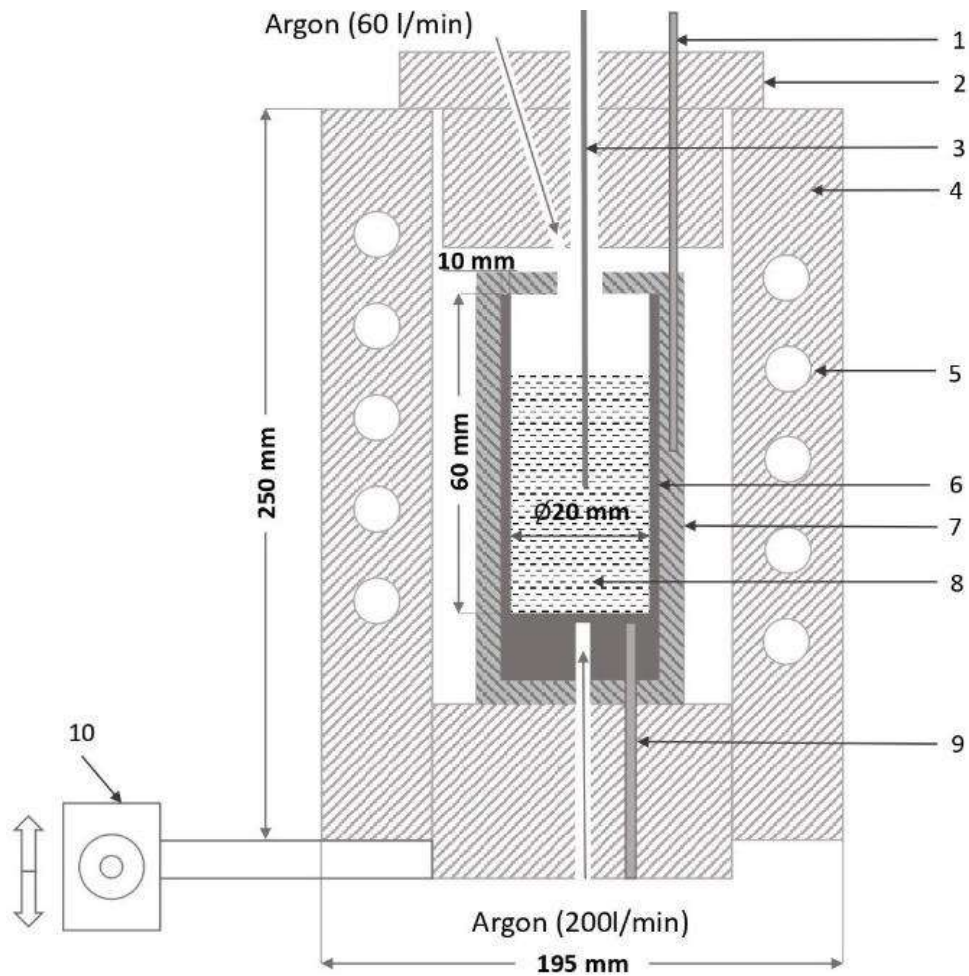
$$p = \frac{\Delta P_{max}}{\Delta h * g} \quad (2.4)$$

Щоб врахувати вплив сили тяжіння, у рівнянні (2.5) використовується поправка Шредінгера поверхневого натягу [44]:

$$\sigma = \frac{rp}{2} \left(1 - \frac{2}{3} \left(\frac{rpg}{p} \right) - \frac{1}{6} \left(\frac{rpg^2}{p} \right) \right) \quad (2.5)$$

Схему установки МВР можна побачити на рис. 2.4. Тигель Мо (6) встановлений у графітовому нагрівальному елементі (7). Графітовий корпус поміщають в керамічну піч (4). Графітовий нагрівальний елемент нагрівається індуктивним методом за допомогою мідної індукційної котушки в стінках печі (5). Піч можна переміщати в 3 вимірах. Електропривод (10) забезпечує вертикальне розташування печі та контролюється з мікро метровою точністю.

Зверху і знизу піч продувається аргонем. Температуру зразка вимірюють двома термопарами типу В. Під тигель, що стикається з дном (9), поміщають термопару. Друга термопара (1) розташована на 20 мм над підлогою в контакті із зовнішньою стінкою тигля. Зазвичай вміст розплавленого зразка на 5 – 10 мм вище рівня термопари.

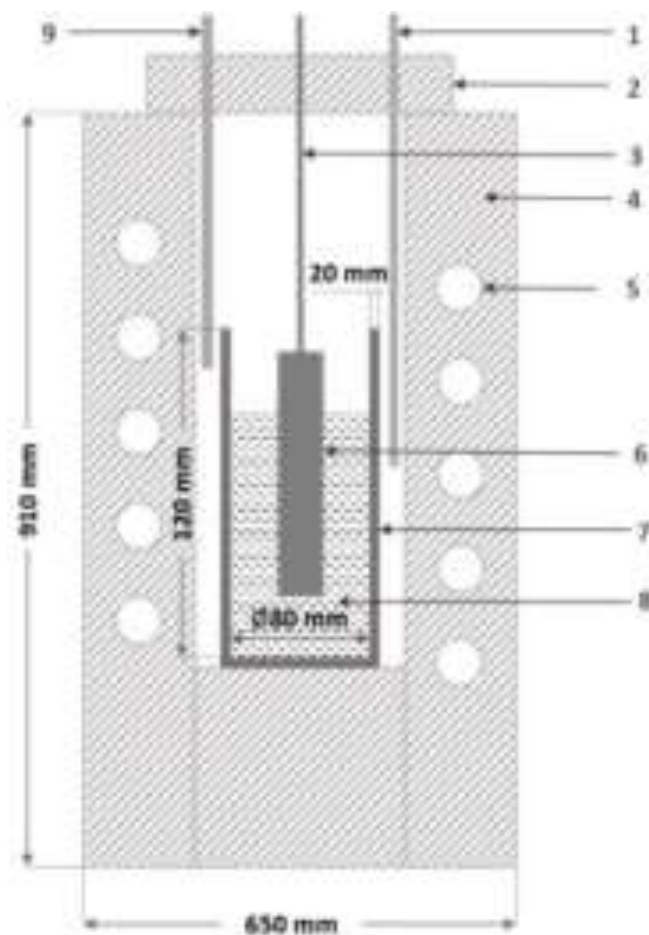


- 1 – бічна термопара (тип В), 2 – керамічна верхня кришка, 3 – молібденовий капіляр,
 4 – піч, 5 – індукційна котушка, 6 – молібденовий тигель, 7 – графітовий приймач,
 8 – розплавлений шлак, 9 – нижня термопара (тип В), 10 – електропривод

Рисунок 2.4 – Схематична ілюстрація установки методу максимального тиску бульбашок для визначення щільності та поверхневого натягу

2.4 Корозійний тест

Корозійний тест проводили у великій індукційній печі, де у графітовому тиглі розплавляли шлак, а потім занурювали в нього проби вогнетривких матеріалів. Розміри цієї печі показані на рис. 2.5. Регулювання швидкості нагріву та охолодження здійснюється безпосередньо через генератор при зміні потужності генератора. Цю піч використовували для корозійного тесту, оскільки у ней можна було працювати з великими графітовими тиглями.



- 1) – термопара В-типу в керамічній захисній трубці, 2) – керамічна кришка,
 3) – корунд-утримувач, 4) – піч, 5) – індуктор, 6) – проба MgO-C, 7) – графітовий тигель, 8) – розплавлений шлак, 9) – керамічна трубка з аргеном, швидкість 4л/хв
- Рисунок 2.5 – Схематичне зображення печі під час корозійного тесту

Через відносно високих розмірів досліджуваних проб кількість розплавленого шлаку, на експеримент, відповідно було 500 грам. Проба вогнетривкого матеріалу, після висушування в духовці 24 години при 120°C, поміщалася в розплавлений шлак. Експерименти проводилися при 3 температурах шлаку від 1550 до 1650 °C. Також було обрано 3 часу витримки для вогнетривів у шлаку 10, 30 і 60 хвилин. Після відведеного вогнетривом часу в шлаку вони дісталися назовні і остигали на повітрі до кімнатної температури.

Після експерименту проби вогнетриву епоксидували у спеціальній смолі. Тільки потім їх можна було розрізати на зразки розмірів, що підходять для мікроскопії. Аналізу піддавалася лише бічна сторона вогнетриву, що відчувала контакт лише з розплавленим шлаком.

2.5 Мікроскопія

Для аналізу кладки використовували стереомікроскоп M3Z (Wild Heerbrugg AG, Heerbrugg, Швейцарія). Цей стереомікроскоп працює разом із джерелом холодного світла Schott KL 1500 LCD (Leica AG, Wetzlar, Німеччина). З їх допомогою були зроблені фотографії зони контакту футеровки зі шлаком. Залежно від оптичної якості зразка, збільшення від зразка до зразка становить від 6,5x до 40x. Стереомікроскоп M3Z показаний на рис. 2.6.

Скануючий електронний мікроскоп (SEM) LEO-32 (LEO Electron Microscopy Ltd, Кембридж, Англія) на рис. 2.7 використовувався для більш детального металографічного дослідження зразків після корозійного тесту. Таким чином, за допомогою методу SEM-EDX була картована поверхня зразка в зоні контакту. Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія SEM - EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) — це метод рентгенівського мікроаналізу, який використовується для локального визначення хімічного складу компонента.



Рисунок 2.6 – Структура стереомікроскопа M3Z

У цьому методі для збудження рентгенівських променів використовується взаємодія первинних електронів електронних пучків і поверхні зразка.

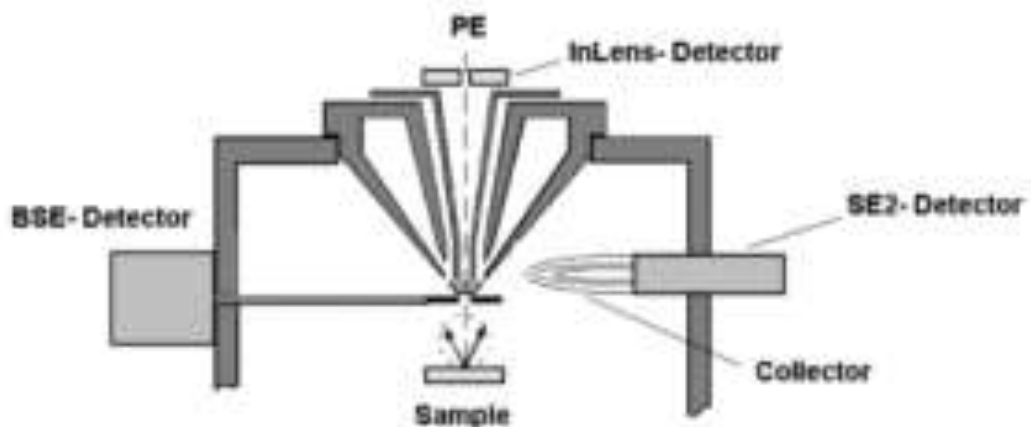


Рисунок 2.7 – Схематичне зображення SEM LEO-32 [45]

Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX) на скануючому електронному мікроскопі (SEM) заснована на принципі випромінювання рентгенівських променів від хімічних елементів при збудженні, оскільки кожен хімічний елемент має певне рентгенівське випромінювання. Під час цього процесу первинним електронним пучком електрон вибивається з оболонки. Енергія рентгенівського випромінювання реєструється детектором. Існують три основні методи енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії:

точковий аналіз, аналіз ліній та аналіз площ. Аналіз площ також відомий як відображення EDX. Це показує розподіл хімічних елементів на території.

3 НАУКОВО-ДОСЛІДНА ЧАСТИНА

3.1 Термодинамічні симуляції

3.1.1 Фазовий розподіл в шлаку

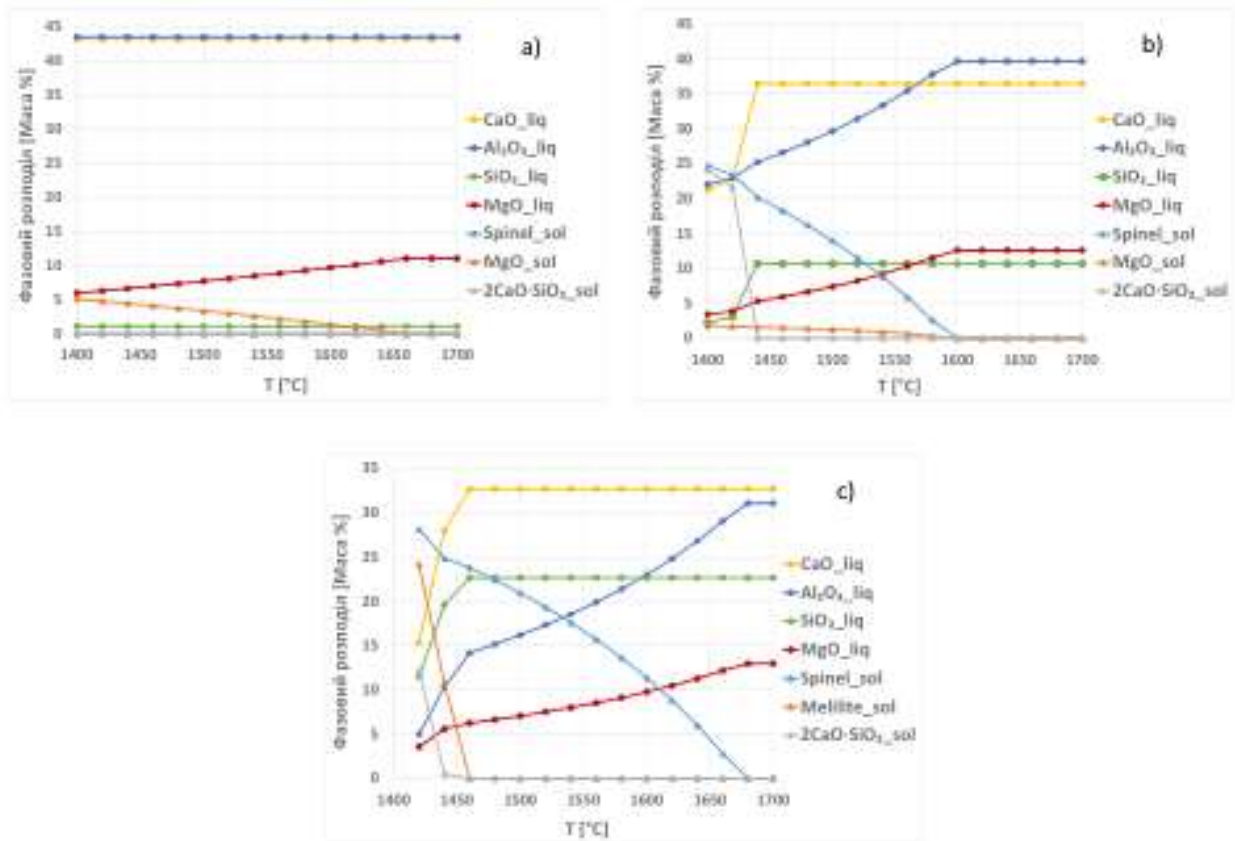
Експериментальні дослідження моделюються термодинамічно. У програмі Factsage 7.2 хімічний склад трьох шлаків моделювався в діапазоні температур від 1400°C до 1700°C при тиску 1 атм. Для даного моделювання використано підрозділ програми Factsage 7.2 «Equilibrium» з базами даних FactPS, FToxid та FTmisc. Для забезпечення того, щоб перетворення відбувалися в усіх фазових системи, були обрані такі основні фази: FTmisc-FeLQ, FToxid-SLAGA, FToxid-SPINA, FToxid-MeO_A, FToxid-cPyrA, FToxid-oPyr, FToxid-pPyrA, FToxid-LcPy, FToxid-LcPy LcPy, FToxid-WOLLA, FToxid-Bered, FToxid-bC2SA, FToxid-aC2SA, FToxid-Mel_A, FToxid-OlivA, FToxid-Cord, FToxid-Mull, FToxid-CAFS, FToxid-CAFCA , FToxid-CAF2. Для розрахунку температури ліквідусу досліджуваного шлаку була використана схема «перехідного» розрахунку. Крім температур ліквідусу, в табл. 3.1 показано можливі тверді фази в рідкому шлаку.

Таблиця 3.1 – Температури плавлення шлаків та наявність твердих фаз

Шлаки	S1	S10		S20
T_{Liquid} [°C]	1661,05	1596,15		1675,85
Тверда фаза [Маса %]	MgO	MgO	Шпінель	Шпінель
1500 °C	3,3613	1,2706	13,961	20,936
1550 °C	2,4015	0,78082	7,3863	16,671
1600 °C	1,3721	0	0	11,347
1650 °C	0,26	0	0	4,4478

Розподіл можливих фаз у досліджених шлаках показано на рис. 15. CaO_{liq} , $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{liq}}$, $\text{SiO}_2_{\text{liq}}$ та MgO_{liq} показують вміст зазначених оксидів у рідкому шлаку. Тверді фази, що відокремлюються від рідкого шлаку, позначаються аббревіатурою «_sol».

Рис. 3.1, а) показує, що при досліджуваних температурах від 1550°C до 1650°C шлак Si1 є насиченим MgO. Вміст твердого MgO в шлаку збільшується при зниженні температури. При температурах від 1650°C до 1500°C його частка в шлаку збільшується з 0,26 мас.% до 3,36 мас.%. Температура ліквідусу шлаку Si10 нижче 1600°C . Цей шлак є повністю рідким при більш високих температурах дослідження.



а) – Si1, б) – Si10, в) Si – 20

Рисунок 3.1 – Фазовий розподіл досліджуваних шлаків

При зниженні температури нижче 1600°C в цьому шлаку утворюються тверда MgO фаза і фаза шпінелі. При 1500°C вміст твердого MgO становить

1,27 мас.%, а шпінелі — 13,96 мас.%. Шлак Si20 неоднорідний між 1650°C і 1500°C. Тверда фракція цього шлаку складається тільки з шпінелі. Це збільшує частку шпінелі в цьому діапазоні температур від 4,45 до 20,94% мас.

3.1.2 Фазова діаграма

За допомогою підмодуля «Фазова діаграма» у FactSage 7.2 була розрахована фазова діаграма трикомпонентної системи $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (рис. 3.2) з вмістом MgO 12%. В якості основної фази були обрані наступні дані: FToxid-SLAGA, FToxid-SPINA, FToxid-MeO_A, FToxid-cPyrA, FToxid-oPyr, FToxid-pPyrA, FToxid-LcPy, FToxid-WOLLA, FToxid-Bred, FToxid-bC2SA, FToxid-aC2SA, FToxid-Mel_A, FToxid-OlivA, FToxid-Mull. SiO_2 , Al_2O_3 і CaO стандартизовані до 100%. Області, де існують різні фази, були змодельовані в інтервалі температур від 1300°C до 1650°C в інтервалі 50 К. Хімічні аналізи дослідженого шлаку показані на рис. 3.2.

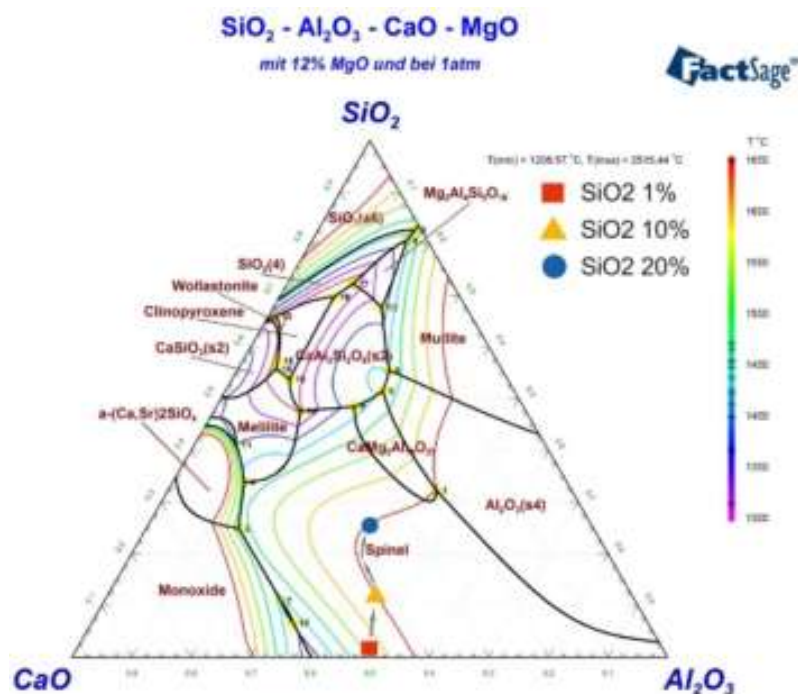
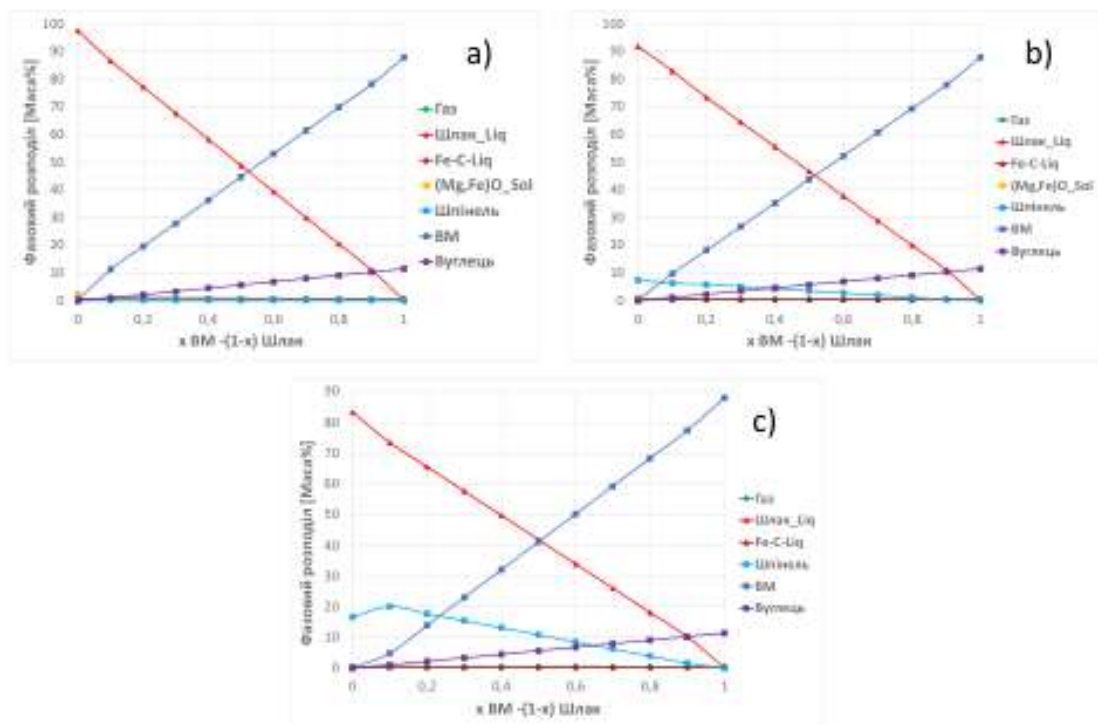


Рисунок 3.2 – $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ фазова діаграма ковшового шлаку

Ця діаграма чітко показує, що всі три зразки знаходяться в діапазоні шпінелі. Зі збільшенням вмісту SiO_2 шлаки наближаються до високотемпературної області фази шпінелі. Фазові діаграми та фазові розподіли дещо відрізняються, оскільки в моделюванні фазової діаграми було використано лише 4 компоненти шлаку.

3.1.3 Реакції вогнетривкого матеріалу зі шлаком

Можливі реакції між шлаком і вогнетривкими матеріалами були розраховані в Factsage 7.2 з підмодулем «Рівновага». Були обрані такі «базові фази»: FTmisc-FeLQ, FTmisc-BCCS, FTmisc-FCCS, FTmisc-SLAGA, FToxid-SPINA, FToxid-MeO_A, FToxid-cPyrA, FToxid-oPyr, FToxid-pPyrA, FToxid-Loxid -WOLLA, FToxid-Bred, FToxid-bC2SA, FToxid-aC2SA, FToxid-Mel_A, FToxid-OlivA, FToxid-Cord, FToxid-Mull, FToxid-CAFS, FToxid-CAF6, FToxid-CAF3, FToxid-CAF2, FToxid , FToxid-C2AF, FToxid-C3AF, FToxid-CORU, FToxid-TSpi, FToxid-Bixb, FToxid-Brau, FToxid-Rhod, FToxid-AISp.

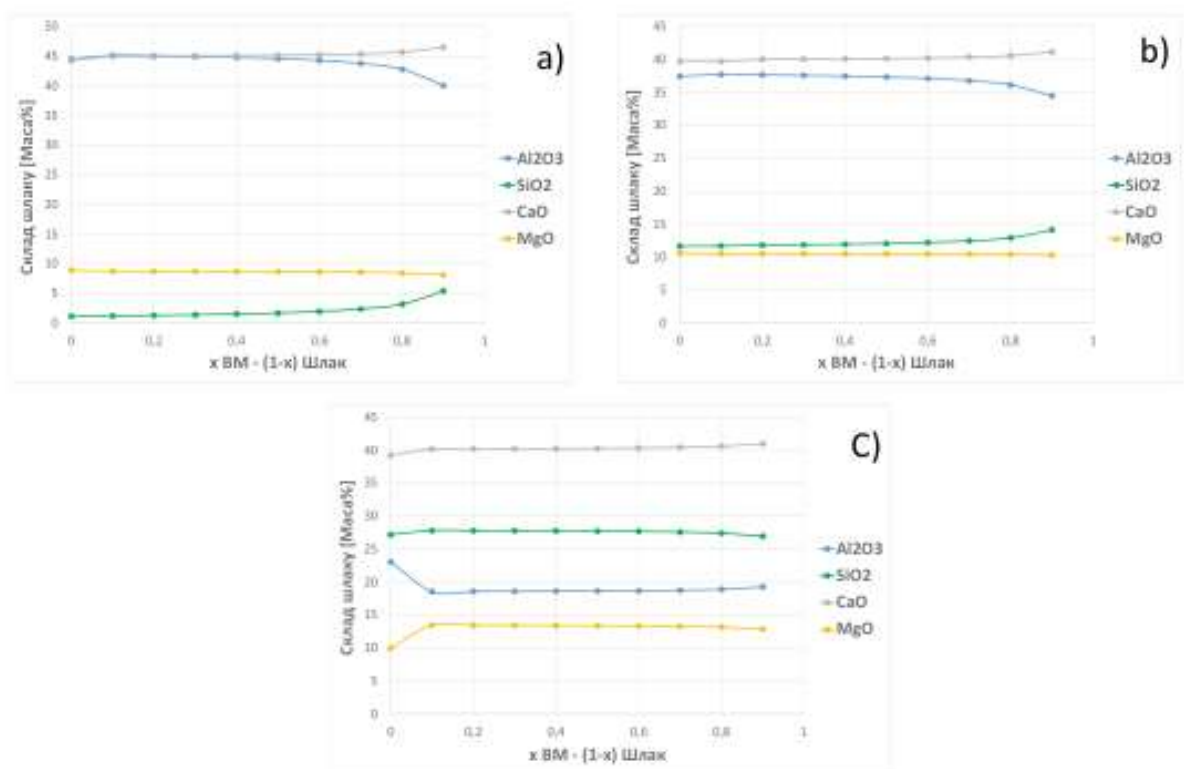


а) – Si1, б) – Si10, в) – Si20

Рисунок 3.3 – Взаємодія при 1550 °С між матеріалом М1 і шлаками

Розрахунки проводили при температурах 1550°C, 1600°C та 1650°C та різних співвідношеннях між шлаком та ВМ. На рис. 3.3 показана взаємодія між вогнетривким матеріалом MgO-C марки М1 і трьома дослідженими шлаками при температурі 1550 °С. Частка вогнетривкого матеріалу в реакційній зоні була позначена X. X змінюється від 0 до 1.

На рис. 3.3 ліворуч на діаграмі 100% шлак, а праворуч — чистий вогнетривкий матеріал. У цій моделі відсоток шлаку зменшується зліва направо.



а) – Si1, б) – Si10, в) – Si20

Рисунок 3.4 – Розподіл елементів шлаку при 1550°C між М1 і шлаком

Шлак Si1 насичений MgO в досліджуваному діапазоні температур. З цієї причини шлак майже не реагує з вогнетривким матеріалом. Матеріал М1 забруднений SiO₂, Fe₂O₃ та CaO. Ці оксиди відновлюються вуглецем з ВМ. Крім усього іншого, в процесі утворюється газ СО та чавун. Шлак Si1 має до 1 мас.% Fe₂O₃ і MnO. При підвищенні температури до 1650°C в газовій фазі можна спостерігати газ Mg. Газ Mg утворюється в результаті карботермічної

реакції між С і MgO з VM. Газ Mg може реагувати з киснем і з оксидами, утворюючи новий шар MgO високої щільності. На рис. 3.4 показано зміна хімічного аналізу рідкої фази шлаку. Видно, що при взаємодії між VM і Si1 з часткою VM понад 70%, шлак змінює свій склад. CaO і SiO₂ з VM розчиняються в шлаку, внаслідок чого вміст Al₂O₃ зменшується, а вміст MgO в шлаку залишається постійним, що призводить до розчинення зерен MgO.

Шлак Si10 не є MgO насиченим вище 1600 °C і містить тверду фазу шпінелі MgO·Al₂O₃ при будь-яких температурах. Тут також зерна MgO розчиняються в шлаку і утворюються рідка чавунна і газова фази. Шлак Si20 не насичений MgO за жодної з досліджуваних температур. При температурі 1550°C і частці шлаку 90% утворюється до 20% маси шпінелі. Під час формування шпінелі зерна MgO також розчиняються. Фаза шпінелі може утворювати твердий захисний шар, який запобігає подальшому проникненню шлаку. На рис. 3.5 показано взаємодію між матеріалом M3 і шлаком Si1. Цей VM має високу частку домішок, таких як Fe₂O₃, SiO₂ та Al₂O₃, які утворюють додаткову шлакову фазу при більш високих температурах. Без контакту з ковшовим шлаком частка рідкої шлакової фази з VM може збільшитися до 5% мас.

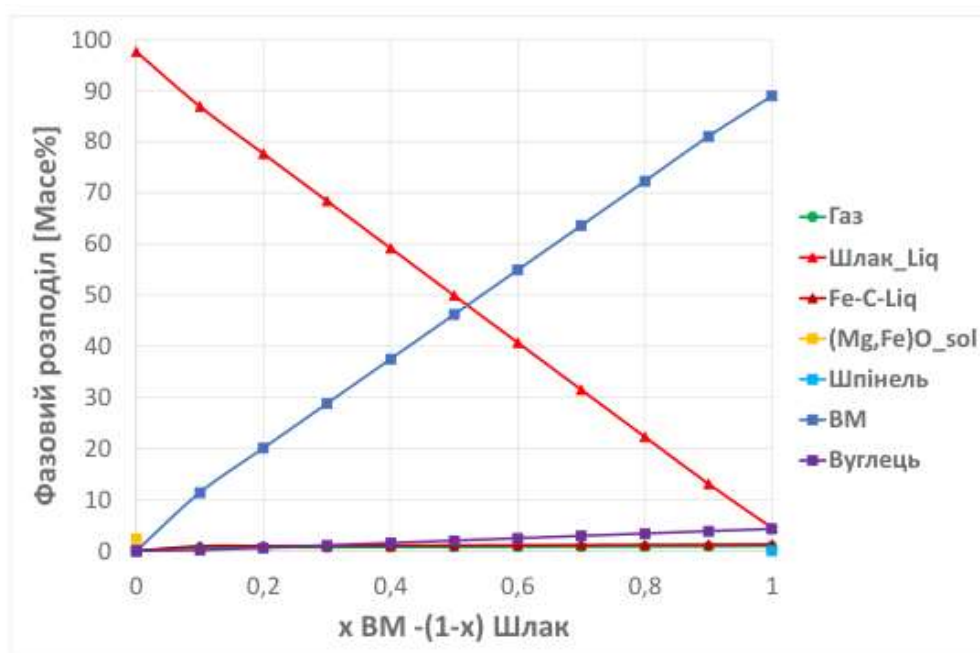


Рисунок 3.5 – Взаємодія між матеріалом M3 та шлаком Si1 при 1550°C

3.2 Термофізичні властивості шлаків

3.2.1 В'язкість

На рис. 3.6 і в таблиці 3.2 показані значення в'язкості трьох досліджених шлаків у залежності від температури та вмісту SiO_2 . Виміряні значення в'язкості третього шлаку з 20% SiO_2 порівнювали з літературними даними [46]. Серйозних відхилень виявлено не було. В'язкість шлаку збільшується вище 1550°C при більш високому вмісті SiO_2 . Значення понад 100 000 мПа не були зафіксовані, оскільки крутильна сила магнітної головки була недостатньою.

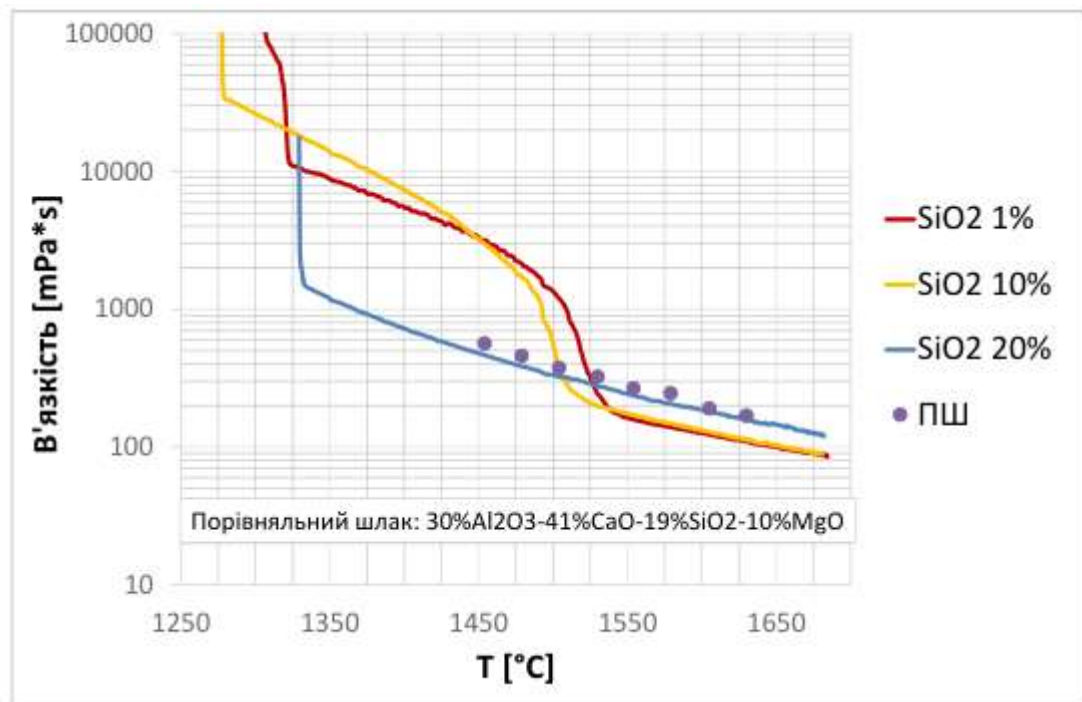


Рисунок 3.6 – Представлення кривих в'язкості зі збільшенням вмісту SiO_2

На рис. 3.6 показано, що різниця в'язкості між шлаком з 1% і 10% SiO_2 мала, порівняно з 20%. Ковшовий шлак з 20% SiO_2 має найвищі значення динамічної в'язкості вище 1550°C . При температурі нижче 1500°C він залишається більш текучим.

Таблиця 3.3 – Значення в'язкості ковшових шлаків в [мПа·с]

Т [°С]	Вміст SiO ₂ в шлаку		
	1%	10%	20%
1650	99,43	102,88	144,71
1630	109,50	113,32	158,25
1610	120,04	125,37	176,53
1590	132,20	139,5	195,13
1570	145,30	155,45	215,13
1550	163,49	175,04	243,14
1530	253,99	198,81	278,45
1510	925,66	279,37	316,53
1490	1709,18	1202,05	356,19
1470	2481,58	2127,01	411,49
1450	3298,82	3218,12	479,88
1430	4129,54	4781,76	560,75
1410	5044,83	6424,61	663,46
1390	6069,86	8480,79	795,81
1370	7364,21	10910,4	968,07
1350	8898,20	13910,7	1198,56
1330	10542,96	18064,7	
1310	94896,82	23226,7	

Для визначення енергії активації виміряні значення в'язкості (мПа·с) були нанесені логарифмічно по величині, зворотній температурі (1/Т) (діаграма Арреніуса, рис. 3.7). Енергія активації була визначена лише для періоду з домінуванням рідини з нахилу кривої [39]. У таблиці 3.4 наведена енергія активації, визначена для досліджуваних ковшових шлаків у діапазоні від 16 до 21 кДж/моль.

Таблиця 3.4 – Енергія активації досліджуваних шлаків [кДж/моль]

Si1	Si10	Si20
16,42	18,57	21,35

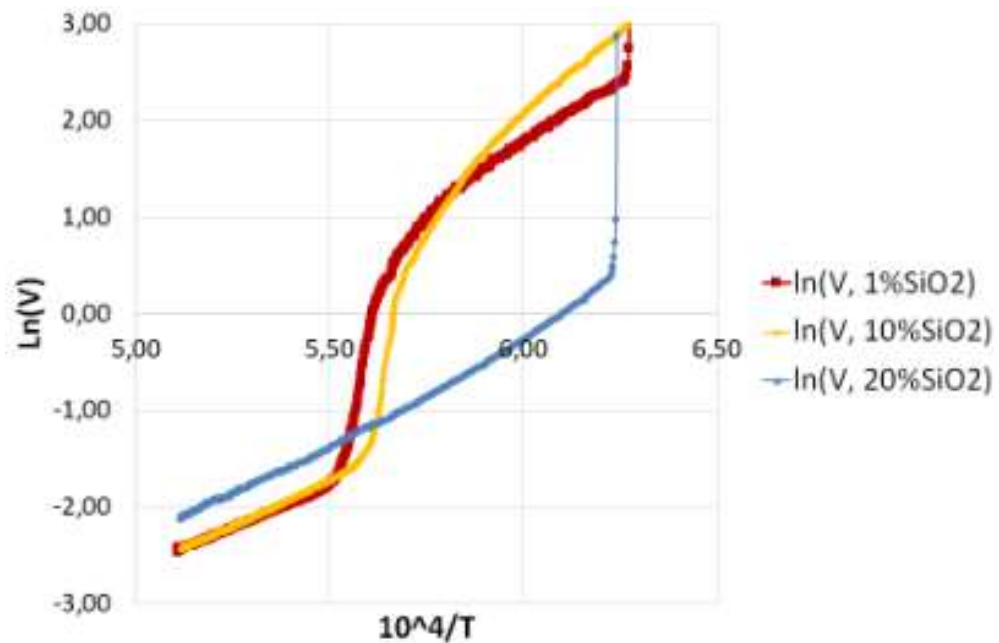


Рисунок 3.7 – Представлення діаграми Арреніуса для шлаків.

Виміряні значення поверхневого натягу наведені в таблиці 3.5. З підвищенням температури поверхневий натяг зменшується. Для перевірки значень використано метод розрахунку з [48]. Порівняння виміряного та розрахункового поверхневого натягу показано в таблиці 3.5 і рис. 3.8. Експериментальні дані для шлаку з 1 мас.% SiO_2 вищі за розрахункові. У шлаку є оксид заліза, який при розрахунку не враховується. Високе стандартне відхилення виміряного поверхневого натягу можна пояснити утворенням твердої фази в шлаку.

Наприклад, тверда шпінель утворюється в шлаку з 10% маси SiO_2 при температурі 1600°C . При збільшенні вмісту SiO_2 від 10 до 20% маси поверхневий натяг досліджуваного шлаку зменшується.

Таблиця 3.5 – Вимірний та розрахунковий поверхневий натяг у [мН/м]

Вміст SiO ₂ в шлаку						
T[°C]	Si1		Si10		Si20	
	Вимірний	Розрахунковий [48]	Вимірний	Розрахунковий [48]	Вимірний	Розрахунковий [48]
1550 °C	467.34	709.62	611.59	663.67	623.49	594.46
1600 °C	461.39	691.51	541.53	646.39	520.99	578.84
1650 °C	470.80	673.39	556.81	629.12	513.06	563.22

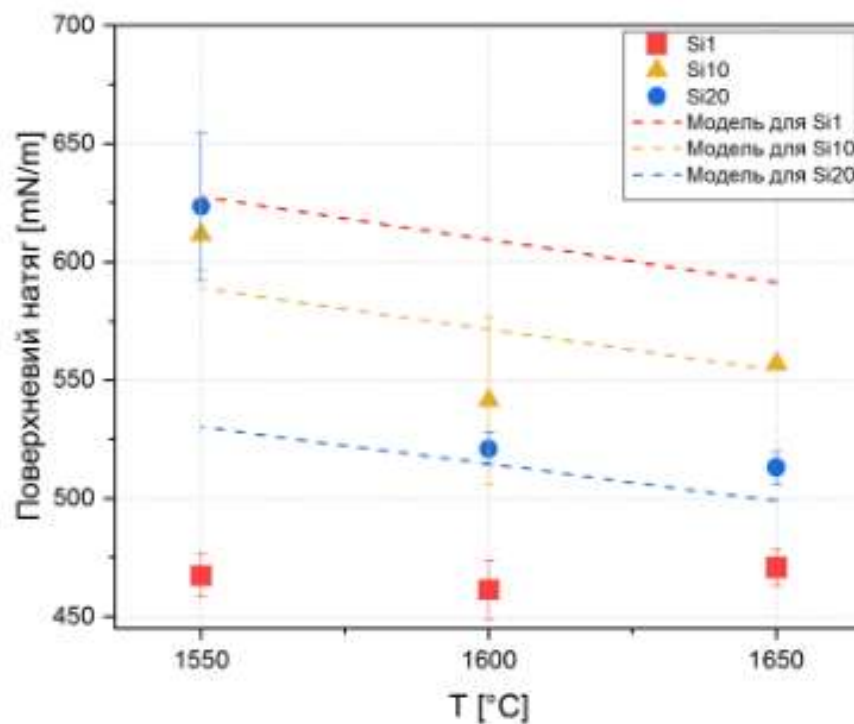


Рисунок 3.8 – Вимірний та розрахунковий поверхневий натяг у [мН/м] графічно зображений

3.2.2 Щільність шлаку

Визначені значення щільності наведені в таблиці 3.6. З підвищенням температури щільність зменшується. Для перевірки вимірних значень

щільність шлаку розраховували за [49] та порівнювали з результатами вимірювань. Виявилось, що вимірні густини значно перевищують розрахункові, окрім шлаку Si20, рис. 3.9.

Таблиця 3.6 – Порівняння вимірної та розрахункової щільності шлаку [кг/м³]

Вміст SiO ₂ в шлаку						
T[°C]	Si1		Si10		Si20	
	Вимірний	Розрахунковий [49]	Вимірний	Розрахунковий [49]	Вимірний	Розрахунковий [49]
1550 °C	2768.14	2585.68	2839.90	2657.25	2693.11	2721.70
1600 °C	2732.61	2572.85	2809.39	2644.10	2797.44	2708.23
1650 °C	2614.97	2560.18	2807.88	2631.07	2663.75	2694.89

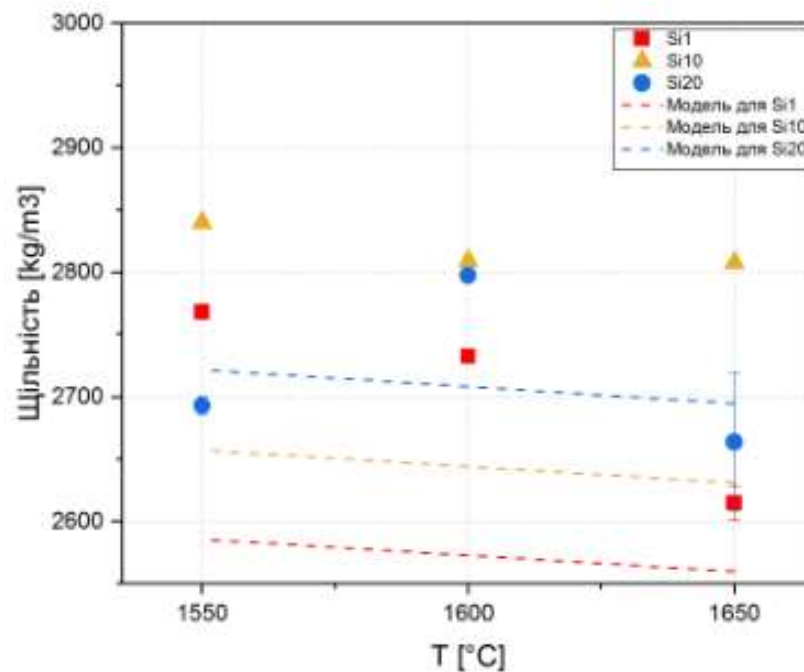


Рисунок 3.9 – Вимірні та розрахункові щільності шлаку [кг/м³] графічно зображена.

3.3 Результати аналізу проб MgO-C

Неполіровані, розрізані зразки ВМ досліджували спочатку під світловим мікроскопом. Конструкції показані на рис.3.3 24-37. Так як шар шлаку був досить глибоким, для первинного аналізу добре підійшла і світлова мікроскопія. Полірування проб звичним методом не вдалося, оскільки обпалений шар вогнетриву швидко формував гідроксиди, навіть використовуючи вологу з повітря, руйнуючи зразок. При температурі 1550°C шлак Si1 сильно просочується в ВМ, що можна побачити, зокрема, на рис. 24. Низька в'язкість шлаку навіть за цієї температури дозволяє інфільтруватися шлаку глибше у ВМ. Таким чином контактний шар вогнетриву сильно розмивається і стає ширшим.

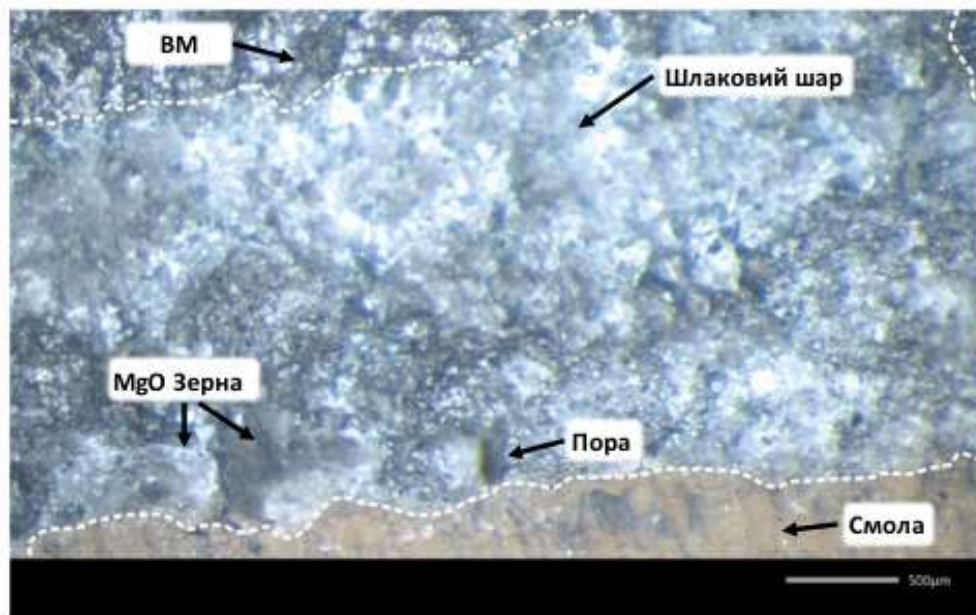


Рисунок 3.10 – Оптичне фото зразка М1 після занурення у шлак Si1 на 60 хв при 1550°C

Для підтвердження цієї глибокої інфільтрації було вирішено провести SEM-EDX аналіз, який підтвердив положення інфільтраційного шару шлаку у ВМ (рис.3.11) і непошкоджений шлаком ВМ (рис. 3.12).

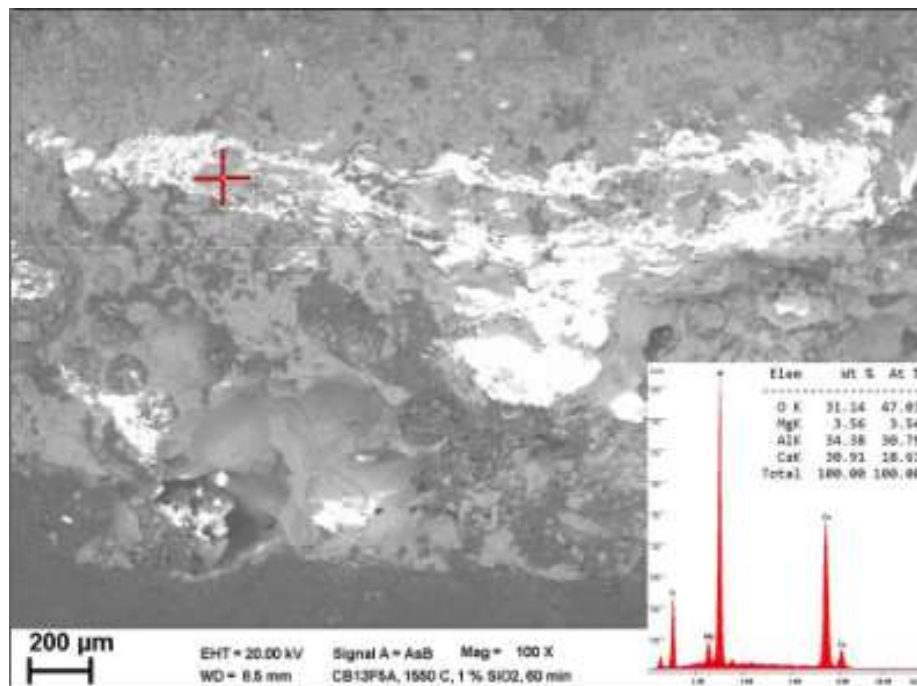


Рисунок 3.11 – SEM аналіз інфільтраційного шару шлаку Si1 при 60 хв і 1550°C у M1

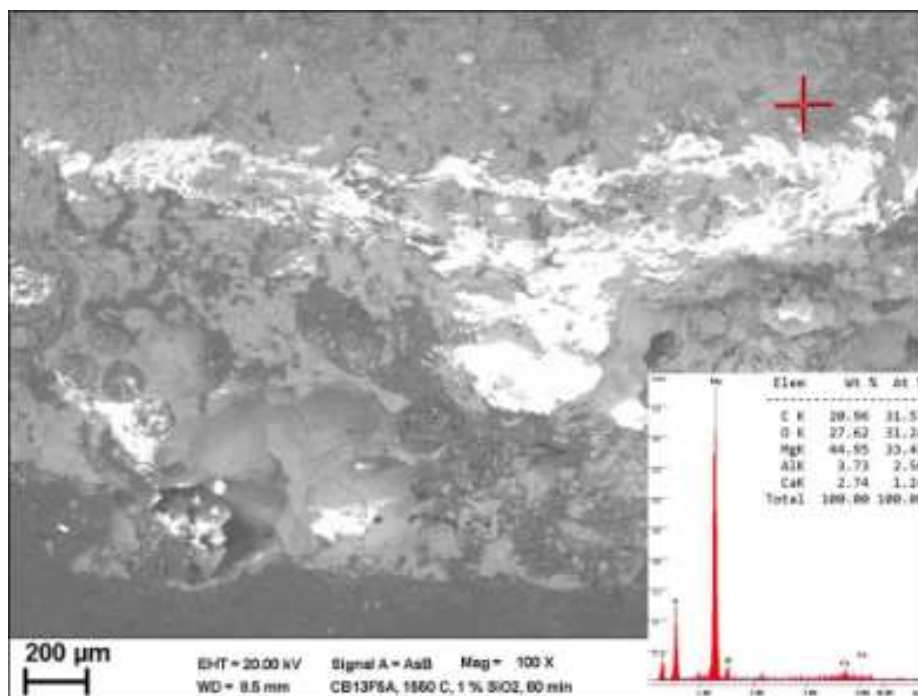


Рисунок 3.12 – SEM аналіз M1 після випробування зануренням Si1 при 60 хв, 1550° C

Після точеного SEM аналізу було проведено повне сканування місцевості для проби M1 за проміжних значень температури і часу витримки в шлаку, (рис. 3.13). Сканування показало сильну інфільтрацію рідкого CaO у

глибину ВМ та легке розчинення зерен MgO на кордоні зі шлаком. Велика кількість Al при скануванні EDX вказує, що в даному ВМ знаходиться додаткова кількість металевого Al в якості антиоксиданту.

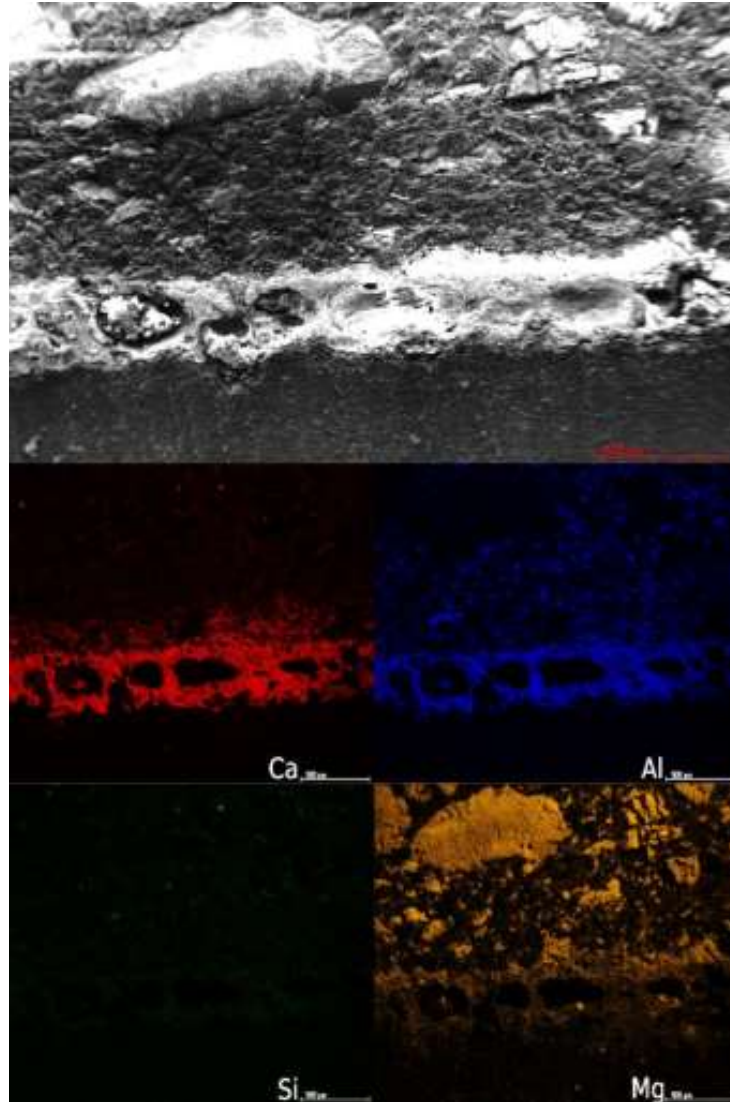


Рисунок 3.13 – Картування зразка M1 після занурення в шлак Si1 на 30 хв при 1600°C

При збільшенні температури до 1650°C на рис. 3.14, інфільтрація шлаку посилюється. По-перше, в'язкість шлаку знижується. По-друге, все більше вуглецю окислюється або він починає відновлювати все довкола. Таким чином, шар шлаку на поверхні ВМ менший, але вглиб він може інфільтруватися більше. Із захисних механізмів, варто відзначити

новостворений Mg газ, який може відразу оксидуватися та формувати новий шар, що ускладнює подальшу інфільтрацію шлаку.

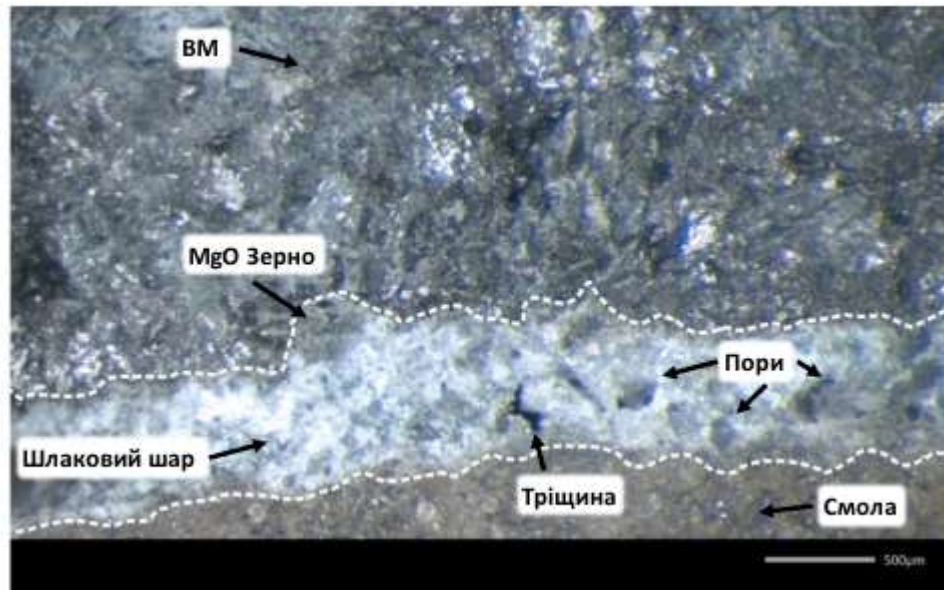


Рисунок 3.14 – Оптичне фото зразка M1 після занурення в шлак Si1 на 60 хв при 1650°C

Шлак Si20 має більш високі показники в'язкості в порівнянні з іншими. Тим самим гарантуючи меншу інфільтрацію шлаку у ВП (рис 3.15). З іншого боку, шлак не є MgO-насиченим, що дозволяє йому активно розчиняти MgO матрицю.

Відповідно до термодинамічних симуляцій розділу 3.1.3, матеріал при M1 при контакті зі шлаком Si20 може утворювати додаткову шпінель [49].

Так на рис. 3.16 можна побачити підтвердження шпінелі у шлаку через аналіз поверхні проби, де залишився застиглий шар шлаку. Рис. 3.17 підтвердження шпінелі у глибині VM, яка виникла, у процесі інфільтрації шлаку та розчинення MgO зерен.

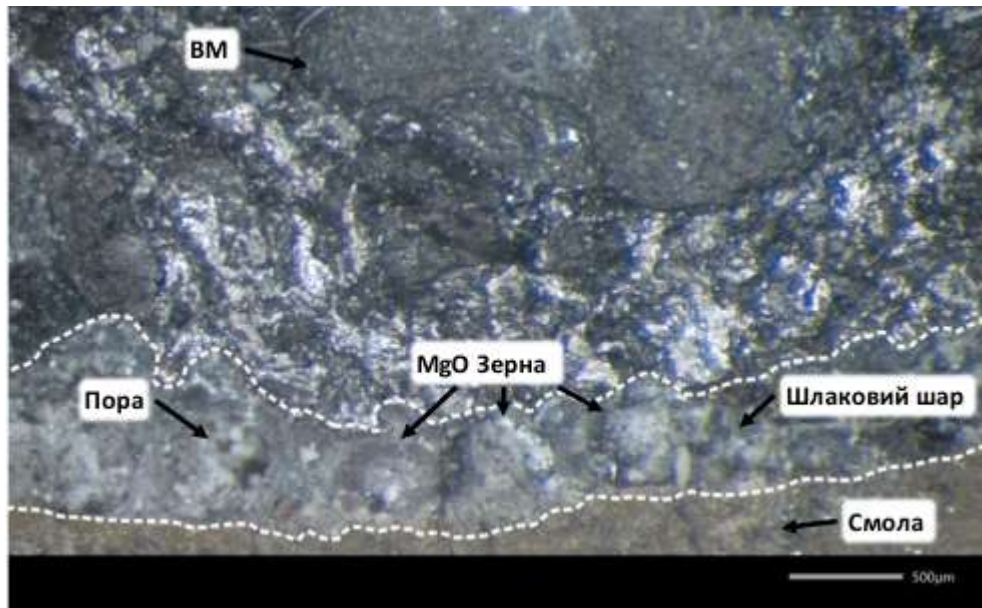


Рисунок 3.15 – Оптичне фото зразка М1 після занурення у шлак Si20 на 30 хв при 1550°C

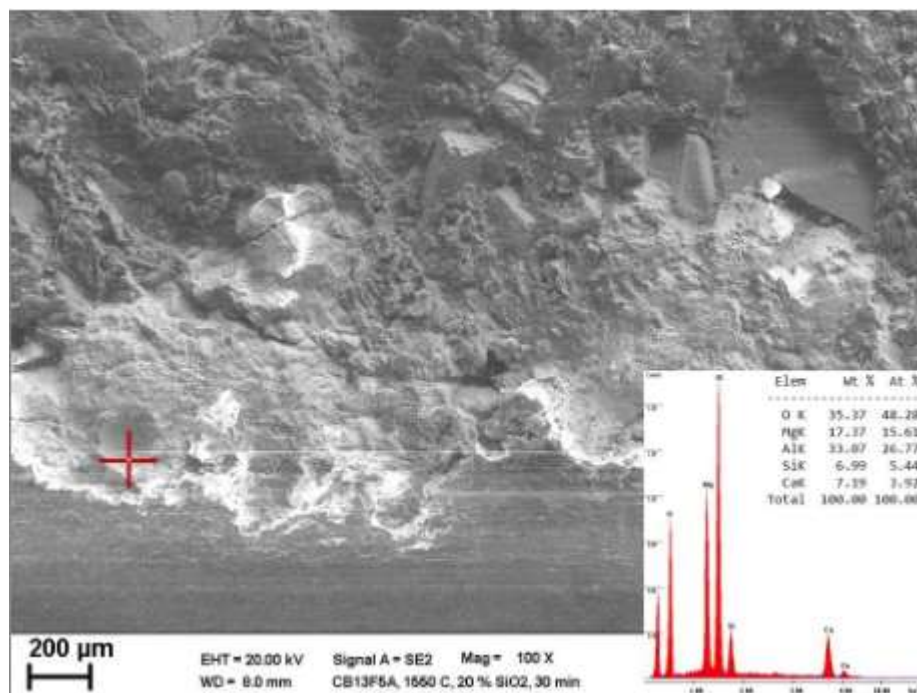


Рисунок 3.16 – SEM аналіз шпінелі на поверхні зразка М1 після контакту з Si20, 30 хв, 1550°C

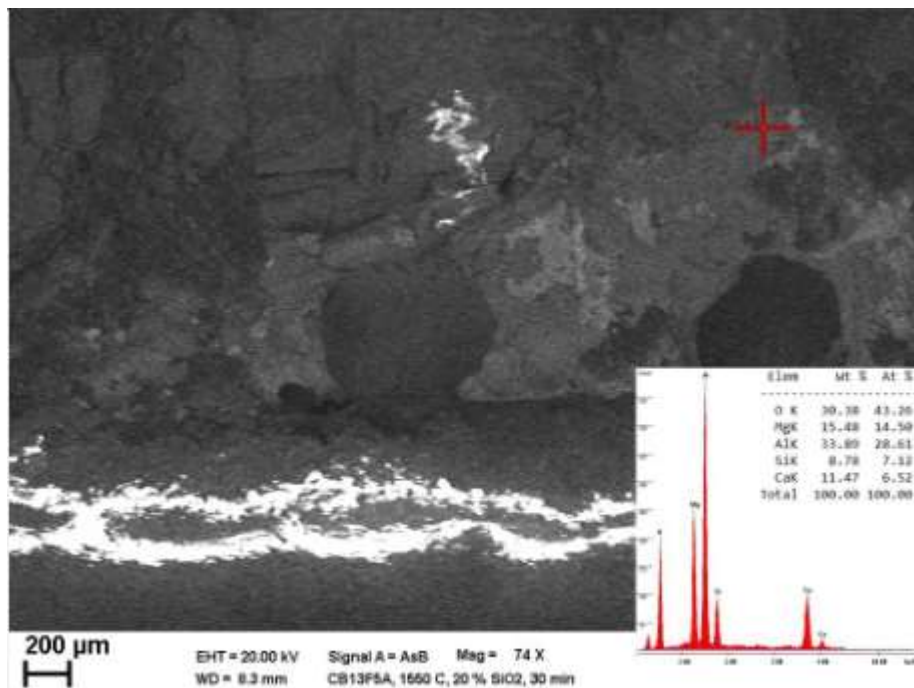


Рисунок 3.17 – SEM аналіз шпінелі у інфільтрованому шарі M1
шлаком Si20, 30 хв, 1550°C

Шлак Si20 має високу в'язкість порівняно з Si1. Шпінельна фаза та більша в'язкість призводять до меншої інфільтрації шлаку Si20 у матрицю зразка M1.

Так, на рис. 3.18 добре видно, що поверхневий шар шлаку не глибокий, так є відносно рівним. Залишки нерозчинених зерен на поверхні шлакового шару свідчать, що більшість цього шару є інфільтрованим шаром шлаку у ВМ. Низька в'язкість шлаку не дозволила йому стрімко інфільтруватися в глибину ВМ.

Тому шлак злегка заходячи за зерна магnezії розчиняв її і тим самим ухаючись вглиб вогнетриву. Після розчинення шлаком магnezії, він замість насичення ею, утворював більше фази шпінелі, що мало негативно позначитися на його значеннях в'язкості. До того ж новостворена шпінель могла закривати пори у ВМ, що також перешкоджало інфільтрації шлака. Таким чином, процес руйнування ВМ відбувався більш рівномірно і по всьому контактному шару.

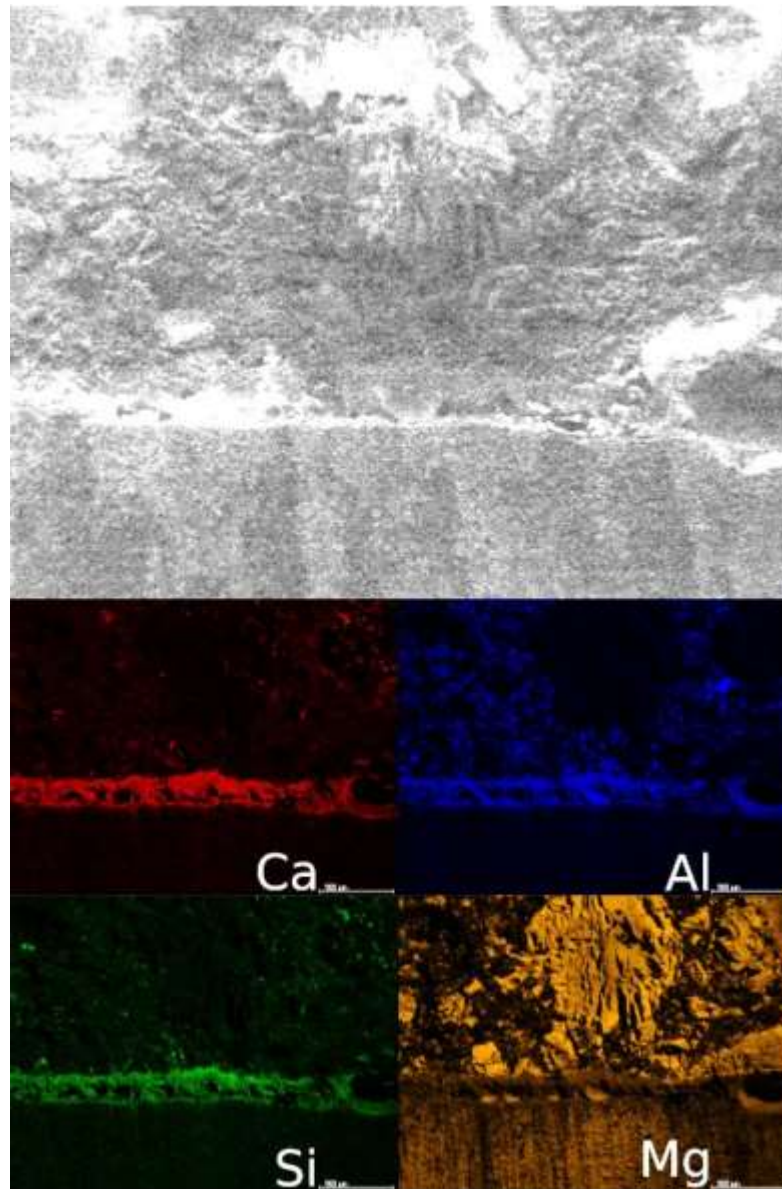


Рисунок 3.18 – Картування зразка M1 після занурення в шлак Si2O на 30 хв при 1600°C

У разі підвищення температури до 1650 °C в'язкість шлаку падає і утворення шпінелі проходить набагато слабше, так як при температурах 1650°C менш стабільна. Таким чином, знос ВМ стає інтенсивнішим.

Проте на рис. 3.19 спостерігається світла смужка на межі розділу вогнетриву та інфільтрованого шару, що може свідчити про новостворений MgO шар.

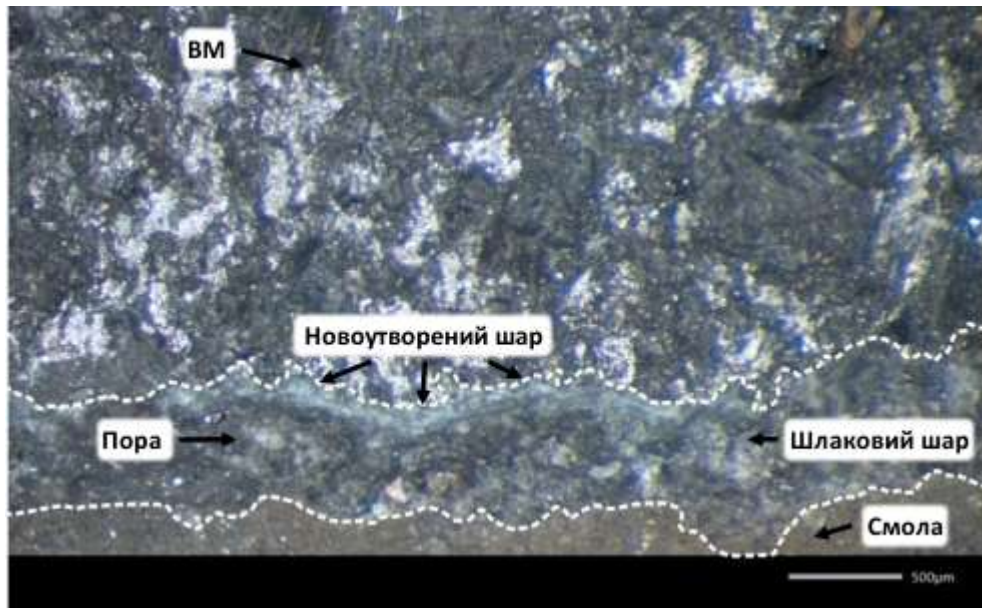


Рисунок 3.19 – Оптичне фото зразка М1 після занурення у шлак Si20 за 30 хв при 1650°C

SEM аналіз новоутвореного шару на місці контакту шлака з зерном MgO показав магнезіальну шпінель, що могла утворитися при розчиненні шлаком зерна, рис 3.20. Цей шар загальмував рух шлаку у товщу ВМ.

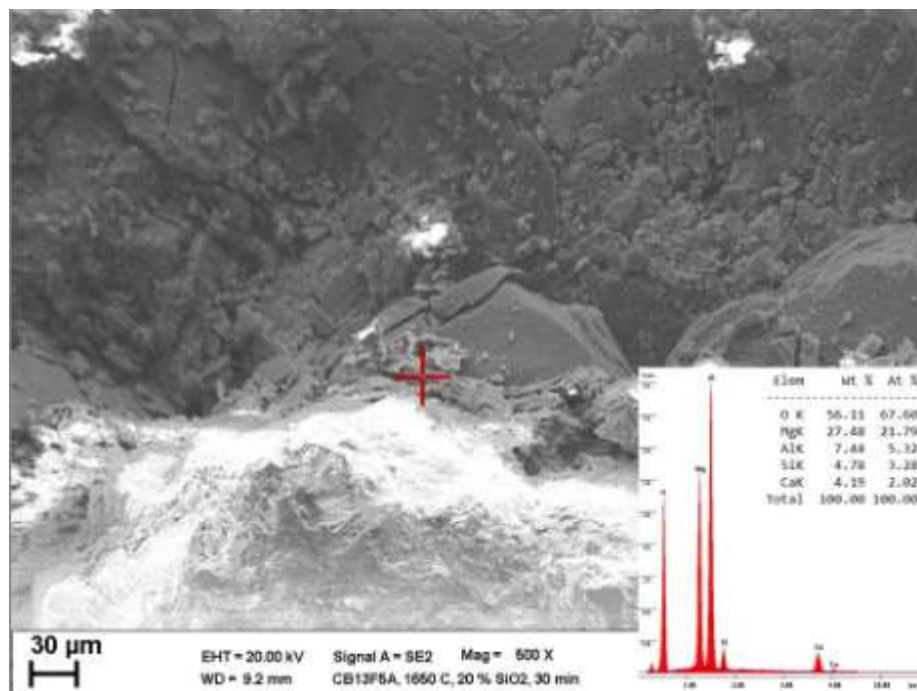


Рисунок 3.20 – SEM аналіз новоутвореного шару в зразку М1, Si20, 30 хв, 1650° С

М2 є ідентичним матеріалом до М1, за винятком вуглецю. Вміст вуглецю в М2 майже в два з половиною рази нижче, через що цей ВМ набагато сильніше змочується розплавленим шлаком, через що руйнівні процеси проходять активніше, рис 3.21 та 3.22. Шлак глибоко інфільтрується у ВМ, розчиняє матрицю магnezії і відвалюється назад у шлак.

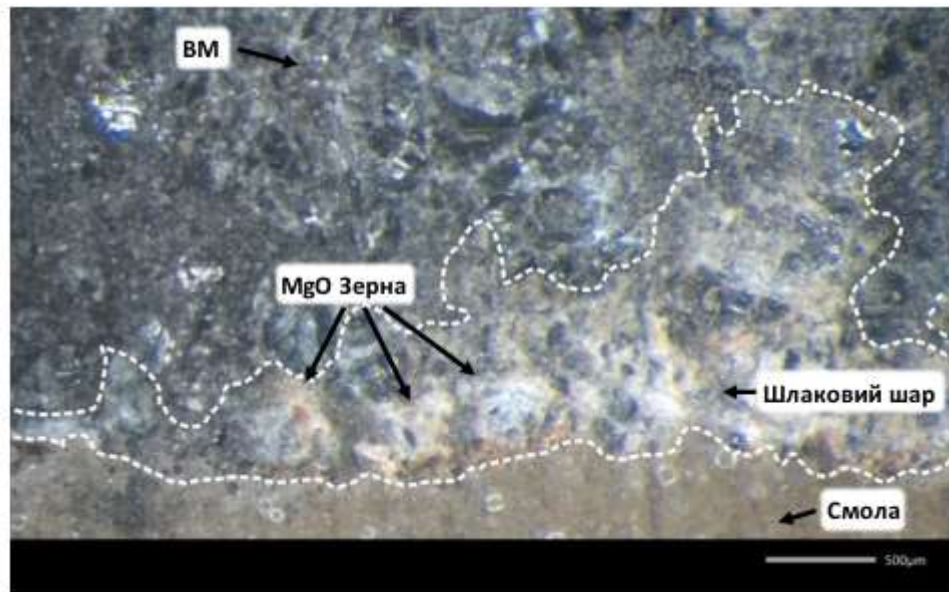


Рисунок 3.21 – Оптичне фото зразка М2 після занурення у шлак Si10 за 30 хв при 1550°C

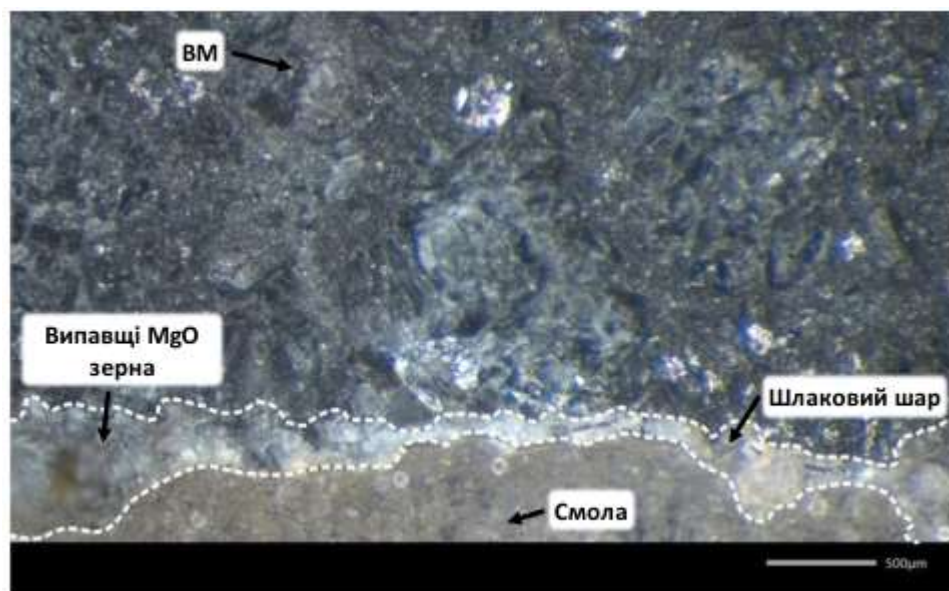


Рисунок 3.22 – Оптичне фото зразка М2 після занурення у шлак Si10 на 30 хв при 1650°C

М2 складається з плавлених MgO зерен, які тонші, ніж спечений МЗ. Відкрита пористість внаслідок спікання вища у МЗ, ніж у М2. З цієї причини шлаки просочуються сильніше в МЗ, ніж у М2, рис. 3.23 і 3.24.

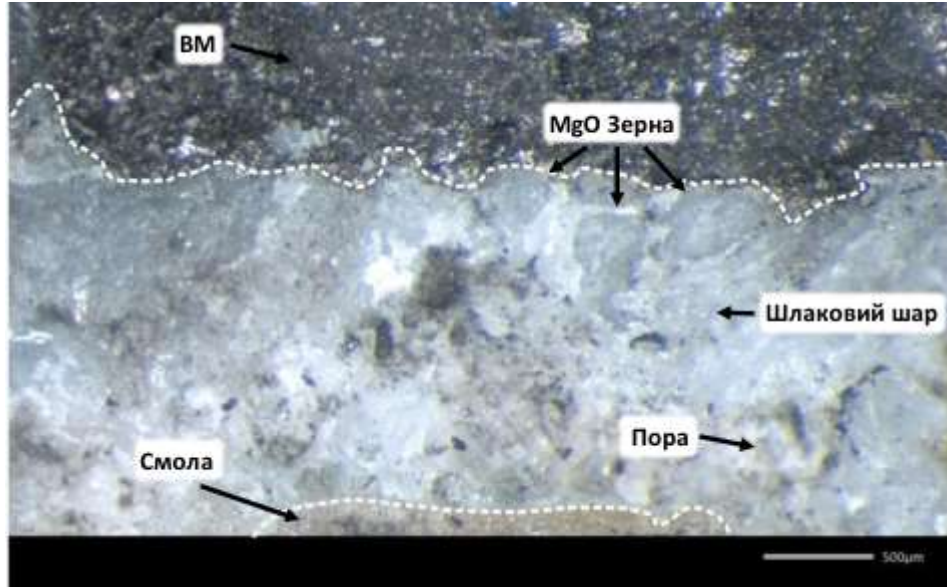


Рисунок 3.23 – Оптичне фото зразка МЗ після занурення у шлак S10 за 30 хв при 1550°C

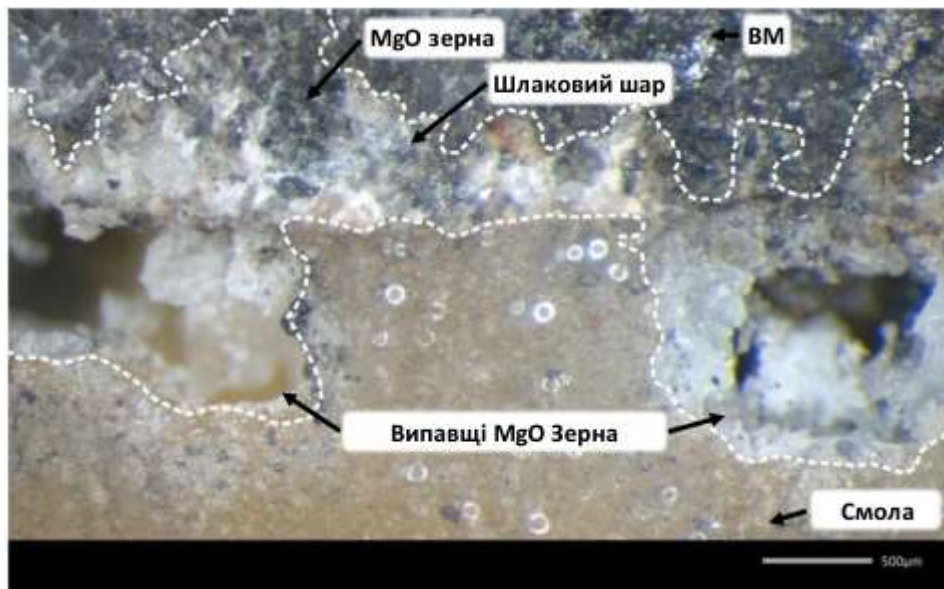


Рисунок 3.24 – Оптичне фото зразка МЗ після занурення у шлак S10 за 30 хв при 1650°C

Руйнування МЗ після контакту зі шлаком виглядає гірше, ніж у будь-якого іншого зразка. При температурі 1550°C велика кількість шлаку інфільтрується у ВМ, через його великі пори і залишається там, рис.3.24. З підвищенням температури, матриця не витримує таку велику кількість інфільтрованого шлаку та відвалюється великими частинами вогнетриву в розплав. Зерна магнезії у зоні контакту, що залишилися на місцях, мають дуже слабкий зв'язок з матрицею і відвалюються вже в процесі розрізання зразка.

Причиною цього може бути рідка шлакова фаза, утворена домішками Fe_2O_3 , SiO_2 і CaO в МЗ, (розділ 3.1.3). Ця фаза збирається на кордонах зерен, що призводить до зменшення адгезії між зернами MgO .

З цієї причини зерна MgO можуть випадати з матриці при тривалому контакті зі шлаком, (рис. 3.24).

4 ОХОРОНА ПРАЦІ І БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Дослідження проводились в лабораторії кафедри. Розміри приміщення: довжина 14 м; ширина 13 м; висота 4 м. Лабораторія обладнана витяжною системою вентиляції з механічним спусканням та має вихід до каналізаційної системи. Обігрів здійснюється за рахунок центрального опалення.

В приміщенні знаходяться: два комп'ютери, МФУ, оптичний стереомікроскопа M3Z (Wild Heerbrugg, Heerbrugg, швейцарія) та SEM мікроскоп LEO-32 (LEO Electron Microscopy Ltd, Cambridge, England), реометр MCR 301 (Anton Paar GmbH, Graz, Austria).

Робота в лабораторії складається:

- роботи з електричним мікроскопом;
- роботи з приладами оптичної мікроскопії;
- роботи з виготовлення зразків для дослідження;
- роботи з оргтехнікою, персональними комп'ютерами.

Робота в лабораторії пов'язана з ходьбою й не вимагає переміщення ваги, також дослідження проводяться сидячи або стоячи. Робота легка, фізична категорія роботи I.

Роботи в лабораторії виконуються наступними робітниками:

– начальник лабораторії (характер роботи – загальне керування процесом випробувань. Зорові роботи передбачають читання та писання; роботи в лабораторії виконуються наступними робітниками текстів, значне розумове та психічне навантаження; категорія робіт за ДСТУ-Н Б А.3.2-1:2007;

– наукові співробітники – робота на оптичному стереомікроскопі M3Z (Wild Heerbrugg, Heerbrugg, Швейцарія) та SEM мікроскопі LEO-32 (LEO Electron Microscopy Ltd, Cambridge, England), реометрі MCR 301 (Anton Paar GmbH, Graz, Austria), зняття показників та обробка результатів досліджень; робота проводиться поперемінно стоячи та сидячи без потреби підйому

вантажів. Зорові роботи передбачають читання текстів, роботу з комп'ютером. Категорія робіт за ДСТУ-Н Б А.3.2-1:2007.

4.1 Характеристика факторів та розробка інженерних рішень для обмеження їх впливу

До шкідливих факторів, що впливають на працівників лабораторії, відносяться:

- неіонізуюче опромінення, яке створюють електронні мікроскопи та комп'ютерна техніка. До небезпечних та шкідливих факторів цього виду робіт слід зазначити: неіонізуючі опромінення (електромагнітні та магнітні поля), небезпечність впливу струму ($U = 220 \text{ V}$) за ДСТУ 12.1.013-78, напруженість та монотонність праці, неякісне освітлення (E не менш 300 лк) за ДБН В 2.5-28-2006;

- хімічні реактиви та речовини, які необхідні для виготовлення зразків для досліджень; можливість опіків при роботі з хімічними реактивами, можливість ураження хімічними речовинами 1 – 4 класу небезпечності;

- небезпека ураження електричним струмом;
- вплив візуального дисплейного терміналу (ВДТ) на органи зору;
- нераціональні параметри робочого місця;
- неправильні параметри робочого приміщення;
- відхилення параметрів мікроклімату на робочому місці від оптимальних;

- ненормовані параметри освітлення робочого місця;
- підвищений рівень шуму;
- нераціональний режим праці і відпочинку.

4.2 Вплив виробничого пилу

Дослідження, що проводяться в лабораторії, супроводжуються виділенням у повітря пилу. Для очищення повітря від пилу рекомендується застосовувати простий, мокрий, ударно-інерційний пилеуловлювач. Принцип його дії заснований на явищах, котрі виникають при проходженні повітря з пилом через шар рідини чи при подачі рідини в запилений потік повітря. Також важливе значення мають використання засобів індивідуального захисту.

4.3 Мікроклімат робочої зони

Мікроклімат виробничих приміщень, в основному, впливає на тепловий стан організму людини та її теплообмін з навколишнім середовищем. Параметри мікроклімату роблять також істотний вплив на продуктивність праці та на травматизм. Параметри мікроклімату для роботи нормуються стандартом.

Таблиця 4.1 – Параметри мікроклімату в лабораторії кафедри

Найменування	Фактичне значення	Оптимальне значення	Припустиме значення
Температура в лабораторії, °С	20	20 – 22	17 – 28
Вологість повітря, %	60	40 – 60	75
Швидкість руху повітря, м/с	0,4	0,4	0,2 – 0,6

4.4 Вплив шуму

Шум у лабораторії видає вентилятор, витяжка й реометра MCR 301. Шум, що виникає при роботі вентилятора, ставиться до аеродинамічних шумів, що складають із вихрового шуму і шуму неоднорідного потоку при частоті 63 Гц відповідно до стандарту. ПДУ шуму становить 75 – 80 дБ, фактичне значення цього параметра – 70дБ, тому шум не впливає на здоров'я й стан людини. Для захисту органів слуху використовують спеціальні протишумні навушники відповідні до вимог стандарту, а також протишумові вкладиші для вух типу «беруші», що відповідають стандарту.

4.5 Електробезпека

Небезпечним фактором є електричний струм. Основним джерелом поразки є прилади, що перебувають під напругою. По правилам установки електроустановок лабораторію, в якій були проведені дослідження відносять до приміщень без підвищеної небезпеки. Підлоги в лабораторії, що виконані з дерева, не проводять струм. Всі електроустановки та їх частини повинні бути виконані таким чином, щоб працюючі не піддавалися небезпечним і шкідливим впливам електричного струму та електромагнітних полів, і відповідати вимогам електробезпеки.

Для забезпечення захисту від ураження електричним струмом при дотику до металевих неструмоведучих частин, які можуть опинитися під напругою в результаті пошкодження ізоляції, застосовують захисне заземлення, занулення, вирівнювання потенціалу, систему захисних проводів, захисне відключення, ізоляцію неструмоведучих частин, електричний поділ мережі, малу напругу, контроль ізоляції, компенсацію струмів замикання на землю, засоби індивідуального захисту. Технічні способи і засоби застосовують окремо або в поєднанні один з одним так, щоб забезпечувалася оптимальний захист [51 – 53].

4.6 Захист від неіонізуючого випромінення

Залежно від умов впливу ЕМП, характеру і місцезнаходження джерела випромінення можуть бути використані наступні способи і методи захисту: захист часом і відстанню, зниження інтенсивності випромінення джерела, екранування джерела, захист робочого місця випромінювання, застосування засобів індивідуального захисту.

Розрахунок устаткування захисного заземлення в лабораторії.

Вихідні дані:

питомий опір ґрунту (чернозем): $\rho_{гр} = 40 \text{ Ом}\cdot\text{м}$;

діаметр вертикальних електродів: $d = 85 \text{ мм}$;

ширина горизонтальної сполучної смуги: $b=25 \text{ мм}$;

довжина вертикальних електродів: $l = 2,8 \text{ м}$;

відношення відстані між електродами до їх довжини: $\frac{a}{l} = 3$;

глибина закладення контуру заземлення: $t=800 \text{ мм}$;

кліматична зона: I;

електроди розташовані по контуру.

Порядок розрахунку:

1) Визначення опору розтіканню струму для вертикальних електродів за формулою:

$$\rho_B = \rho_{gp} \cdot K_C^B,$$

де K_C^B – коефіцієнт сезону, який враховує промерзання та висихання ґрунту.

Для I кліматичної зони $K_C^B = 1,8 \dots 2$. Приймаємо $K_C^B = 1,9$.

$$\rho_B = 40 \cdot 1,9 = 76 \text{ Ом}\cdot\text{м}$$

2) Визначення опору одиничного вертикального електрода:

$$R_B = 0,366 \cdot \frac{\rho_B}{l} \cdot \left(\lg \frac{2l}{d} + \frac{1}{2} \lg \frac{4S+l}{4S-l} \right),$$

де S – відстань від поверхні землі до середини електрода.

$$S = t_0 + \frac{l}{2} = 0,8 + 1,4 = 2,2 \text{ м}$$

$$R_B = 0,366 \cdot \frac{76}{2,8} \cdot \left(\lg \frac{5,6}{0,085} + \frac{1}{2} \lg \frac{11,6}{6} \right) = 0,366 \cdot 27,14 \cdot 1,96 = 19,47 \text{ Ом}$$

3) Визначення орієнтовної кількості електродів:

$$n_0 = \frac{R_B}{\eta_B \cdot R_\partial},$$

де η_B – коефіцієнт використання вертикальних електродів;

R_∂ – допустимий опір.

Приймаючи коефіцієнт використання вертикальних електродів рівним 1, а допустимий опір рівним 4 Ом отримуємо:

$$n_0 = \frac{19,47}{1 \cdot 4} = 4,87 \approx 5 \text{ шт}$$

4) По значенню n_0 уточнюємо коефіцієнт використання вертикальних електродів:

$$n_1 = \frac{R_B}{\eta_B^{ПО} \cdot R_\partial} = \frac{19,47}{0,825 \cdot 4} = \frac{19,47}{3,3} = 5,9 \approx 6 \text{ шт}$$

5) Визначаємо різницю $n_1 - n_0$ і якщо вона > 1 , то продовжуємо уточнення коефіцієнту використання вертикальних електродів.

$n_1 - n_0 = 1$, значить остаточна кількість електродів складає:
 $n_{\text{ост.}} = n_1 = 6 \text{ шт}$ коефіцієнт використання вертикальних електродів $n_B = 0,825$, а коефіцієнт використання горизонтальних електродів $n_r = 0,64$.

6) Визначаємо довжину горизонтальної сполучної смуги:

$$L = 1,05 \cdot n_{\text{ост.}} \cdot a$$

$$L = 1,05 \cdot 6 \cdot 8,4 = 52,92 \text{ м}$$

7) Визначаємо опір горизонтальної смуги:

$$\rho_{\Gamma} = \rho_{ep} \cdot K_C^{\Gamma},$$

де K_C^{Γ} – коефіцієнт сезону, який враховує промерзання та висихання ґрунту.

Для I кліматичної зони $K_C^{\Gamma} = 4,5 \dots 7$. Приймаємо $K_C^{\Gamma} = 5,75$.

$$\rho_{\Gamma} = 40 \cdot 5,75 = 230 \text{ Ом} \cdot \text{м}$$

8) Визначаємо сумарний опір контуру заземлення:

$$R_{\text{сум}} = \frac{R_B \cdot R_{\Gamma}}{R_B \eta_{\Gamma} + R_{\Gamma} \eta_{\text{ост.}} \eta_B},$$

де R_{Γ} – опір однієї горизонтальної сполучної смуги, який розраховується по формулі:

$$R_{\Gamma} = 0,366 \cdot \frac{\rho_{\Gamma}}{L} \cdot \lg \frac{2L^2}{bt_0}$$

$$R_{\Gamma} = 0,366 \cdot \frac{230}{52,92} \cdot \lg \frac{5601,05}{0,028} = 0,366 \cdot 4,35 \cdot 5,3 = 8,44 \text{ Ом}$$

Підставляючи дані значення отримуємо:

$$R_{\text{сум}} = \frac{19,47 \cdot 8,44}{19,47 \cdot 0,64 + 8,44 \cdot 6 \cdot 0,825} = \frac{164,33}{54,24} = 3,03 \text{ Ом}$$

Отримали $R_{\text{сум}} < R_{\text{прин}}$ ($3,03 \text{ Ом} < 4 \text{ Ом}$), що задовольняє вимогам існуючих норм. Тому приймаємо кількість електродів рівною $n_{\text{ост.}} = 6$, а довжину сполучної смуги рівною $L = 52,92 \text{ м}$.

4.7 Оцінка умов праці по показникам небезпеки та шкідливості

Умови праці – це сукупність факторів виробничого середовища, що впливають на працездатність і здоров'я людини в процесі праці. Удосконалення умов праці, включаючи безпеку праці та охорону здоров'я на виробництві, відіграє надзвичайно важливу роль щодо підвищення продуктивності. Відповідно до гігієнічної класифікації праці ГН 3.3.5-8-6.6.1-2002, умови праці поділяються на 4 класи.

Таблиця 4.2 – Оцінка класу умов праці

Фактори виробничого середовища та трудового процесу	Клас умов праці				Загальна оцінка
	I	II	III	IV	
Мікрокліматичні умови	+				II
Фізичні фактори		+			
Хімічні фактори		+			
Фактори трудового процесу: - тяжкість праці - напруженість праці	+				
	+				

4.8 Протипожежна безпека лабораторії

До первинних засобів пожежогасіння відносяться вогнегасники, внутрішні пожежні крани, пожежний реманент (ящики з піском, бочки з водою, пожежні цебра, совкові лопати, азбестові полотна, повсть, повстина) і пожежний інструмент (багри, ломи, сокори й ін.).

Відповідальність за своєчасне й повне оснащення підприємства первинними засобами пожежогасіння, забезпечення їх технічного обслуговування, навчання працівників правилам користування вогнегасниками несуть керівники цих підприємств. Особи, відповідальні за наявність і готовність засобів пожежогасіння, зобов'язано організувати не рідше одного разу в 6 місяців огляд первинних засобів пожежогасіння з реєстрацією результатів огляду в журналі стану первинних засобів пожежогасіння. виявлені при регулярних оглядах несправності вогнегасників, пожежних кранів і інших засобів пожежогасіння повинні усуватися в найкоротший термін. Несправні вогнегасники (зірвана пломба, недостатність вогнегасного засобу або його відсутність, відсутність або недостатня кількість робочого газу в пусковому балоні, ушкодження запобіжного клапана й т.п.) повинні бути негайно прибрані з приміщення, що захищається, від устаткування й установок і заміни справними. Первинні засоби пожежогасіння повинні бути розміщені в легкодоступних місцях і не повинні заважати при евакуації людей із приміщень. Підступи до місць розміщення первинних засобів пожежогасіння повинні бути постійно вільними.

Використання пожежогасіння речовини й засобів пожежогасіння для господарських, виробничих і інших потреб, не пов'язаних з навчанням добровільної пожежної дружини, гасінням пожежі й ліквідацією стихійних лих, категорично забороняється.

Зняття в експлуатацію і списання вогнегасників, пожежних рукавів і інших засобів пожежогасіння, які стали непридатними при випробуванні, проводиться спеціально призначеною комісією, яка призначається керівником підприємства.

Пожежні щити призначені для розміщення в певному місці ручних вогнегасників, пожежного речовини й інструмента, застосовуваного при ліквідації не розвинених пожеж на об'єктах, у складських приміщеннях і на будівельних майданчиках. Забороняється прикріплювати пожежний речовини до щита цвяхами або твердим дротом і закривати раму на замок. вони повинні

бути опломбованими й відкриватися без особливих зусиль і мати порядкові номери телефону для виклику пожежної охорони.

Вогнегасники, допущені в експлуатацію, повинні мати:

- облікові номери по прийнятій на об'єкті системі нумерації;
- пломби на обладнаннях ручного пуску;
- бірки й маркувальні написи на корпусі, червоне сигнальне фарбування згідно з державними стандартами.

Вогнегасники повинні розміщатися в легкодоступних місцях, де виключене влучення на них прямих приладів. ручні вогнегасники повинні розміщатися методами: навішення на вертикальні конструкції на висот не більше 1.5 м від рівня підлоги до нижнього торця вогнегасника й на відстані, достатньому для її повного відкривання.

4.9 Безпека в надзвичайних ситуаціях

Безпека у надзвичайних ситуаціях – це стан захищеності населення, робітників та службовців, об'єктів економіки та довкілля від небезпеки у надзвичайних ситуаціях.

Згідно Кодексу цивільного захисту України від 01.07.2013 р. «Запобігання виникненню надзвичайних ситуацій – це комплекс правових, соціально-економічних, політичних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних та інших заходів, спрямованих на регулювання техногенної та природної безпеки, проведення оцінки рівнів ризику, завчасне реагування на загрозу виникнення надзвичайної ситуації на основі даних моніторингу, експертизи, досліджень та прогнозів щодо можливого перебігу подій з метою недопущення їх переростання у надзвичайну ситуацію або пом'якшення її можливих наслідків» .

З метою ефективної реалізації завдань цивільного захисту, зменшення матеріальних втрат та недопущення шкоди об'єктам, матеріальним цінностям та довкіллю в разі виникнення надзвичайних ситуацій співробітники

лабораторії здійснюють оповіщення та інформування, укриття у захисних спорудах, евакуацію, інженерний, медичний, психологічний, біологічний, екологічний, радіаційний та хімічний захист.

Відповідно до «Статті 5. Класифікація надзвичайних ситуацій» Кодексу цивільного захисту України від 01.07.2013 р.:

1. Надзвичайні ситуації класифікуються за характером походження, ступенем поширення, розміром людських втрат та матеріальних збитків.

2. Залежно від характеру походження подій, що можуть зумовити виникнення надзвичайних ситуацій на території України, визначаються такі види надзвичайних ситуацій:

- техногенного характеру;
- природного характеру;
- соціальні;
- воєнні.

3. Залежно від обсягів заподіяних надзвичайною ситуацією наслідків, обсягів технічних і матеріальних ресурсів, необхідних для їх ліквідації, визначаються такі рівні надзвичайних ситуацій:

- державний;
- регіональний;
- місцевий;
- об'єктовий.

Функціонування єдиної державної системи цивільного захисту здійснюється згідно з Кодексом цивільного захисту України.

Режим надзвичайного стану для єдиної державної системи цивільного захисту у повному обсязі або частково для окремих її територіальних підсистем тимчасово встановлюється у межах території, на якій введено правовий режим надзвичайного стану відповідно до Закону України "Про правовий режим надзвичайного стану".

Згідно «Статті 34. Інженерний захист територій» :

- проведення районування територій за наявністю потенційно небезпечних об'єктів і небезпечних геологічних, гідрогеологічних та метеорологічних явищ і процесів, а також ризику виникнення надзвичайних ситуацій, пов'язаних з ними;
- віднесення міст до відповідних груп цивільного захисту та віднесення суб'єктів господарювання до відповідних категорій цивільного захисту;
- розроблення та включення вимог інженерно-технічних заходів цивільного захисту до відповідних видів містобудівної і проектної документації та реалізація їх під час будівництва і експлуатації;
- урахування можливих проявів небезпечних геологічних, гідрогеологічних та метеорологічних явищ і процесів та негативних наслідків аварій під час розроблення генеральних планів населених пунктів і ведення містобудування;
- розміщення об'єктів підвищеної небезпеки з урахуванням наслідків аварій, що можуть статися на таких об'єктах;
- розроблення і здійснення заходів щодо безаварійного функціонування об'єктів підвищеної небезпеки;
- будівництво споруд, будівель, інженерних мереж і транспортних комунікацій із заданими рівнями безпеки та надійності;
- будівництво протизсувних, протиповеневих, протиселевих, протилавинних, протиерозійних та інших інженерних споруд спеціального призначення, їх утримання у функціональному стані;
- обстеження будівель, споруд, інженерних мереж і транспортних комунікацій, розроблення та здійснення заходів щодо їх безпечної експлуатації;
- інші заходи інженерного захисту територій залежно від ситуації, що склалася.

Вимоги інженерно-технічних заходів цивільного захисту, дотримання яких обов'язкове під час розроблення містобудівної та проектної документації, визначаються відповідно до Закону України "Про будівельні норми".

Відповідно до «Статті 35. Радіаційний і хімічний захист населення і територій», радіаційний і хімічний захист населення і територій включає:

- 1) виявлення та оцінку радіаційної і хімічної обстановки;
- 2) організацію та здійснення дозиметричного і хімічного контролю;
- 3) розроблення та впровадження типових режимів радіаційного захисту;
- 4) використання засобів колективного захисту;
- 5) використання засобів індивідуального захисту, приладів радіаційної та хімічної розвідки, дозиметричного і хімічного контролю аварійно-рятувальними службами, формуваннями та спеціалізованими службами цивільного захисту, які беруть участь у проведенні аварійно-рятувальних та інших невідкладних робіт, гасінні пожеж в осередках ураження радіаційно і хімічно небезпечних об'єктів та населення, яке проживає у зонах небезпечного забруднення;
- 6) проведення йодної профілактики рятувальників, які залучаються до ліквідації радіаційної аварії, персоналу радіаційно небезпечних об'єктів та населення, яке проживає в зонах можливого забруднення, радіоактивними ізотопами йоду з метою запобігання опроміненню щитоподібної залози;
- 7) надання населенню можливості придбання в особисте користування засобів індивідуального захисту, приладів дозиметричного та хімічного контролю;
- 8) проведення санітарної обробки населення та спеціальної обробки одягу, майна і транспорту;
- 9) розроблення загальних критеріїв, методів та методик спостережень щодо оцінки радіаційної і хімічної обстановки;
- 10) інші заходи радіаційного і хімічного захисту залежно від ситуації, що склалася.

Радіаційний і хімічний захист населення і територій забезпечується:

1) визначенням суб'єктів господарювання, на яких обладнуються місця для проведення санітарної обробки населення та спеціальної обробки одягу, майна і транспорту;

2) завчасним накопиченням і підтриманням у готовності: а) засобів колективного та індивідуального захисту; б) приладів радіаційної та хімічної розвідки, дозиметричного і хімічного контролю; в) засобів фармакологічного протирадіаційного захисту для йодної профілактики населення, рятувальників та персоналу радіаційно небезпечних об'єктів радіоактивними ізотопами йоду з метою запобігання опроміненню щитоподібної залози.

3) здійснення заходів радіаційного і хімічного захисту та його забезпечення покладається на суб'єктів забезпечення цивільного захисту.

4) порядок забезпечення населення і працівників формувань та спеціалізованих служб цивільного захисту засобами індивідуального захисту, приладами радіаційної та хімічної розвідки, дозиметричного і хімічного контролю визначається Кабінетом Міністрів України.

ВИСНОВКИ

У цій роботі досліджено механізми зношування та взаємодії між VM MgO-C та ковшовими шлаками з основністю 1 (CaO/Al₂O₃). Метою цієї роботи було визначити вплив ковшового шлаку та його термодинамічних властивостей на знос захисного MgO-C матеріалу ковша.

1. Дослідження теплофізичних властивостей шлаків показали, що вони сильно відрізняються за в'язкістю в діапазоні температур від 1550°C до 1650°C. В'язкість шлаку Si1 нижча, ніж у Si10 і Si20. Така низька в'язкість призводить до більшої інфільтрації шлаку в вогнетривкий матеріал. Поверхневий натяг зменшується з вмістом SiO₂, що в свою чергу погіршує інфільтрацію.

2. Термодинамічне моделювання за допомогою FactSage 7.2 показало, що шлаки відрізняються за складом твердих фаз MgO та шпінелі. Шлак Si1 насичений MgO і майже не реагує з вогнетривкими матеріалами. Шлак Si10 насичений MgO до 1550°C і починає розчиняти зерна MgO лише при більш високих температурах (з 1600°C). Цей шлак окрім твердого MgO містить шпінель. Шлак Si20 ненасичений MgO при всіх досліджених температурах і містить до 15 мас.% твердої фази шпінелі. Шлак Si20 розчиняє зерна MgO і утворює ще одну фазу шпінелі. Ця фаза шпінелі гальмує інфільтрацію шлаку у VM.

3. Досліджені VM відрізняються вмістом C та типом зерен MgO. У вогнетривкому матеріалі з 13% C відбувається карботермічна реакція з утворенням газу Mg і подальшим утворенням нового шару MgO. Новий шар MgO уповільнює інфільтрацію шлаку. Матеріал M3 забруднений Fe₂O₃, SiO₂, CaO та Al₂O₃. З цих оксидів утворюється рідкий шлак. Шлак накопичується на кордонах зерен, що призводить до ослаблення адгезії зерен і подальшого виходу зерен MgO із матриці.

4. Механізми зношування вогнетривких MgO-C матеріалів та взаємодії шлака нижче.

1) M1, Si1, 1550°C:

- Сильна інфільтрація шлаку.
- Слабка карботермічна реакція між MgO та C у VM.
- Утворення рідкої фази чавуну.
- Розчинення шлаком CaO і SiO₂ із VM, змінюючи хімічний склад та його в'язкість.

2) M1, Si1, 1650°C:

- Дуже сильна інфільтрація шлаку.
- Дуже сильна карботермічна реакція між MgO та C у VM з утворенням нового шару MgO.
- Сповільнення подальшої інфільтрації за рахунок нового шару MgO.
- Утворення рідкої фази чавуну.
- Розчинення шлаком CaO і SiO₂ із VM, змінюючи хімічний склад та його в'язкість.

- Легке розчинення шлаком MgO із VM, зміна хімічного складу шлаку та його в'язкості.

3) M1, Si10, 1550°C:

- Інфільтрація шлаку.
- Слабка карботермічна реакція між MgO та C у VM.
- Утворення рідкої фази чавуну.
- Розчинення шлаком CaO і SiO₂ із VM, змінюючи хімічний склад та його в'язкість.

- Невелике утворення шпінелі між VM та шлаком.

4) M1, Si10, 1650°C:

- Дуже сильна інфільтрація шлаку.
- Дуже сильна карботермічна реакція між MgO та C у VM з формуванням нового шару MgO.
- Сповільнення подальшої інфільтрації за рахунок нового шару MgO.
- Утворення рідкої фази чавуну

- Розчинення шлаком CaO і SiO₂ із VM, змінюючи хімічний склад та його

в'язкість.

- Сильне розчинення шлаком MgO із VM, зміна хімічного складу шлаку та його в'язкості.

5) M1, Si20, 1550°C:

- Слабка інфільтрація шлаку.

- Слабка карботермічна реакція між MgO та C у VM.

- Утворення рідкої фази чавуну.

- Розчинення шлаком CaO і SiO₂ із VM, змінюючи хімічний склад та його в'язкість.

- Сильне розчинення шлаком MgO із VM, зміна хімічного складу шлаку та його в'язкості.

- Сильне утворення шпінелі між вогнетривким матеріалом та шлаком з формуванням захисного шару шпінелі.

6) M1, Si20, 1650°C:

- Інфільтрація шлаку.

- Дуже сильна карботермічна реакція між MgO та C у VM з формуванням нового шару MgO.

- Сповільнення подальшої інфільтрації за рахунок нового шару MgO.

- Утворення рідкої фази чавуну.

- Розчинення шлаком CaO і SiO₂ із VM, змінюючи хімічний склад та його в'язкість.

- Сильне розчинення шлаком MgO із VM, зміна хімічного складу шлаку та його в'язкості.

- Утворення шпінелі між вогнетривким матеріалом та шлаком з формуванням захисного шару шпінелі.

7) M2, Si10, 1550°C:

- Інфільтрація шлаку.

- Дуже слабка карботермічна реакція між MgO та C у VM.

- Утворення рідкої фази чавуну.
- Розчинення шлаком CaO і SiO_2 із ВМ, змінюючи хімічний склад та його в'язкість.

- Невелике утворення шпінелі між ВМ та шлаком.

8) М2, Si10, 1650°C:

- Дуже сильна інфільтрація шлаку.
- Карботермічна реакція між MgO та C у ВМ з формуванням нового шару MgO .

- Сповільнення подальшої інфільтрації за рахунок нового шару MgO .

- Утворення рідкої фази чавуну.
- Розчинення шлаком CaO і SiO_2 із ВМ, змінюючи хімічний склад та його в'язкість.

- Сильне розчинення шлаком MgO із ВМ, зміна хімічного складу шлаку та його в'язкості.

9) М3, Si10, 1550°C:

- Інфільтрація шлаку.
- Дуже слабка карботермічна реакція між MgO та C у ВМ.
- Утворення рідкої фази чавуну.
- Утворення рідкого шлаку із домішок у ВМ на кордоні зерен.
- Зерна MgO випадають із матриці MgO .
- Розчинення шлаком CaO і SiO_2 із ВМ, змінюючи хімічний склад та його в'язкість.

- Невелике утворення шпінелі між ВМ та шлаком.

10) М3, Si10, 1650°C:

- Дуже сильна інфільтрація шлаку.
- Карботермічна реакція між MgO та C у ВМ з формуванням нового шару MgO .

- Сповільнення подальшої інфільтрації за рахунок нового шару MgO .

- Утворення рідкої фази чавуну.
- Утворення рідкого шлаку із домішок у ВМ на кордоні зерен.

- Зерна MgO випадають із матриці MgO .
- Розчинення шлаком CaO і SiO_2 із BM , змінюючи хімічний склад та його в'язкість.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Seetharaman, Seshadri; McLean, Alexander; Guthrie, Roderick; Sridhar, Seetharaman: Process phenomena. Amsterdam: *Elsevier* (Vol. 2), 2014 – pp. 283 – 234.
2. Systematische Untersuchung des Abbrandverhaltens diverser Legierungsmittel im Zuge der sekundärmetallurgischen Behandlung von Stählen. Masterarbeit. Gerd Christian Eibisberger. Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Johannes Schenk Leoben, im März – 2013.
3. Mikroanalytische Untersuchungen über die Einbindung von Phosphor in LD-Schlacken. Microanalytical Research into the Bonding of Phosphorus in LD-Slags. *Riginalarbeit Published*: March 2012 – Volume 157, pages 136 – 143.
4. Rolf Bode, Gerd Hartmann, Klaus-Peter Imlau: Stahlfeinbleche für den Automobilbau, *Verlag moderne industrie*, 2000, ISBN 3478931630.
5. <https://automotive.arcelormittal.com/products/flat/HYTSS/IF>
6. Einfluß von Legierungselementen aus HOCHSCHULE BREMEN UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES.pdf
7. Cite this paper Švábenská, E., Chlupová, A., Foldyna, J., Schneeweiss, O. (2021). Evolution of Microstructure of Silicon Steel After Pulsating Water Jet Treatment. In: Klichová, D., Sitek, L., Hloch, S., Valentinčíč, J. (eds) *Advances in Water Jetting. Water Jet 2019. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-53491-2_23.
8. Der Verschleiß von feuerfesten Schieberplatten durch Korrosion. An der Montanuniversität Leoben eingereichte Dissertation zur Erlangung des wissenschaftlichen Grades eines. Doktors der montanistischen Wissenschaften. DI Mira Annika Müller Leoben, 2010.
9. State of the Art in the Control of Inclusions during Steel Ingot Casting. October 2006. *Metallurgical and Materials Transactions*. B 37(5):733 - 761. DOI:10.1007/s11663-006-0057-0.

https://www.researchgate.net/publication/225114078_State_of_the_Art_in_the_Control_of_Inclusions_during_Steel_Ingot_Casting.

10. Verlag Stahleisen.; Slag Atlas.; Verein Deutscher Eisenhüttenleute. ISBN 3514004579.: 2 vol (156 p.).

11. M. Koltermann. Feuerfeste Baustoffe-Rückblick und Prognosen. Stahl und Eisen N (91). 1991. S. 41-48.

12. Ein Beitrag zur Verschlackung von MgO in sekundärmetallurgischen Schlacken. Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg genehmigte. DISSERTATION zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur Dr.-Ing., Tag der Verleihung: 29.04.2011.

13. Chair of Ferrous Metallurgy Master's Thesis MgO-C Refractory-Slag interaction: A Study on the effect of antioxidants and slag MgO content on MgO-C refractory-slag interactions in Si-killed steel refining. Oluwabukunmi Omotola Otegbeye December 2022.

14. Volkova, O., Scheller, P. R., & Lychatz, B. (2014). Kinetics and Thermodynamics of Carbon Isothermal and Non-isothermal Oxidation in MgO-C Refractory with Different Air Flow. Metallurgical and Materials Transactions B, 45(5), 1782–1792. doi:10.1007/s11663-014-0115-y.

15. Volkova, O., Sahebkar, B., Hubalkova, J., Aneziris, C. G., & Scheller, P. R. (2008). Ladle Heating Procedure and Its Influence on the MgO–C-Oxidation. Materials and Manufacturing Processes, 23(8), 758–763. doi:10.1080/10426910802381975.

16. A study on the mechanism of reaction between refractory materials and aluminium deoxidised molten steel . Associate Professor Teknik Dr. Docent Voicu Brabie. First published: 13 December 2016 <https://doi.org/10.1002/srin.199700542>.

17. Brabie, V. A study on the mechanism of reaction between refractory materials and aluminium deoxidised molten steel. Steel Res. 1997, 68, 54–60.

18. X.C. Li, B.Q. Zhu and T.X. Wang, Ceram. Int., 38 (2012) 2105–2109.

19. R.K. Sauerbrey, G. Mori, C. Majcenovic and H. Harmuth, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 1–5.
20. B.J. Monaghan, S.A. Nightingale, Q. Dong and M. Funcik, *Eng.*, 2 (2010) 496–501.
21. Національна академія наук України, інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України. ВД «Академперіодика», НАН України «*Металофізика та новітні технології*» ‘metallophysics and advanced technologies’. Volume 45, No. 2; February, 2023.
22. Huihua, W., Channa, W., Yingjun, X., Kun, J., Tianpeng, Q., Jun, T., & Deyong, W. (2018). Induced Electro-Deposition of High Melting-Point Phases on MgO–C Refractory in CaO–Al₂O₃–SiO₂ – (MgO) Slag at 1773 K. *High Temperature Materials and Processes*, 0(0). doi:10.1515/htmp-2018-0035.
23. D.Y. Wang, X.B. Li, H.H. Wang, Y. Min, et al, *J. Non-Cryst. Solids*, 358 (2012), pp. 1196–1201.
24. H. Wang, B. Glaser and S. Du, *Metall. Mater Trans. B.*, 46 (2015), pp. 749 –757.
25. Melt corrosion of oxide and oxide–carbon refractories. W.E. Lee The Department of Engineering Materials The University of Sheffield, Mappin Street, Sheffield, S1 3JD, UK & S. Zhang. Pages 77-104 | Published online: 18 Jul 2013. Cite this article <https://doi.org/10.1179/095066099101528234>.
26. Corrosion of Ceramic Materials By Ronald A. McCauley. 23 January 2013. <https://doi.org/10.1201/b13732>.
27. Zhang, L.; Aoki, J.; Thomas, B.G. Inclusion removal by bubble flotation in a continuous casting mold. *Metall. Mater. Trans.* 2006, 37, 361 – 379.
28. Powder Technology Volume 448, 1 December 2024, 120311. Removal and distribution behaviors of inclusion particles in the steel melt under different rotation modes during continuous casting.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2024.120311>.

29. Li, Y.; Yang, W.; Zhang, L. Formation Mechanism of MgO Containing Inclusions in the Molten Steel Refined in MgO Refractory Crucibles. *Metals* 2020, 10, 444.
30. Tripathi, N. N., Nzotta, M., Sandberg, A., & Sichen, D. (2004). Effect of ladle age on formation of non-metallic inclusions in ladle treatment. *Ironmaking & Steelmaking*, 31(3), 235–240. doi:10.1179/030192304225011025.
31. Michel Le Bellac, Université de Nice, Sophia Antipolis, Fabrice Mortessagne, Université de Nice, Sophia Antipolis, G. George Batrouni, Université de Nice, Sophia Antipolis. «Equilibrium and Non-Equilibrium Statistical Thermodynamics». December 2009. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511606571>.
32. Landau, L. D.; Lifshitz, E.M. (1987). *Fluid Mechanics* (2nd ed.). Elsevier. ISBN 978-0-08-057073-0.; Landau & Lifshitz 1987.
33. Gerthsen Physik 25. Auflage; 3 kapittel; Grundlagen der kinetischen Gastheorie; 110/111 Seite.
34. Physikalisches Praktikum Wolfgang Schenk Friedrich Kremer Hrsg. 14. Auflage, Seite 91. pdf
35. Experimentalphysik, *Mechanik und Wärme*, 2015, s.180. pdf
36. Paul A. Tipler Gene Mosca; Physik für Wissenschaftler und Ingenieure, Kapitel 10.1; seite 373.
37. Heller, H.P.; Hoetzel, M.; Lychatz, B.; Haustein, N. Avoidance of Calibrating Errors with Viscosity Measurements of Metallurgical Slags. *Steel Res. Int.* 2013, 84, 982–990.
38. Chebykin, D.; Heller, H.P.; Dubberstein, T.; Korobeinikov, I.; Volkova, O. Viscosity Measurement of Slags using Rotating Bob and Vibrating Finger Viscometer. *ISIJ Int.* 2017, 57, 1319–1326.
39. Kovtun, O.; Korobeinikov, I.; C, S.; Shukla, A.K.; Volkova, O. Viscosity of BOF Slag. *Metals* 2020, 10, 982. <https://doi.org/10.3390/met10070982>
40. T. Dubberstein, M. Hötzel, R. Hagemann, P. Heller, P.R. Scheller, *Steel Res. Int.* 82, 1122 (2011).
41. T. Dubberstein, H.-P. Heller, *Adv. Eng. Mater.* 15, 583 (2013).

42. Korobeinikov, I., Chebykin, D., Seetharaman, S. et al. Effect of Boron Micro-alloying on the Surface Tension of Liquid Iron and Steel Alloys. *Int J Thermophys* 41, 56 (2020).

43. Jing Li a, Carlos Amador b and Mark R. Wilson. « Computational predictions of interfacial tension, surface tension, and surfactant adsorption isotherms». DOI: 10.1039/D3CP06170A (Paper) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2024, 26, 12107-12120.

44. E. Schrödinger, *Ann. Phys. Berlin* 351, 413 (2015)

45. http://fy.chalmers.se/~f10mh/Halvarsson/EM_intro_course_files/LEO32%20Software%20Manual.pdf

46. Song, M., Shu, Q., Sichen, D. Viscosities of the Quaternary Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂ Slags. *Steel research int.*, 2011, 82, pp. 260 – 268.

<https://doi.org/10.1002/srin.201000150>.

47. Xin, J., Wang, N., Chen, M., Gan, L., Surface Tension Calculation of Molten Slag in SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO Systems Based on a Statistical Modelling Approach. *ISIJ International*, 2019, 59, pp. 759 – 767.

<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-746>.

48. Mills, K.C., Keene, B.J., Physical properties of BOS slags. *International Materials Reviews*, 987,1, 1-120. <https://doi.org/10.1179/095066087790150296>

49. M. Jiang, X. Wang, B. Chen, W. Wang, Formation of MgO-Al₂O₃ inclusions in high strength alloyed structural steel refined by CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slag, *ISIJ Int.* 48 (2008) 885–890.

<https://doi.org/10.2355/isijinternational.48.885>.

50. A. Yehorov, G. Ma, O. Volkova, Interaction between MgO–C-bricks and ladle slag with a 1:1 CaO/Al₂O₃ ratio and varying SiO₂ content, *Ceram. Int.* 47 (2021) 11677–11686. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.007>.

51. Левченко О.Г. Охорона праці у зварювальному виробництві: Навчальний посібник. – К.: Основа, 2010. – 240 с.

52. ДСН 3.3.6.042-99. Державні санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень.

53. ДСН 3.3.6.037-99. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку.

Додаток А

Ілюстративний матеріал до кваліфікаційної роботи магістра

**Харківський національний автомобільно-дорожній
університет**

**Кафедра технології металів та матеріалознавства
імені О.М. Петриченка**



**ВПЛИВ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ШЛАКУ НА
РУЙНУВАННЯ ВОГНЕТРИВКОГО MgO-C МАТЕРІАЛУ ДЛЯ
СТАЛЕРОЗЛИВНОГО КОВША**

Виконав:

студент гр. МС-65-23 Д.М. Ткаченко

Керівник:

д-р техн. наук, проф.. Глушкова Д.Б.

м. Харків

Об'єкт, мета та методи дослідження

Об'єкт дослідження: Рафінуючі шлаки з вмістом SiO_2 від 1 до 20% та вогнетривкі матеріали MgO-C ковша з 5 та 13% вуглецю.

Мета роботи: оцінити вплив термодинамічних властивостей шлаку на руйнування вогнетривкового MgO-C матеріалу для сталерозливного ковша.

Методи дослідження: реометрія, методика МВР, метод занурення вогнетривів у розплавлений шлак, оптична та SEM мікроскопія.

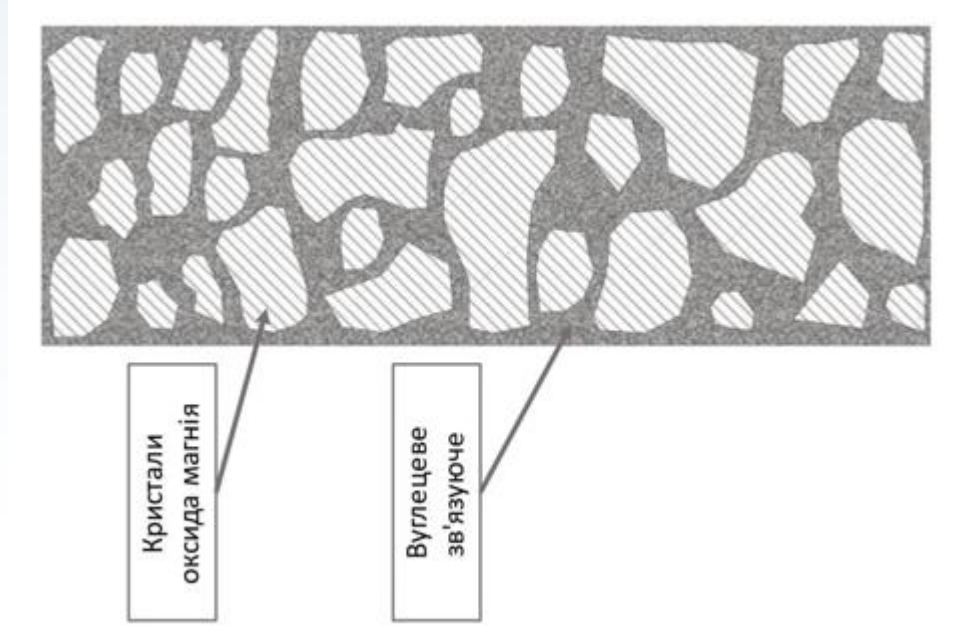


Рис. 1. Вогнетривка MgO-C система

Таблиця 1. Хімічний склад шлаків (мас.%) та розрахункова температура ліквідусу (°C).

Шлаки	Хімічний склад					T_{liq}	
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃		MnO
Si1	43.20	43.44	1.08	11.03	1.15	0.10	1661
Si10	36.46	39.64	10.69	12.59	0.56	0.06	1596
Si20	32.67	31.06	22.65	12.96	0.61	0.05	1675

Таблиця 2: Хімічний склад [мас.%) та відкрита пористість [об. %) вогнетривких матеріалів

Матеріали	Хімічний склад					Відкрита пористість		
	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Залишковий вуглець	Після 20 °C 1000 °C	
M1	97.5	0.6	1.2	0.6	0.1	13	4	6.5
M2	97.5	0.6	1.2	0.6	0.1	5	5	8
M3	94.2	1.8	2.0	1.8	0.2	5	7.5	10

Термодинамічні симуляції зі шлаками

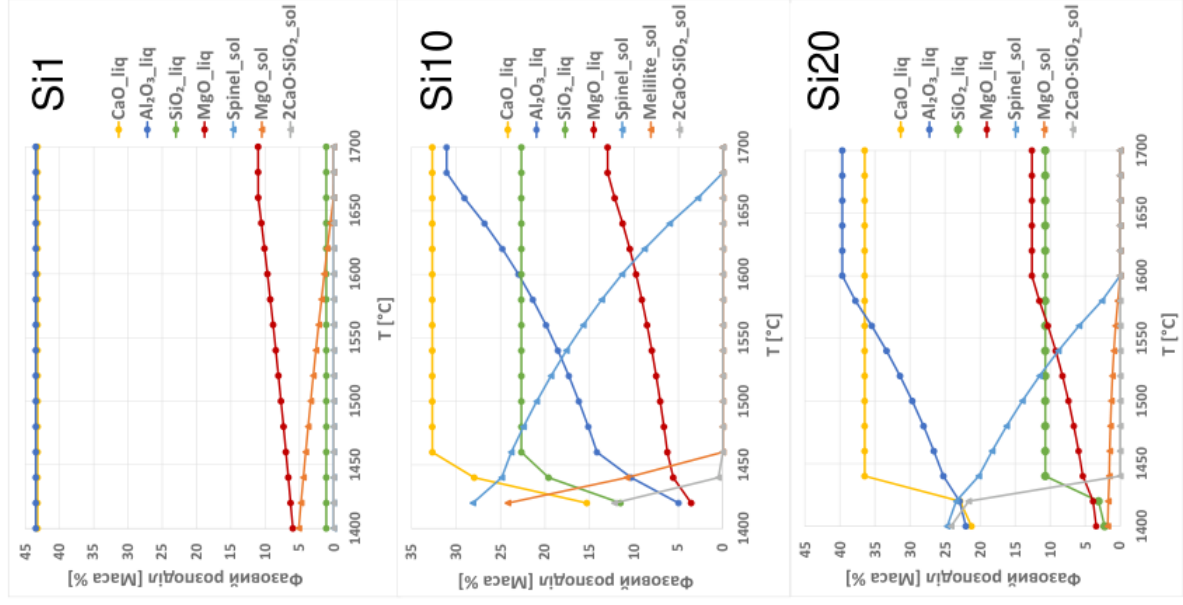


Рис. 3 Фазовий розподіл шлаків

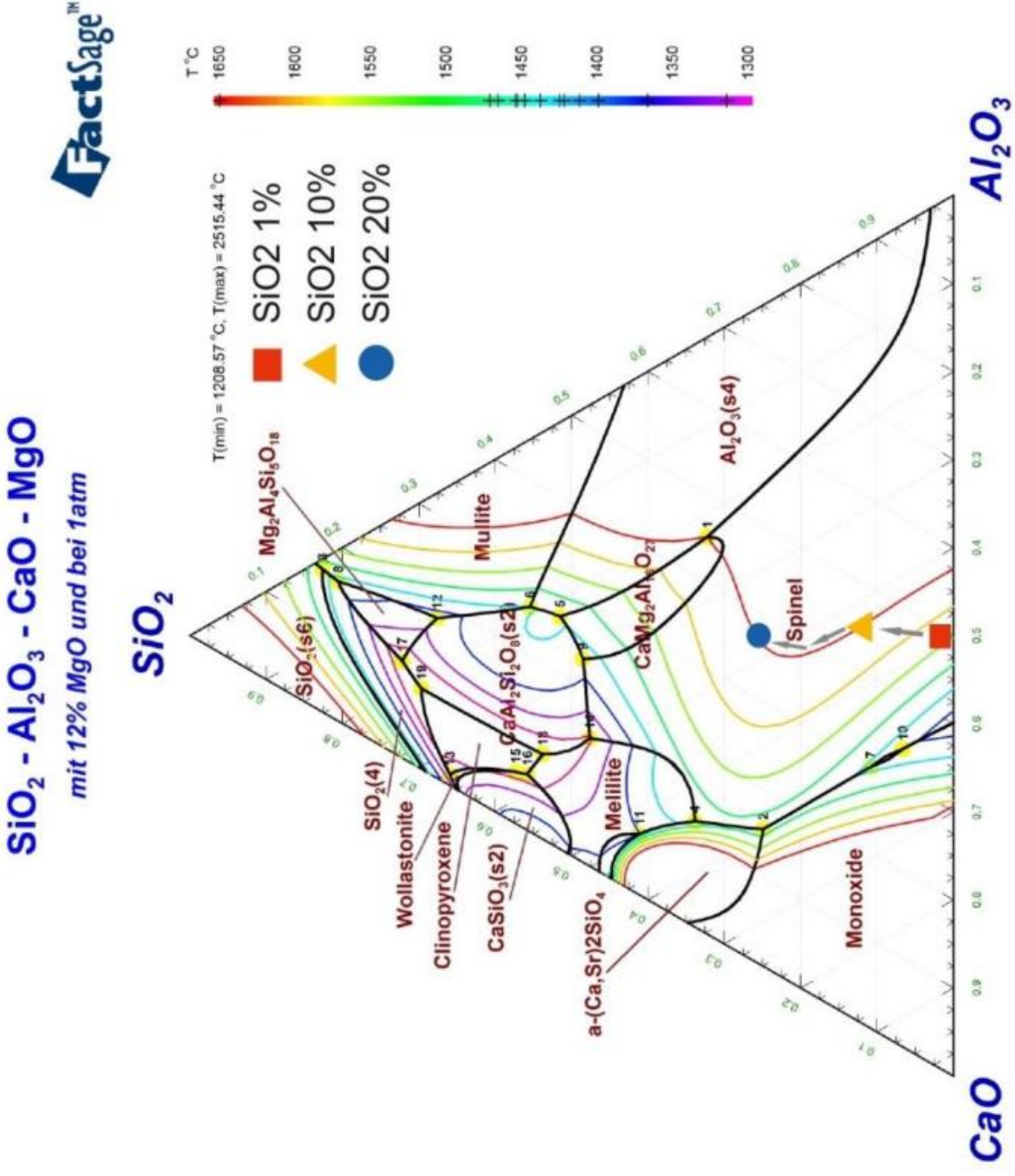


Рис. 4 Фазова діаграма ковшового шлаку

Термодинамічні симуляції між шлаками та MgO-C

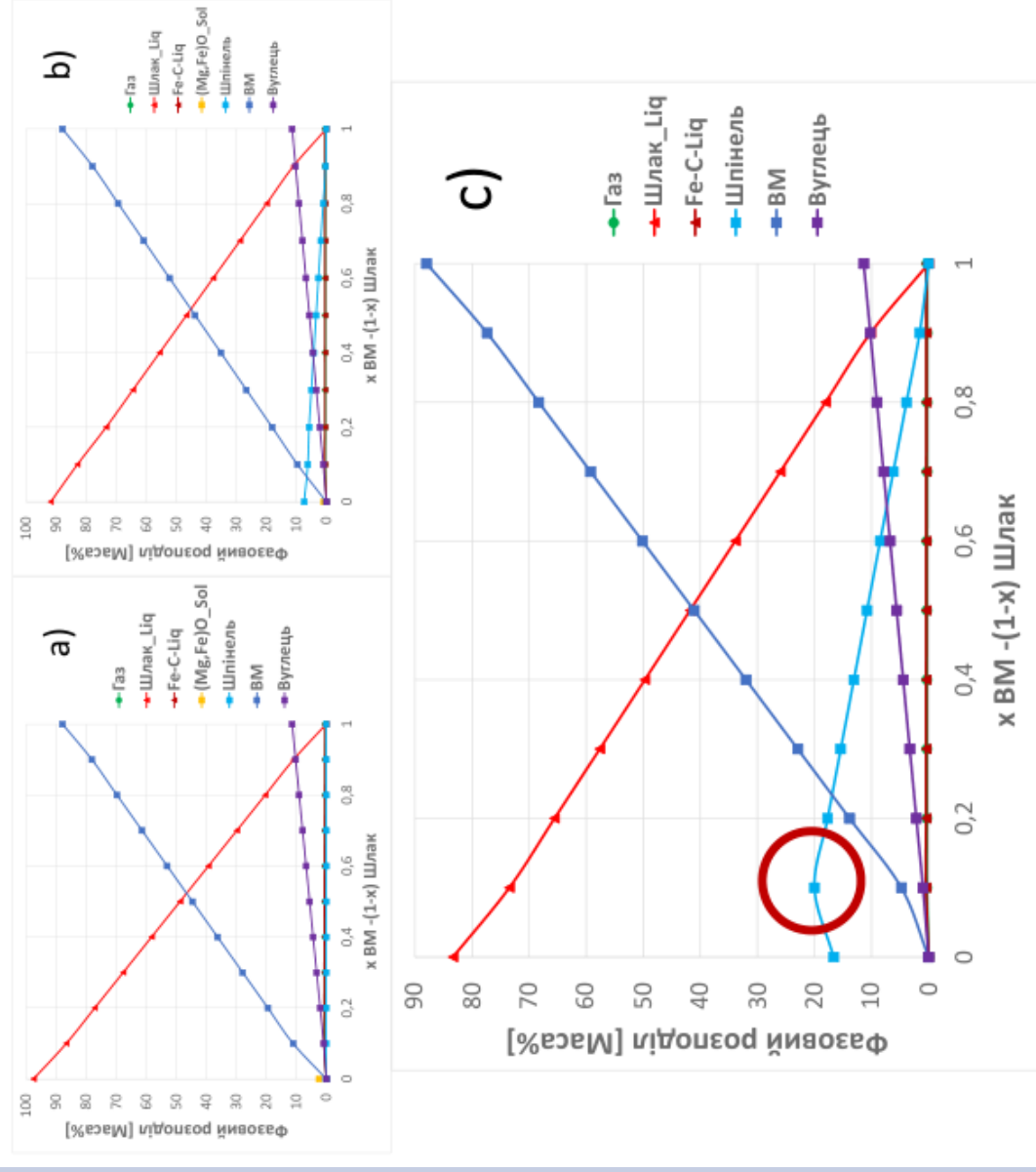


Рис. 5 Взаємодія при 1550 °С між матеріалом М1 і шлаками: а) Si10, б) Si11, в) Si20

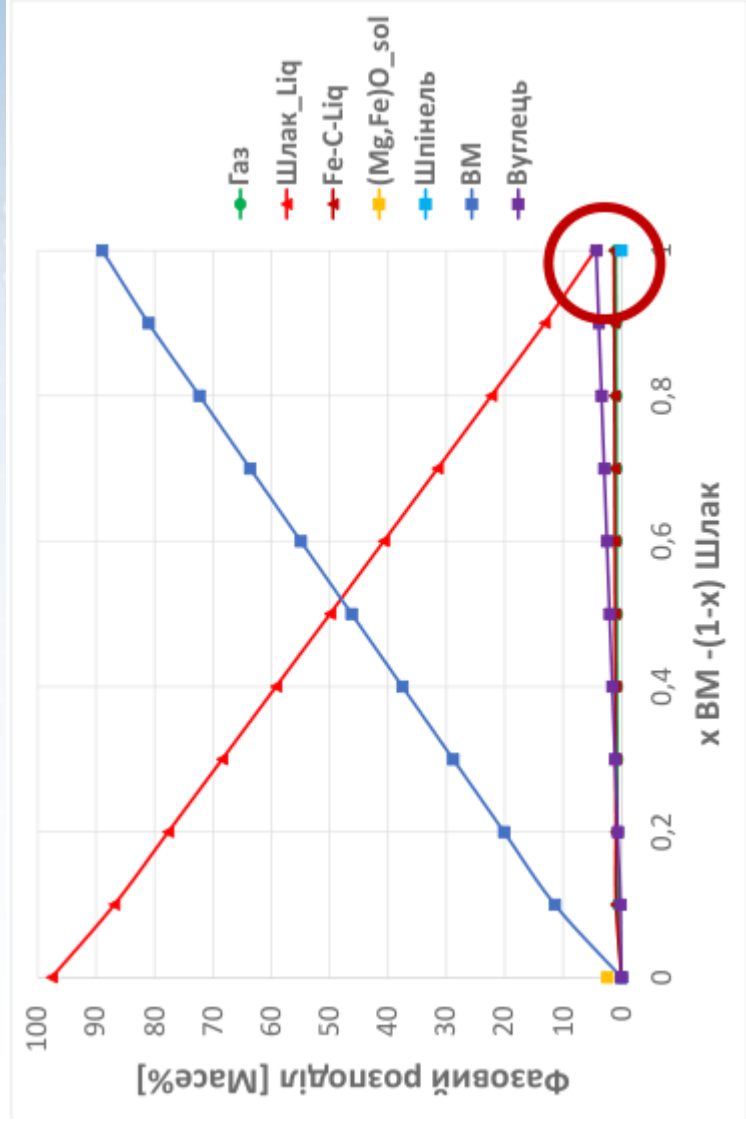


Рис. 6. Взаємодія між матеріалом М3 та шлаком Si11 при 1550°С

Термофізичні властивості шлаків

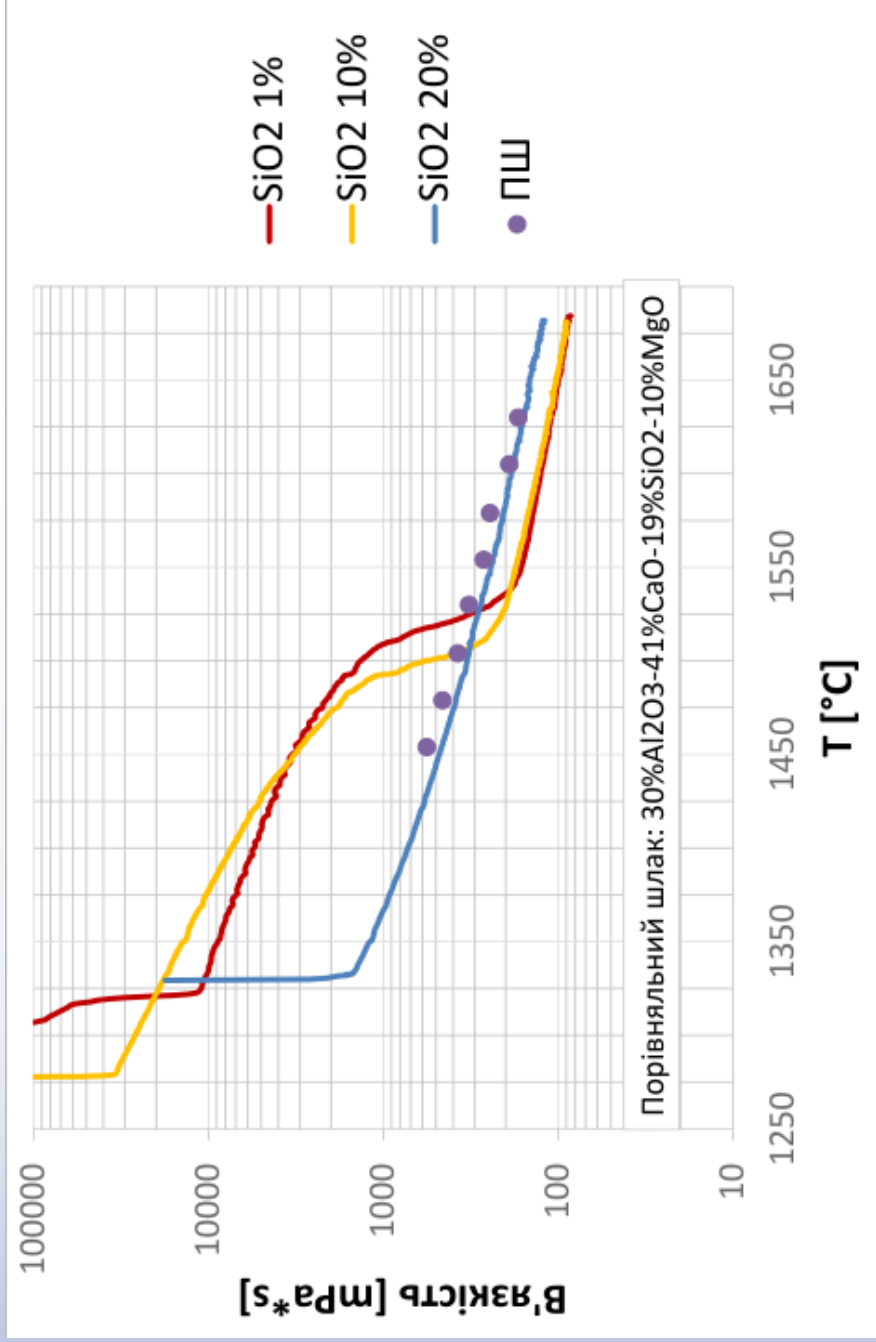


Рис. 7. Представлення кривих в'язкості зі збільшенням вмісту SiO₂

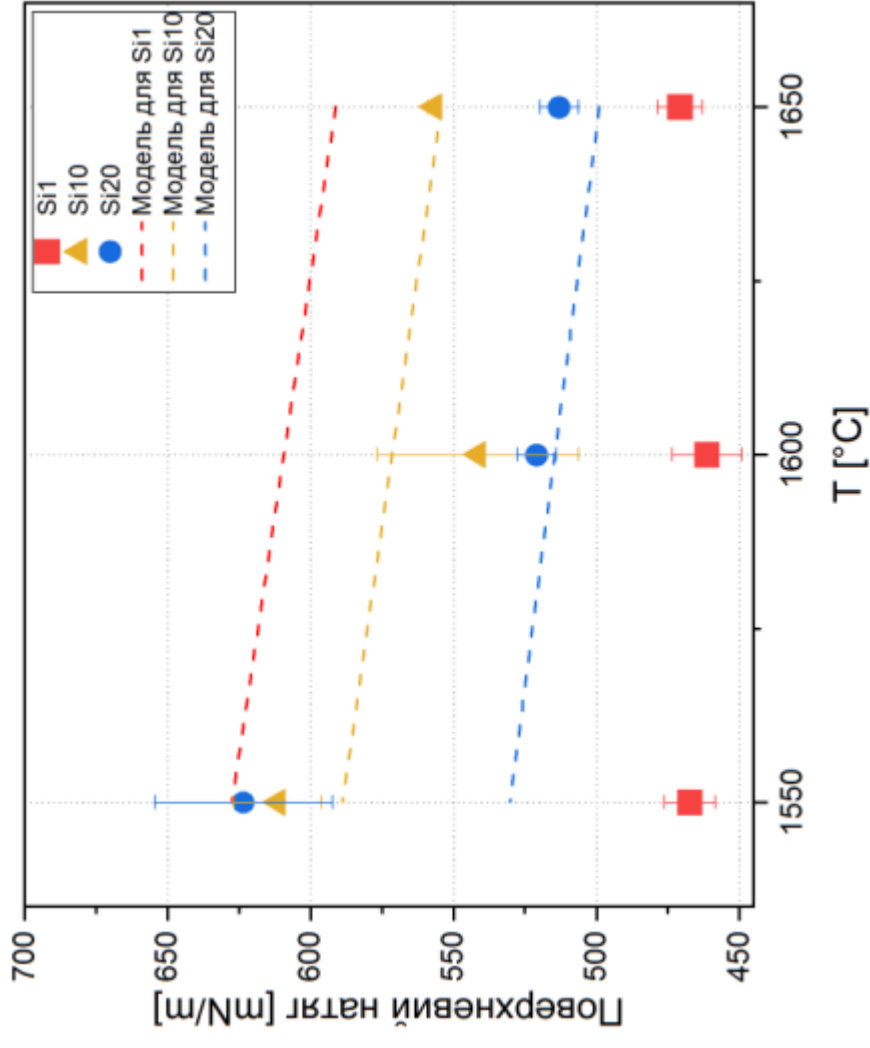


Рис. 8. Вимірний та розрахунковий поверхневий натяг у [mN/m] графічно зображений

Корозійний тест

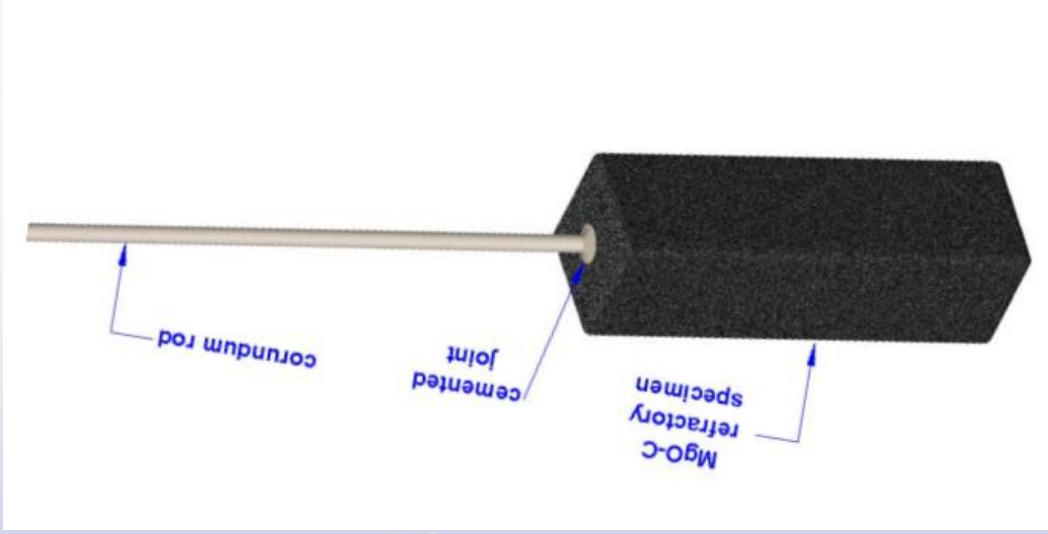


Рис. 9. Зразок MgO-C вогнетриву для тесту із зануренням у розплавлений шлак

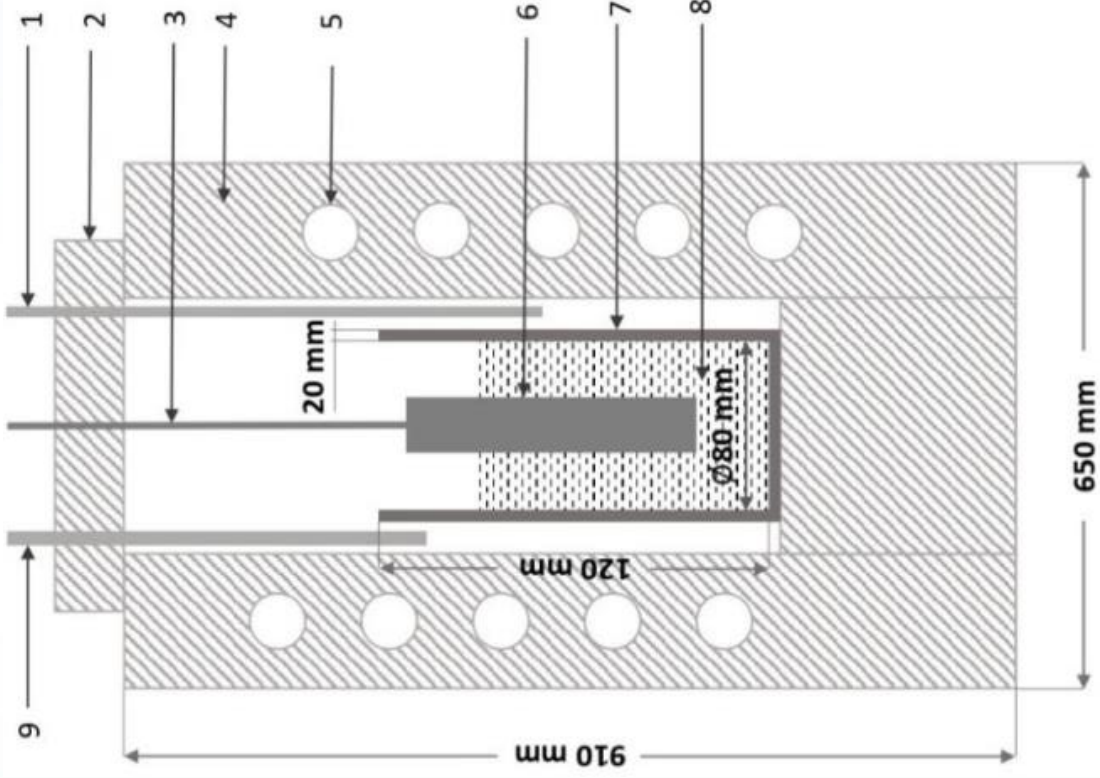


Рис.10. Схематичне зображення печі під час корозійного тесту:

- 1) термопара В-типу в керамічній захисній трубці,
- 2) керамічна кришка,
- 3) корунд-утримувач,
- 4) піч,
- 5) індуктор,
- 6) проба MgO-C,
- 7) графітовий тигель,
- 8) розплавлений шлак,
- 9) керамічна трубка з захисним газом аргону, швидкість потоку 4л/хв.

SEM-EDX Картування

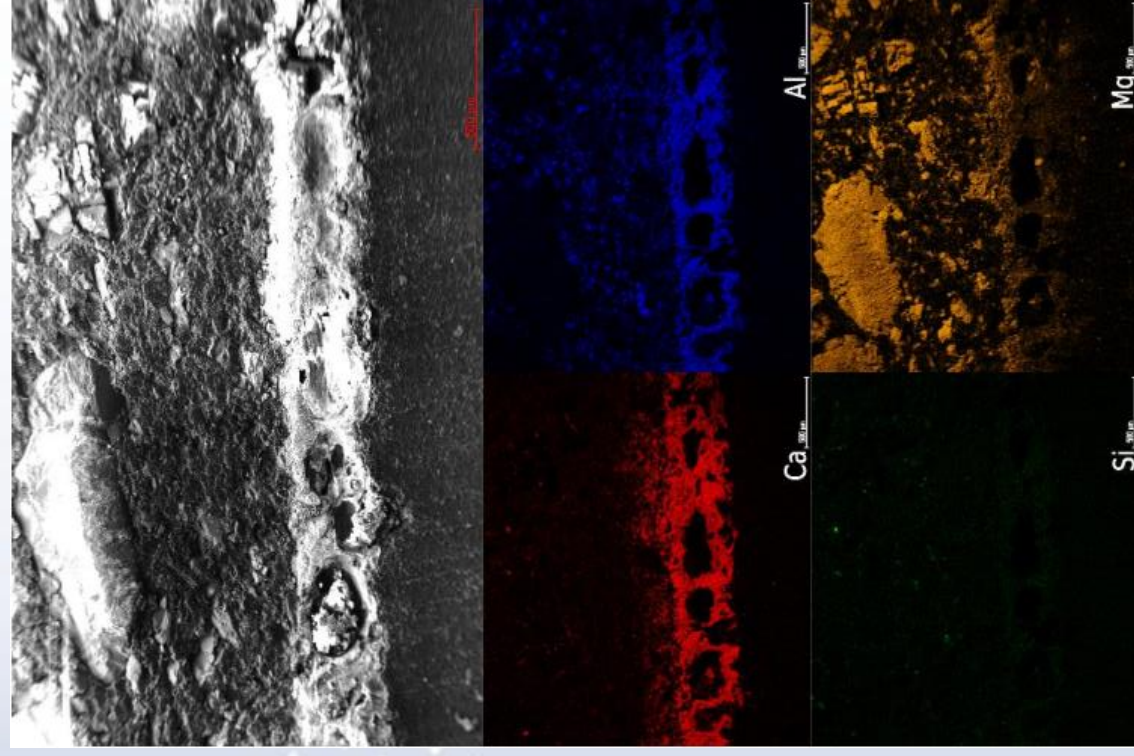


Рис. 11. Картування зразка M1 після занурення в шлак Si1 на 30 хв при 1600 °C

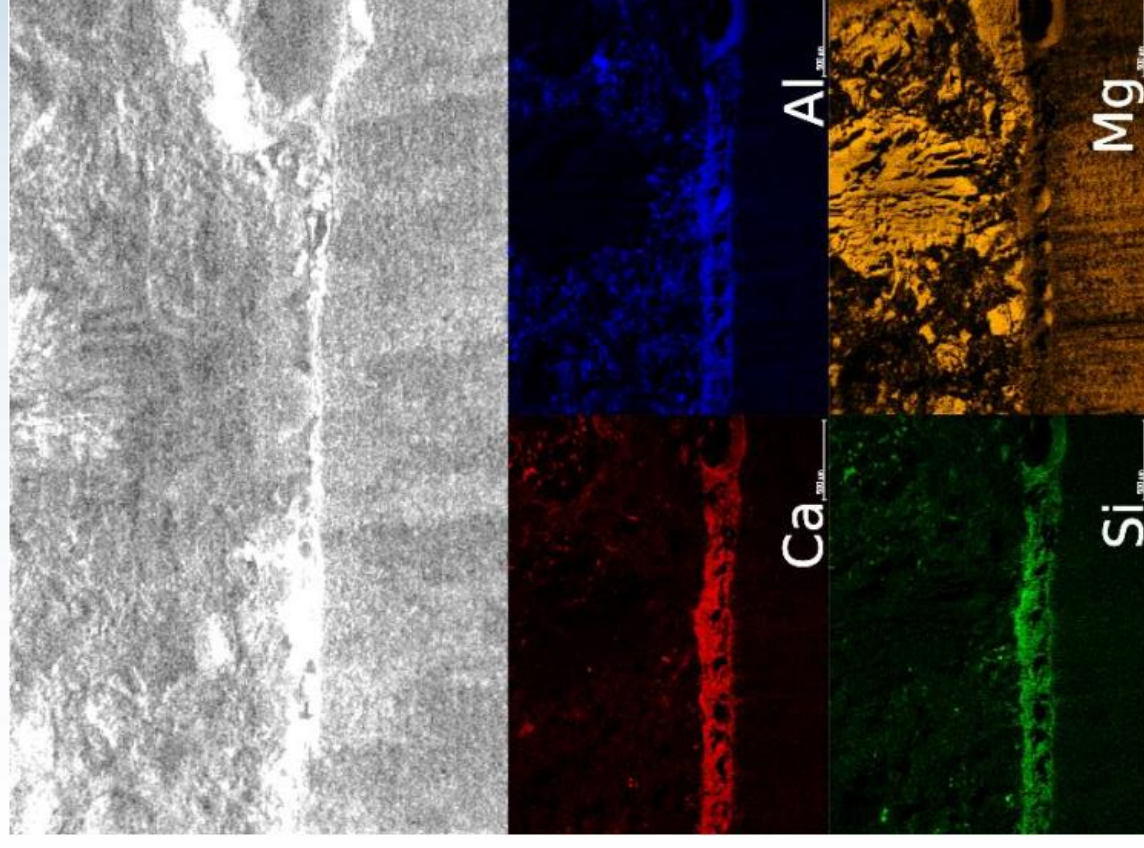


Рис. 12. Картування зразка M1 після занурення в шлак Si20 на 30 хв при 1600 °C

SEM та оптичний аналіз

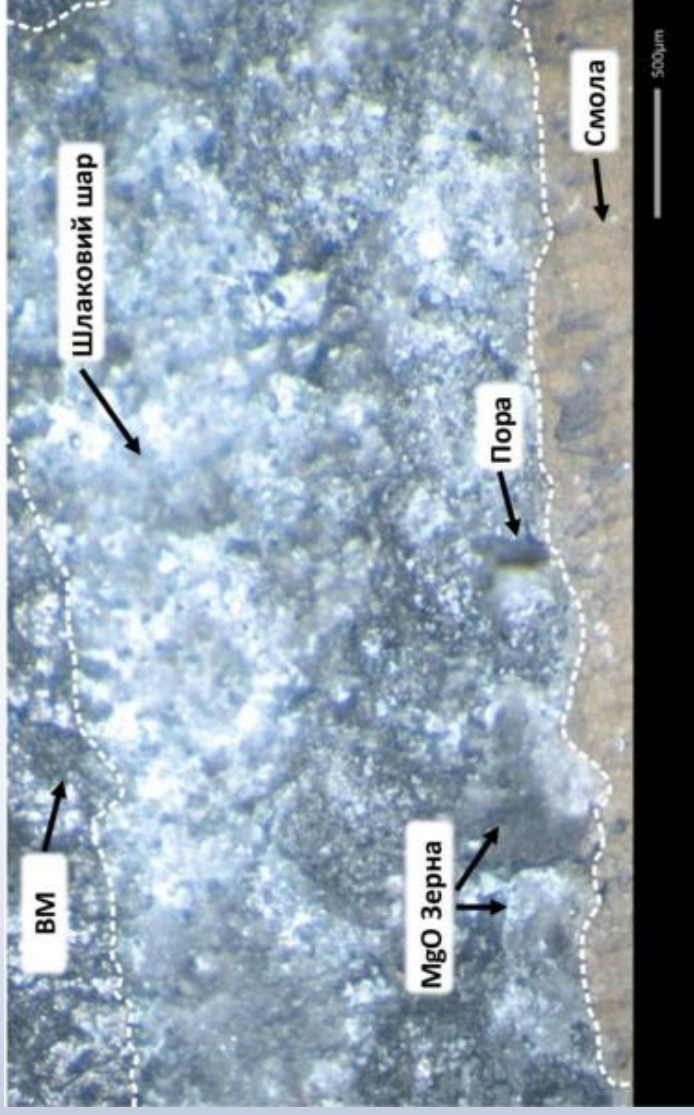


Рис. 13. M1 після занурення у шлак Si1 на 60 хв при 1550 °C

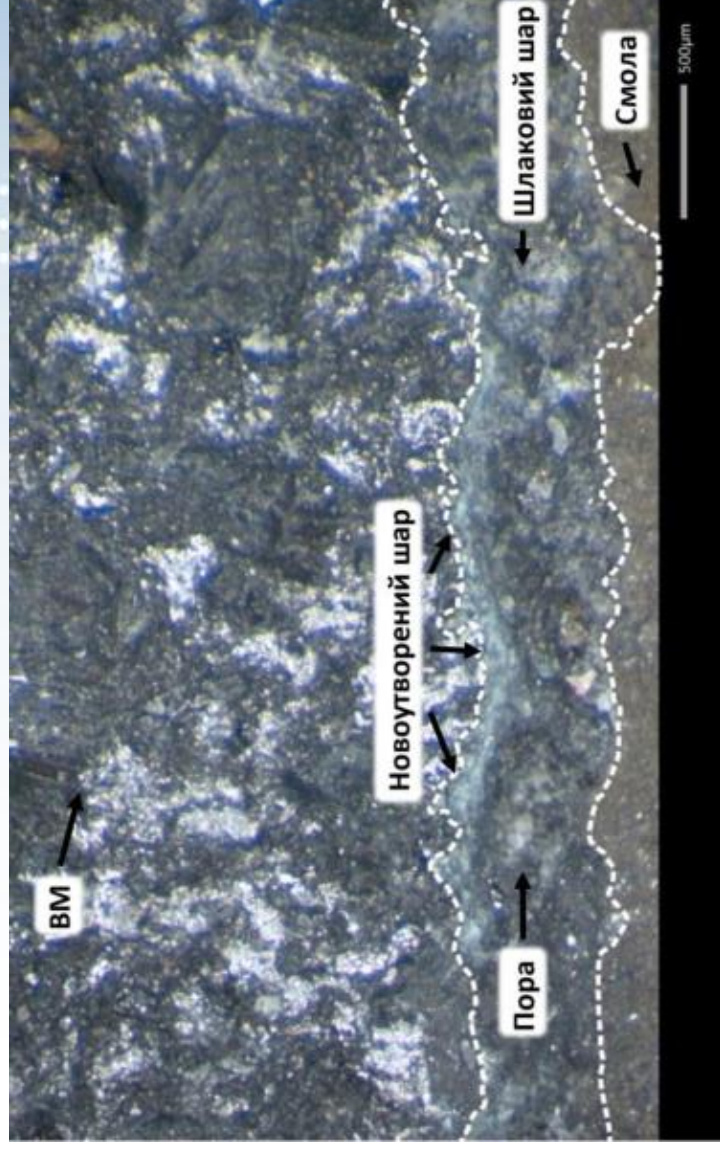


Рис. 14. Оптичне фото зразка M1 після занурення у шлак Si20 за 30 хв при 1650 °C

SEM та оптичний аналіз

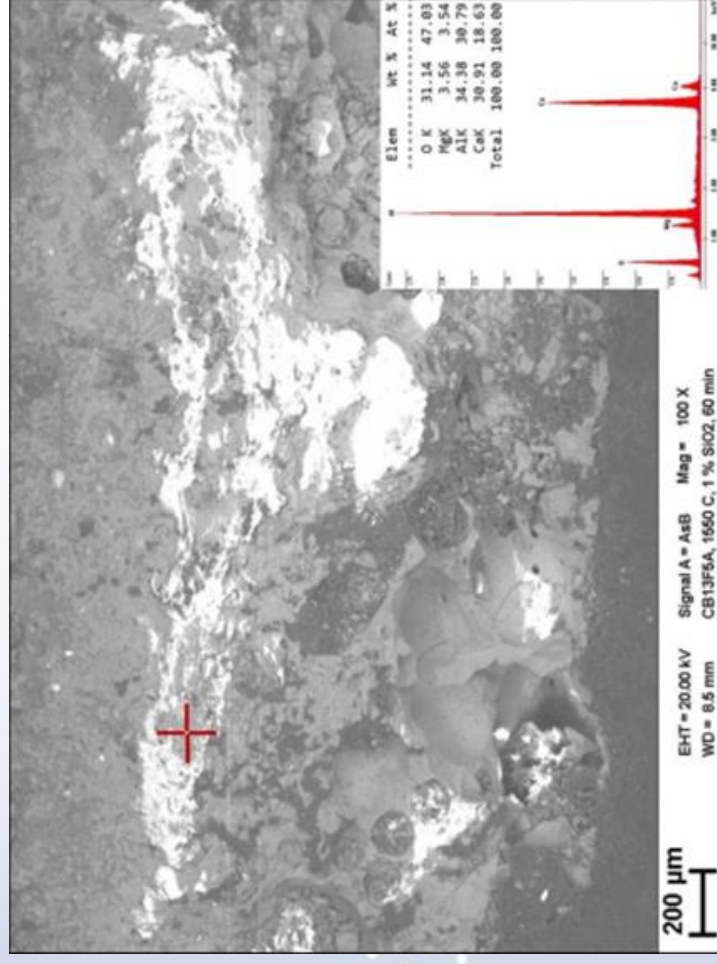


Рис. 15. Інфільтраційний шар шлаку
Si1 60 хв і 1550 °C у М1

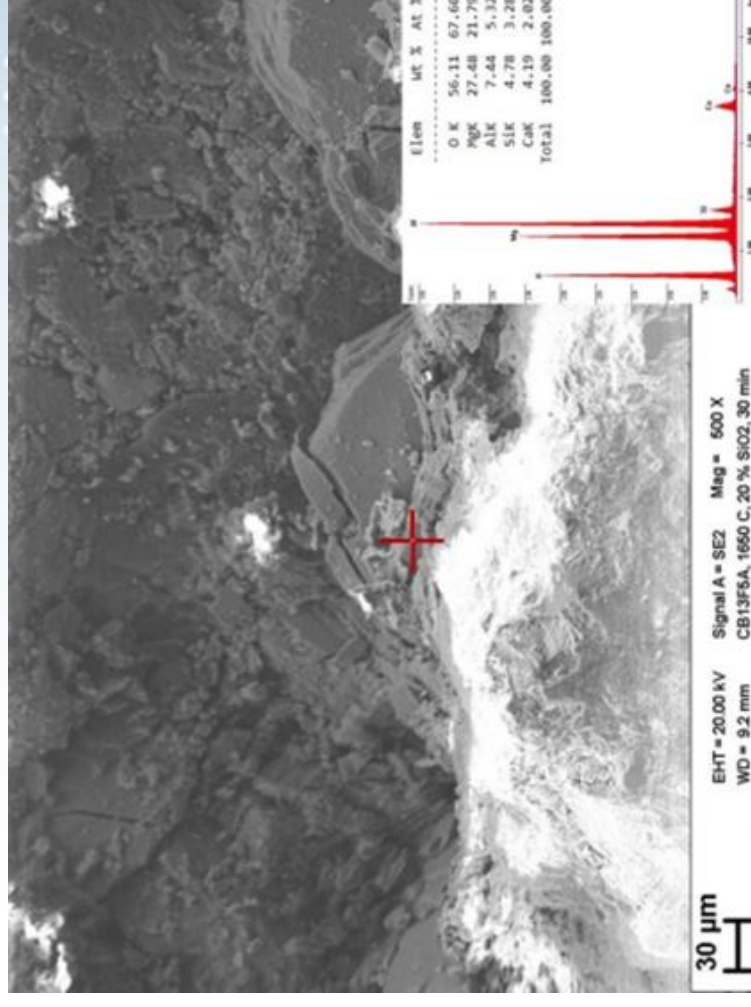


Рис. 16. SEM аналіз новоутвореного
шару в зразку М1, Si20, 30 хв, 1650 °C

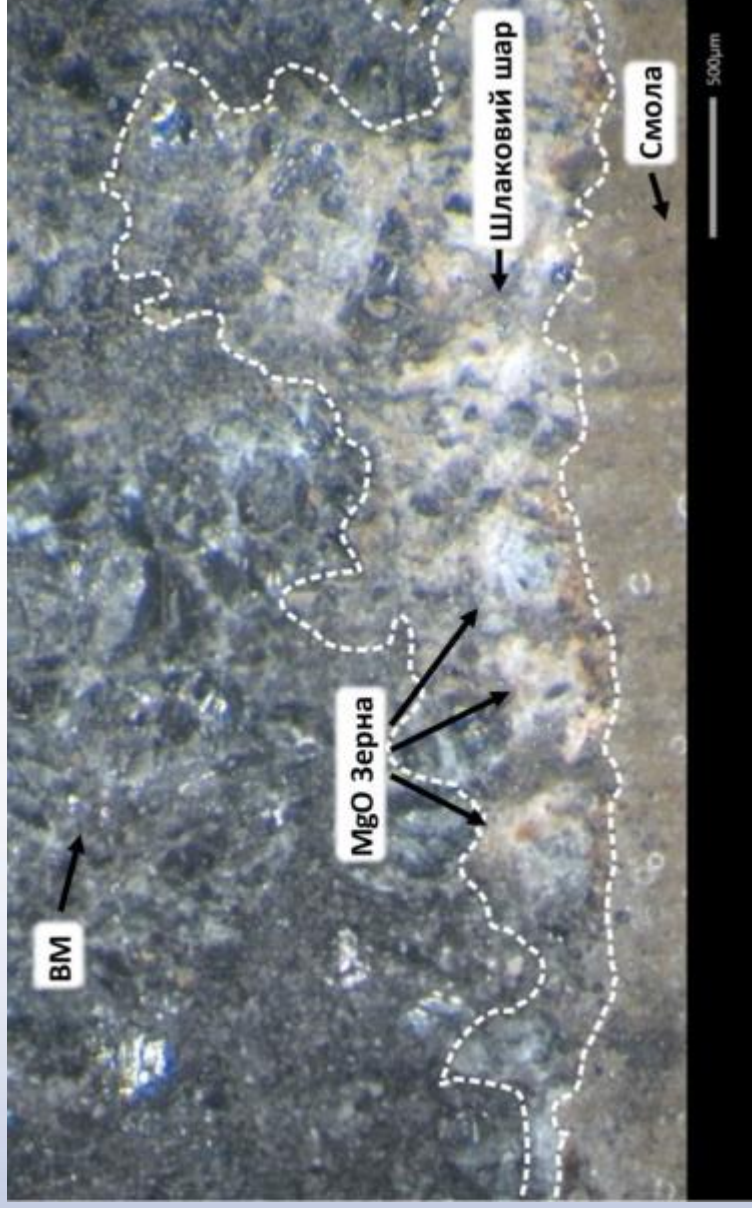


Рис. 17. M2 після занурення у шлак Si10 за 30 хв при 1550 °С

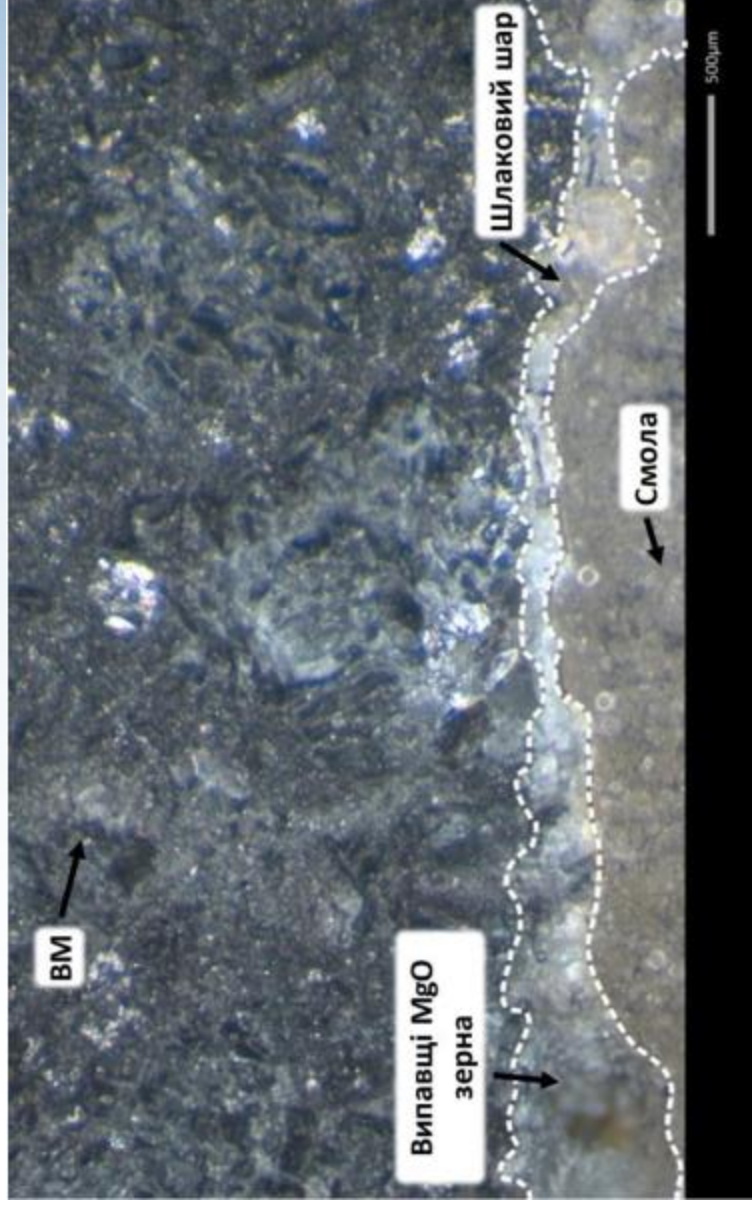


Рис. 18. M2 після занурення у шлак Si10 на 30 хв при 1650 °С

Оптический анализ

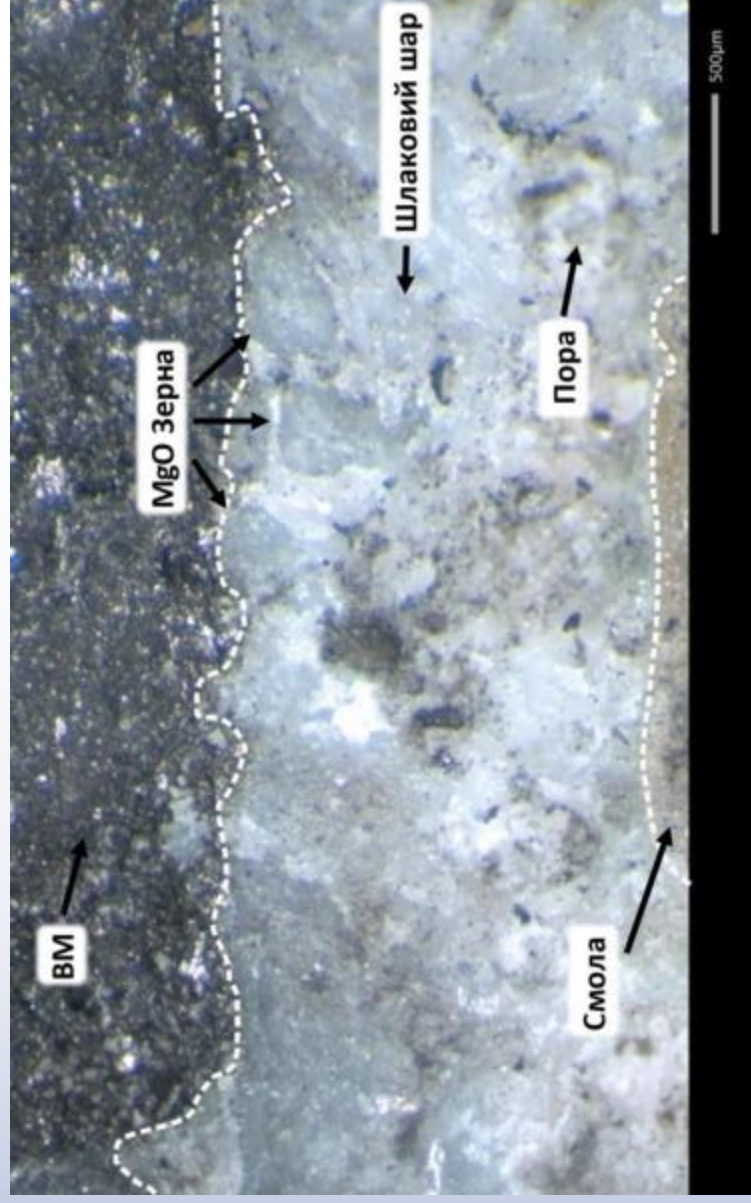


Рис. 19. МЗ після занурення у шлак S10 за 30 хв при 1550 °С

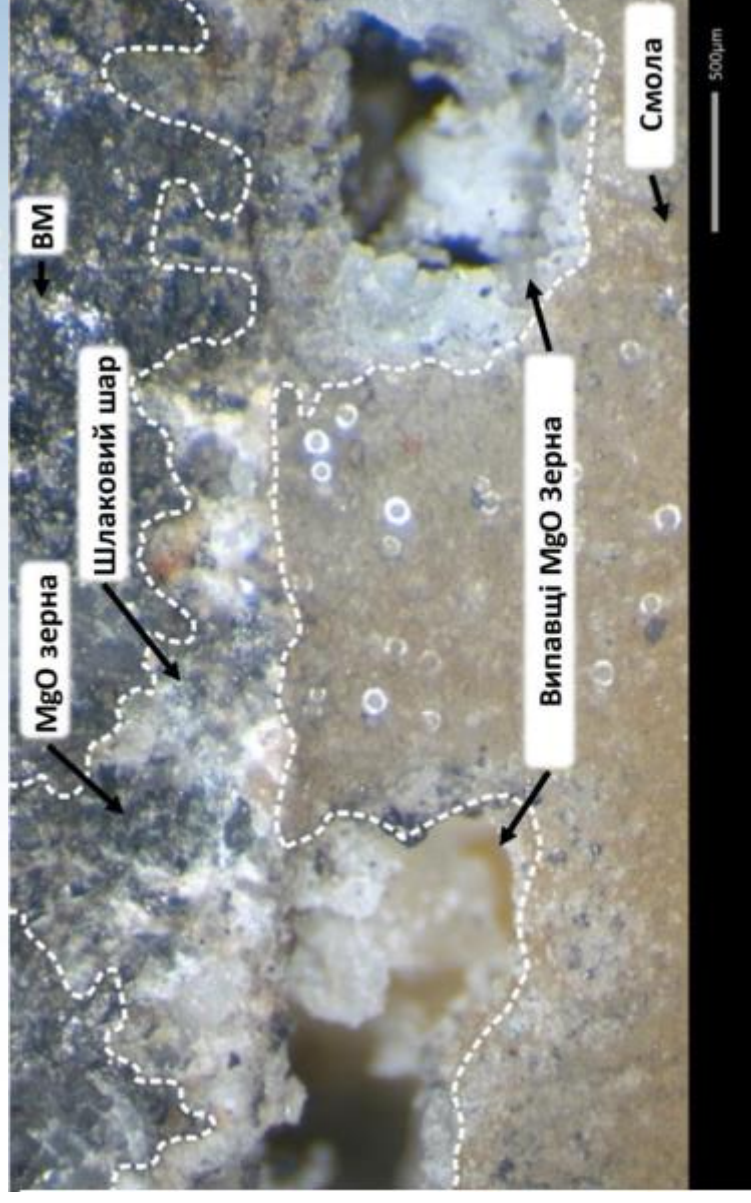


Рис. 20. МЗ після занурення у шлак S10 за 30 хв при 1650 °С

Висновки

1. Теплофізичні властивості досліджених шлаків з різним вмістом SiO_2 сильно відрізняються за в'язкістю в інтервалі температур від 1550°C до 1650°C .
2. Ковшовий шлак з 20% SiO_2 має найвищі значення в'язкості вище 1550°C . При температурі нижче 1500°C він залишається більш текучим.
3. Поверхневий натяг зменшується зі збільшенням вмісту SiO_2 , що в свою чергу погіршує інфільтрацію.
4. Шлак Si_2O , який не є насичений MgO , розчиняє зерна MgO і утворює ще одну фазу шпінелі. Ця фаза шпінелі має гальмуючий вплив на інфільтрацію шлаку.
5. У вогнетривкому MgO-C матеріалі з 13% C відбувається карботермічна реакція з утворенням газу Mg і подальшим утворенням нового шару MgO .
6. Новий шар MgO уповільнює інфільтрацію шлаку.
7. Вогнетривкий матеріал МЗ забруднений Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO та Al_2O_3 . З цих оксидів утворюється рідкий шлак. Шлак накопичується на кордонах зерен, що призводить до зменшення сили адгезії зерен і подальшого виходу зерен MgO з матриці.



ДЯКУЮ ЗА УВАГУ

м. Харків