

К. т. н. **В. А. Кукарцев**¹ (✉), к. т. н. **В. В. Кукарцев**¹, к. э. н. **А. В. Кукарцев**²

¹ ФГБОУ ВО «Сибирский федеральный университет»,
г. Красноярск, Россия

² ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет
науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева»,
г. Красноярск, Россия

УДК 553.546:66.046.512]:621.365.5

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМОВ ПЛАВКИ НА ИЗМЕНЕНИЯ МЕЖПЛОСКОСТНЫХ РАССТОЯНИЙ В КВАРЦИТЕ

Надежность работы индукционной тигельной печи промышленной частоты (ИЧТ), используемой в литейном производстве, зависит от стойкости ее футеровки. По этой причине кварциту, как наиболее дешевому материалу кислой футеровки, посвящено много исследовательских работ как в нашей стране, так и за рубежом. Цель настоящих исследований — разработка технологии изготовления и эксплуатации кислой футеровки, которая применяется для выплавки сплавов при рабочих температурах плавки выше 1450 °С. Рассмотрено воздействие температурных режимов плавки на изменения межплоскостных расстояний в структуре кварцита, влияющие на стойкость футеровки печи.

Ключевые слова: индукционная тигельная печь промышленной частоты (ИЧТ), кислая футеровка, тридимит, кристобалит, межплоскостные расстояния, технологические режимы плавки.

Огнеупорные материалы и изделия обеспечивают функционирование основных технологических агрегатов и машин в большинстве отраслей промышленности. Во многих случаях функционирование и эффективность целых технологических систем обусловлены качеством и эксплуатационными свойствами огнеупоров. Это прежде всего относится к черной и цветной металлургии, энергетике, химической промышленности, машиностроению и др.

Основу большинства видов огнеупорных материалов составляют следующие тугоплавкие оксиды: MgO ($T_{пл}$ 2800 °С), CaO (2614 °С), Cr₂O₃ (2299 °С), Al₂O₃ (2050 °С), SiO₂ (1730 °С), ZrO₂ (2700 °С). Изготовленные с использованием этих оксидов изделия по химическому составу классифицируют на:

- кислые на основе SiO₂;
- основные на основе MgO и CaO;
- нейтральные на основе Al₂O₃ и Cr₂O₃.

По специальным признакам их классифицируют на следующие виды:

- природного происхождения и искусственно полученные;
- формованные, имеющие определенную геометрическую форму и размеры;

► неформованные, выпускаемые в виде порошков, употребляемые после смешения с другими компонентами в виде масс, готовых к применению.

Одной из самых больших групп потребителей кислых огнеупорных материалов является металлургическая отрасль, в которой они применяются в качестве флюса, а также как огнеупорный кислотостойкий материал (динас) и в производстве ферросплавов. Кроме того, из кварцитов производят неформованные огнеупорные материалы для футеровки индукционных печей, чугуноплавильных и сталеразливочных ковшей.

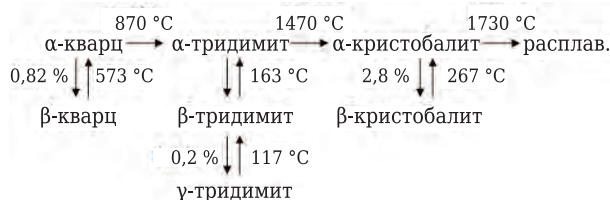
Индукционная тигельная печь промышленной частоты (ИЧТ), используемая в литейном производстве, относится к основным производственным фондам предприятия и является основным фактором, определяющим стратегию развития предприятия в целом. Увеличение надежности работы печи — одна из основных задач воспроизводства этих фондов. Это обеспечивается универсальностью при выплавке сплавов, производительностью, высокой стойкостью футеровки, энергоэффективностью и оптимизацией затрат на обслуживание [1]. В соответствии с паспортом печи ИЧТ она рассчитана на выплавку сплавов при температуре плавления не выше 1450 °С и использование при этом кислой футеровки, обеспечивающей ее высокую стойкость. Основой этой футеровки является кварцит [2].

При переходе из одной модификации кварца в другую происходит значительное изменение объема, что необходимо учитывать при разра-



В. А. Кукарцев
E-mail: sarabernar777@mail.ru

ботке технологии производства и условий эксплуатации огнеупора:



По горизонтали указаны стабильные модификации, по вертикали — нестабильные модификации, температуры превращения одной модификации в другую, а также изменения объема при превращениях. Горизонтальные превращения протекают медленно и практически необратимо, превращения в пределах одной модификации (вертикальные) протекают сравнительно легко и являются обратимыми. Как видно, примерно при 600 °C проходят все превращения в метастабильных фазах [3].

О степени перехода кварца в тридимит и кристобалит можно судить по плотности обожженных изделий из динаса. Чем меньше плотность, тем полнее переход. Если выложить футеровку печи из слабообожженного огнеупора, в котором кварц не перешел в кристобалит или тридимит, то эти превращения произойдут в кладке при разогреве печи. При этом объем огнеупоров значительно увеличится, и кладка может разрушиться. Динасовые изделия, в которых при обжиге большая часть кварца переходит в тридимит или кристобалит, называются тридимитизированными или тридимито-кристобалитовыми. В их составе содержится 40–70 % тридимиита, 20–40 % кристобалита, 5–15 % кварца и стекловидного вещества 1–15 % [4]. Тридимито-кристобалитовый динас сохраняет механическую прочность и не меняет форму почти до температуры плавления. Поэтому динасовые изделия находят широкое применение в металлургии, особенно там, где требуется высокая механическая прочность при высоких температурах.

Еще Н. К. Казнаков в 1934 г. обнаружил, что при нагреве динасового изделия выше 575 °C происходит превращение β-кварца в α-кварц. При нагреве выше 870 °C должен образовываться тридимит, но этого не происходит, а вместо этого при 1200 °C наблюдается превращение в кристобалит. При более высокотемпературном обжиге изделий кристобалит превращается в тридимит [5]. Такая картина превращений в динасе наблюдается в том случае, если динас изготавливают из медленно перерождающихся в обжиге кристаллических кварцитов.

Кроме того, установлено влияние температуры обжига и длительности выдержки на микроструктуру изделия. Так, в микроструктуре динаса, обожженного при 1350 °C, наблюдается

практически полное отсутствие тридимиита (плотность динаса 2,45 г/см³), а в микроструктуре динаса, обожженного при 1450 °C, происходят растрескивание крупных частиц кварцита и образование большого количества мелкого тридимиита (плотность динаса 2,40 г/см³). Существенным недостатком динаса является низкая стойкость при резких изменениях температуры (термостойкость), он выдерживает всего 1–2 водяных теплосмены. Установлено, что многократное циклическое изменение температуры в стекловаренной печи с футеровкой из динасовых изделий влияет на степень перерождения кварцита в тридимит и кристобалит и, соответственно, на ее стойкость [6].

Аналогичные процессы должны происходить и в кварците, который применяется для изготовления футеровки ИЧТ, и влиять на ее стойкость [7]. Установлены [8] изменения размеров кристаллической решетки кварцита, плотности элементарной ячейки и полиморфные превращения, которые происходили при следующих условиях:

- во время удаления влаги с применением разных температурных режимов;
- при температуре, соответствующей окончанию процесса спекания футеровки;
- при температурах, соответствующих сливу плавки и загрузке новой металлозавалки.

Однако к параметрам кристаллической решетки, которые влияют на ее изменения во время воздействия температурных режимов плавки, относится и межплоскостное расстояние, которое влияет также на стойкость самой футеровки [9]. Оно представляет собой величину, кратную расстоянию между ближайшими одинаковыми плоскостями атомов (ионов) в кристалле, и является как бы его паспортом (рис. 1).

По этой причине цель настоящей работы — исследования изменений межплоскостных расстояний в кварците под воздействием температур, соответствующих технологическим режимам плавки синтетического чугуна в печи ИЧТ-10 при рабочих температурах плавки

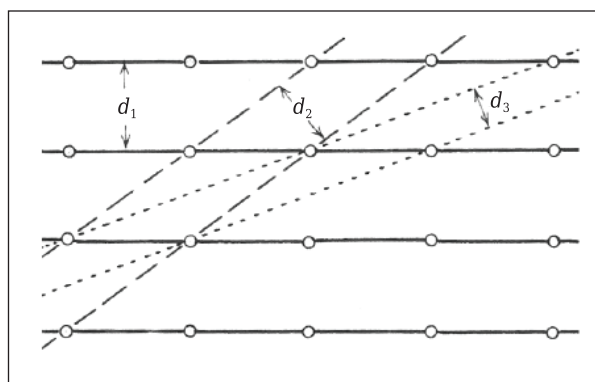


Рис. 1. Схема расположения различных межплоскостных расстояний d в структуре кристалла

выше 1450 °С (рис. 2) [10]. Использование этих температур обусловлено применением в металлозавалке до 90 % стального лома как в нашей стране, так и за рубежом [11]. Эти режимы сохраняются до полного технологического износа футеровки, т. е. до момента ее выбивки. Применение высоких температур плавки приводит к более интенсивному протеканию реакций взаимодействия футеровки с расплавом и

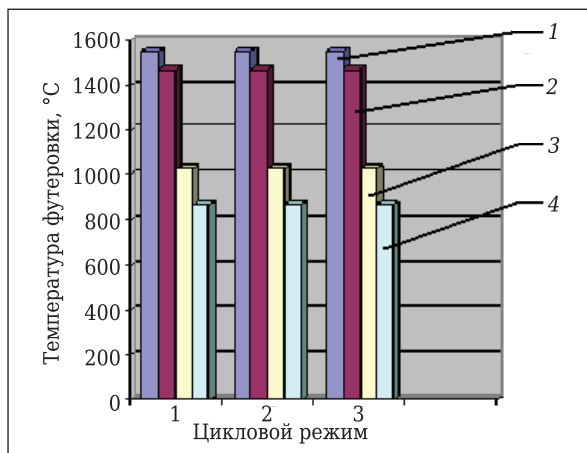


Рис. 2. Технологические операции плавки в печи ИЧТ 2,5: 1 — режим плавления, 1550–1570 °С; 2 — слив первой порции металла, 1470 °С; 3 — слив второй порции металла, 1025 °С; 4 — загрузка свежей металлозавалки, 870 °С

значительно снижает ее стойкость [12]. Поиск решений, позволяющих повысить ресурс работы плавильной печи, является одной из задач повышения эффективности производства [13].

Исследования проводили для кварцита марки ПКМВИ Первоуральского динасового завода с использованием дифрактометра D8 ADVANCE фирмы Bruker. Дифрактограммы снимали при всех температурах технологического режима плавки. Так как на степень перерождения одной модификации кварцита в другую влияет предварительный обжиг, применяемый для удаления влаги, исследования проводили в два этапа. На первом этапе использовали кварцит, из которого влагу удалили нагревом до 800 °С с последующей выдержкой в течение 2 ч, в результате чего произошел сдвиг межплоскостных расстояний и после проведения режима спекания в кварците появился α -тридимит [14]. На рис. 3 показаны межплоскостные расстояния после проведения первого и третьего циклов плавки. В кварците под воздействием температур, соответствующих технологическому режиму плавки, произошли изменения, связанные с образованием α -тридимита:

1. Ячейка кристаллической решетки α -кварца характеризуется следующими параметрами: $a = b = 4,96500 \text{ \AA}$, $c = 5,42400 \text{ \AA}$, объем элементарной ячейки $V = 115,79 \text{ \AA}^3$, плотность элементарной ячейки $D_x = 2,585 \text{ г/см}^3$.

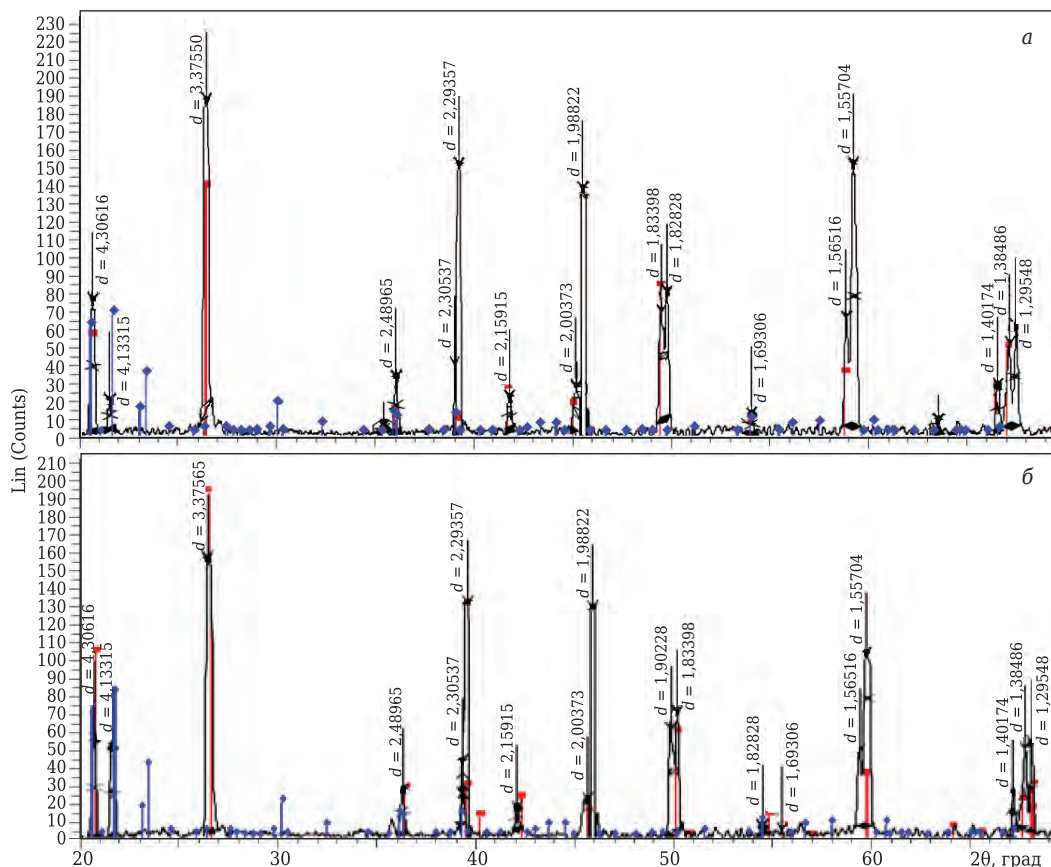


Рис. 3. Дифрактограммы кварцита (первый этап исследования), снятые при 1550 °С, после первого (а) и третьего (б) циклов плавки: ■ — α -кварц; ■ — α -тридимит; d — межплоскостное расстояние, $\text{\AA}$

2. Ячейка кристаллической решетки α -тридимита имеет следующие характеристики: $a = 18,50400$, $b = 5,00640$, $c = 23,84500$ Å, $V = 2125,08$ Å³, $D_x = 2,254$ г/см³.

3. Усредненная величина межплоскостного расстояния в структуре кварцита $d_{cp} = 2,307$ Å.

В кварците под воздействием температур, соответствующих третьему технологическому режиму плавки, произошли следующие изменения:

1. Ячейка кристаллической решетки α -кварца сохранила свои параметры: $a = b = 4,96500$ Å, $c = 5,42400$ Å, $V = 115,79$ Å³, $D_x = 2,585$ г/см³.

2. В параметрах ячейки кристаллической решетки α -тридимита также никаких изменений не произошло: $a = 18,50400$ Å, $b = 5,00640$ Å, $c = 23,84500$ Å, $V = 2125,08$ Å³, $D_x = 2,254$ г/см³.

3. Усредненная величина межплоскостного расстояния в структуре кварцита изменилась и составила $d_{cp} = 2,37784$ Å.

На втором этапе исследований использовали кварцит, из которого влагу удалили нагревом до 200 °С с последующей выдержкой в течение 4 ч. Результаты изменения межплоскостных расстояний показаны на рис. 4. В кварците под воздействием температур, соответствующих третьему технологическому режиму плавки, произошли изменения, связанные с образованием α -кristобалита:

1. Ячейка кристаллической решетки α -кварца характеризуется следующими параметрами: $a = b = 4,99400$ Å, $c = 5,43800$ Å, $V = 117,45$ Å³, $D_x = 2,548$ г/см³.

2. Ячейка кристаллической решетки α -кristобалита имеет следующие характеристики: $a = b = c = 7,12000$ Å, $V = 360,94$ Å³, $D_x = 2,211$ г/см³.

3. Усредненная величина межплоскостного расстояния в структуре кварцита $d_{cp} = 2,41$ Å.

В кварците под воздействием температур, соответствующих третьему технологическому режиму плавки, произошли следующие изменения:

1. Ячейка кристаллической решетки α -кварца сохранила свои параметры: $a = b = 4,99400$ Å, $c = 5,43800$ Å, $V = 117,45$ Å³, $D_x = 2,548$ г/см³.

2. В параметрах ячейки кристаллической решетки α -кristобалита никаких изменений не произошло: $a = b = c = 7,12000$ Å, $V = 360,94$ Å³, $D_x = 2,211$ г/см³.

3. Усредненная величина межплоскостного расстояния в структуре кварцита изменилась и составила $d_{cp} = 2,6996$ Å.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В кварците, подвергнутом термообработке при 800 °С, после проведения первого цикла плавки присутствуют α -кварц и α -тридимит.

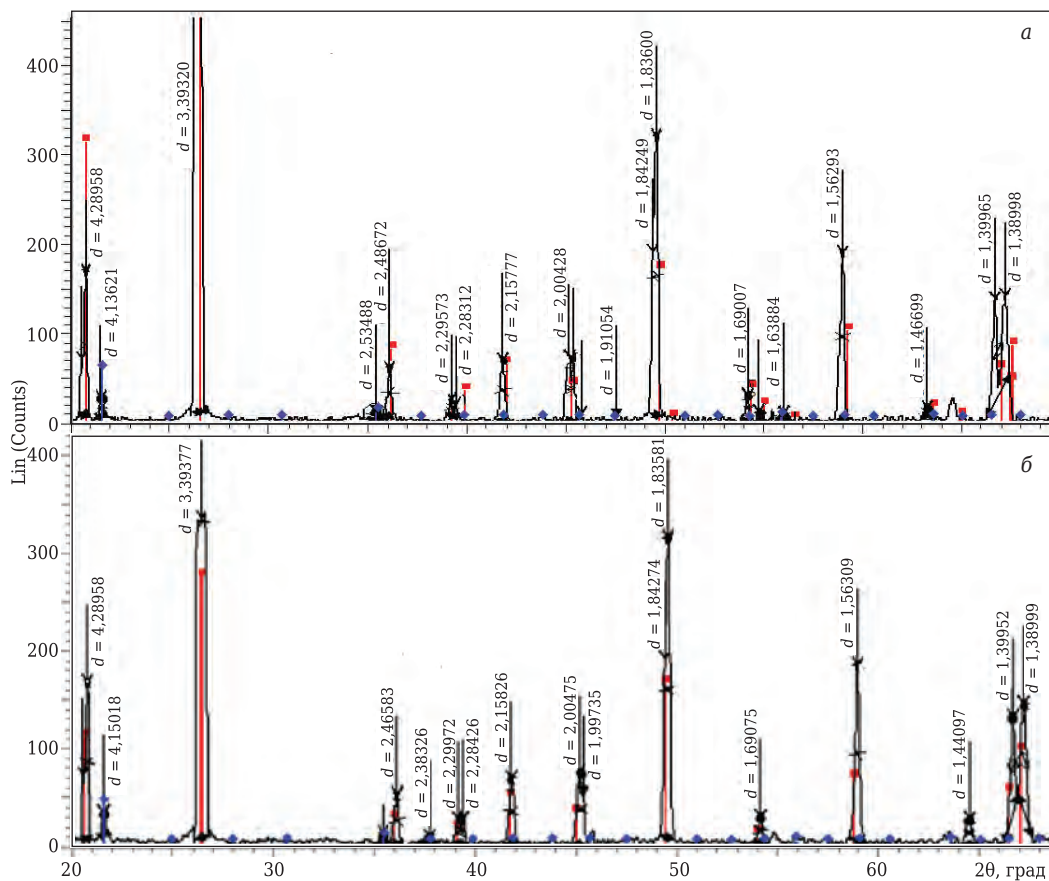


Рис. 4. Дифрактограмма кварцита (второй этап исследования), снятая при 1550 °С, после первого (а) и третьего (б) цикла плавки: ■ — α -кварц; ■ — α -кristобалит; d — межплоскостное расстояние, Å

После проведения третьего цикла плавки параметры этих фаз не меняются, но происходит изменение величины усредненного межплоскостного расстояния на 3 %.

2. В кварците, подвергнутом температурной обработке при 200 °С, после проведения первого цикла плавки присутствуют α-кварц и α-кристобалит. После проведения третьего цикла плавки параметры фаз не меняются, но изменяется величина усредненного межплоскостного расстояния на 12 %.

Библиографический список

1. **Кукарцев, В. В.** Комбинированный метод принятия решений по воспроизводству основных производственных фондов // Проблемы машиностроения и автоматизации / В. В. Кукарцев, О. А. Антамошкин. — М. : ГУ РосНИИ ИТ и АП, 2011. — Вып. 2. — С. 56–60.
2. **Wanl, F. M.** Phase transformations in silica as examined by continuous X-ray diffraction / F. M. Wanl, R. E. Gnru, A. No R. B. Gn'll // University of Illinois. Urbana, Illinois. The American mineralogist. — 1961. — Vol. 46, January – February. — P. 206.
3. **Tgoupson, A. B.** Heat capacities and inversions in tridymite, cristobalite, and tridymite-cristobalite mixed phases / A. B. Tgoupson, M. Wennemer // American Mineralogist. — 1979. — Vol. 64. — P. 1013–1026.
4. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
5. **Белянкин, Д. С.** Петрография технического камня / Д. С. Белянкин, В. В. Иванов, В. В. Лапин. — М. : Изд. АН СССР, 1952. — 583 с.
6. **Balandis, A.** Silica crown refractory corrosion in glass melting furnaces / A. Balandis, D. Nizeviciene // Science of Sintering. — 2011. — Vol. 43. — P. 295–303.
7. **Платонов, Б. П.** Индукционные печи для плавки чугуна / Б. П. Платонов, А. Д. Акименко, С. М. Бозуцкая [и др.]. — М. : Машиностроение, 1976. — 176 с.
8. **Кукарцев, В. А.** Термический анализ кварцита, используемого для футеровки индукционной тигельной печи промышленной частоты / В. А. Кукарцев, А. И. Трунова, А. В. Кукарцев // Новые огнеупоры. — 2014. — № 5. — С. 33–35.
9. **Kukartsev, V. A.** Thermal analysis of quartzite used to line a crucible-equipped industrial-frequency induction furnace / V. A. Kukartsev, A. I. Trunova, A. V. Kukartsev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 3. — P. 220–222.

3. Так как увеличение межплоскостных расстояний в структуре кварцита приводит к росту его объема, то футеровка на его основе будет более устойчива к температурным расширениям и сужениям при воздействии технологических температур циклов плавки.

Таким образом, футеровка на основе кварцита, состоящего из α-кварца и α-кристобалита, будет обладать более высокой стойкостью при рабочих температурах плавки выше 1550 °С.

9. **Бетехтин, А. Г.** Курс минералогии ; учебник / А. Г. Бетехтин. — М. : Изд-во КДУ, 2007. — 721 с.
10. **Шумихин, В. С.** Синтетический чугун / В. С. Шумихин, П. П. Лузан, М. В. Жельнис. — Киев : Наукова думка, 1971. — 160 с.
11. **Edalati, K.** Influence of SiC and FeSi addition on the characteristics of gray cast iron melts poured at different temperatures / K. Edalati, F. Akhlaghi, M. Nili-Ahmadaabadi // J. Mater. Proc. Technol. — 2005. — Vol. 160. — P. 183–187.
12. **Zuno-Silva, J.** Estudio a nivel laboratorio de la Degradación atípica en un refractario tipo SiO₂ utilizado en hornos de inducción Laboratory scale study of uncommon degradation SiO₂ refractories used on induction furnaces / J. Zuno-Silva, A. Bedolla-Jacuinde, J. M. Martínez-Vázquez [et al.] // Revista Electronica Nova Scientia. — 2013. — Vol. 6, № 11. — P. 113–134.
13. **Кукарцев, В. А.** Повышение ресурса индукционной тигельной печи промышленной частоты при температуре выше 1550 °С / В. А. Кукарцев // Технология машиностроения. — 2014. — № 1. — С. 5, 6.
14. **Кукарцев, В. А.** Исследование рентгеновскими методами влияния температуры на межплоскостные расстояния кристаллической решетки первоуральского кварцита, используемого для футеровки индукционных печей / В. А. Кукарцев, А. К. Абкарян // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 44–46.
15. **Kukartsev, V. A.** Study by X-ray methods of the effect of temperature on crystal lattice interplanar distances of pervoural'sk quartzite used for induction furnace lining / V. A. Kukartsev, A. K. Abkaryan // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 413–415. ■

Получено 30.07.18
© В. А. Кукарцев, В. В. Кукарцев,
А. В. Кукарцев, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ICACC19 — 43-я Международная конференция и выставка высокотехнологичной керамики и композитов

27 января — 1 февраля 2019 г. | Дейтона-Бич, США

43RD INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXPOSITION ON
ADVANCED CERAMICS AND COMPOSITES
ceramics.org/icacc2019