

К. т. н. А. С. Завёрткин (✉)

ФГБУН «Институт геологии Карельского НЦ РАН»,
г. Петрозаводск, Россия

УДК 549.514.51:66.046.4]:621.365.5.036.53:621.365.5.036.53

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ КВАРЦИТА НА МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ ФУТЕРОВКИ ИНДУКЦИОННЫХ ПЕЧЕЙ

Представлен механизм износа кварцевой футеровки индукционных тигельных печей при плавке чугуна и стали. Установлено, что основной причиной износа футеровки является снижение ее прочности, вызванное переходом тридимитового сростка в кристобалит, который значительно легче смывается со стенок тигля движущимся металлом и шлаком. Второй немаловажным фактор износа — выбор кварцевого сырья, его вещественного и гранулометрического составов, режима обжига и технологии ведения плавки в процессе эксплуатации печи. Восстановление кремния из кремнезема футеровки углеродом карбюризатора и входящего в состав чугуна — второстепенный фактор износа футеровки тигля.

Ключевые слова: кварцит, футеровка, индукционные печи, тигель, тридимит, кристобалитовый сросток, связующие добавки, пригар кремния.

Стойкость футеровки тигля индукционной печи остается все еще недостаточной, что иногда не согласуется с экономической целесообразностью ее применения, поэтому исследование механизма износа тигля имеет научное и практическое значение. Кислые огнеупорные материалы, используемые для производства динаса и набивных футеровочных масс, изучали отечественные и зарубежные исследователи [1–4]. Отмечено, что не все кварцевые породы подходят в качестве сырья для изготовления футеровочных масс; предложены методы оценки технических свойств кварцитов по вещественному и зерновому составам с учетом выбора спекающих добавок, повышающих продолжительность эксплуатации печей [1, 5].

Цель настоящей работы — выяснение механизма износа кислой футеровки тигельных индукционных печей при выплавке чугуна и стали. Исследовали влияние состава материала тигля из кварцевых порошков на износостойкость футеровки, процесс износа кислой футеровки индукционных печей при плавке чугуна и стали, разрушение футеровки тигля примесями, входящими в состав металлической шихты.

Образцы для исследования готовили методом полусухого прессования из полифракционных порошков зернистостью менее 3 мм. Фазовые и структурные соотношения изучали на

микроскопе МИН-8. Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3 при Cu K_α -излучении; в качестве внутреннего эталона использовали алюминий. Компоненты огнеупорной массы перемешивали в бегунах лабораторного типа модели 018, образцы прессовали на прессе ПГ-100 с последующей сушкой в печах МП-2У и термообработывали в печах КО-14 с силитовыми нагревателями в атмосфере воздуха при 1000, 1200 и 1400 °С в течение 1 и 2 ч. Фазовые и структурные соотношения изучали на образцах футеровочных масс после обжига и эксплуатации футеровки в промышленных печах. Сравнение и расчет содержания отдельных фаз проводили в сопоставлении с эталонными образцами муллита, кварца, кристобалита и тридимита.

Установлено, что чем выше содержание SiO_2 в кварцевом сырье, тем лучше оно противостоит воздействию расплавленного металла и шлака. Быстрее всего растворяется аморфная кремниевая кислота, наиболее трудно — кристаллический кварц. Взаимодействие кварцевых масс с металлом и шлаком определяли в тиглях лабораторного типа при температуре расплава металла и шлака 1400 °С с выдержкой 1, 2 и 4 ч. Результаты исследований позволили установить оптимальное количество спекающей добавки к карельскому и первоуральскому кварциту при выплавке чугуна и стали (рис. 1).

В промышленных условиях определяли пригар кремния при повышении температуры расплава жидкого металла и шлака от 1450 до 1550 °С и выдержке его в тигле при 1500 и 1550 °С в течение 1, 2 и 3 ч. При выдержке чугуна в 8-т печи в течение 1, 2 и 3 ч пригар кремния при 1500 °С составлял соответственно 1,0, 2,4 и 4,65 мас. %. При



А. С. Завёрткин
E-mail: talanova@krc.karelia.ru

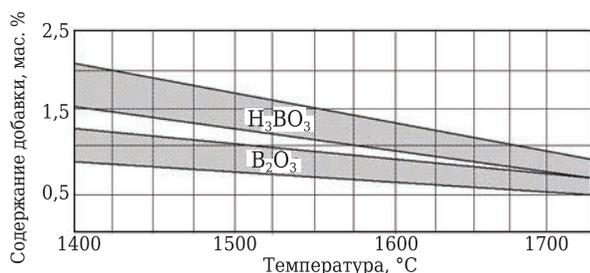


Рис. 1. Содержание спекающей добавки борной кислоты или борного ангидрида в кислой футеровочной массе в зависимости от рабочей температуры печи

1550 °C по сравнению с 1500 °C пригар кремния значительно возрос. Анализ шлака из индукционной печи при перегреве чугуна до 1500 °C с последующей выдержкой металла 10 и 20 мин показал увеличение содержания кремнезема в шлаке на 10–15 % соответственно. Таким образом, повышение температуры и длительности обработки металла в индукционных печах при плавке чугуна приводит к увеличению содержания кремния в металле, кремнезема в шлаке и способствует износу футеровки тигля, ухудшая качество металла по неметаллическим включениям.

Установлено, что свинец и цинк, попадающие в печь при выплавке чугуна с шихтой или при выплавке бронзы, содержащей эти элементы (выплавка бронзы Бр.ОЦС-5-5-5 на литейном заводе АО «Петрозаводскмаш»), создают пемзообразное разрушение футеровки. Алюминий, попадающий в печь при раскислении металла, и глинозем с возвратом бракованных отливок способствуют образованию корунда и восстановлению кремния из футеровки. Кремний переходит в расплав металла, а глинозем способствует образованию муллита. Корунд и муллит вызывают зарастание футеровки тигля, что часто приводит к сокращению кампании печи.

Продукт взаимодействия закиси железа с кремнеземом имеет ионную структуру и при вы-



Рис. 2. Трещины в переходной зоне футеровки, заполненные расплавом металла и шлака

соких температурах является электролитом, который погружен в расплавленный металл. При этом шлак за счет поверхностного разрушения футеровки контактирующим металлом заполняет неровности и поры рабочей зоны футеровки тигля. Химический состав шлака указывает на то, что продукты шлакообразования взаимодействуют с расплавленным металлом и футеровкой.

Установлено, что пористость образцов футеровки изменяется наиболее заметно в рабочей зоне футеровки тигля — от 19–20 % в начале кампании до 10–5 % в процессе службы футеровки. Снижение пористости в контактном слое футеровки зависит не только от механического проникновения расплава металла и шлака, но и от других факторов. Сера, уменьшая поверхностное натяжение металла, увеличивает его смачивающую способность. При 1193 °C образуется легкоплавкая эвтектика FeS–FeO, которая активно взаимодействует с кремнеземом в присутствии кислорода в сплаве по реакции $2FeS + SiO_2 + 3O_2 = Fe_2SiO_4 + 2SO_2$. Сера вносится в ванну с металлической шихтой и карбюризатором, в котором она представлена сульфидом кальция, железа и в незначительном количестве сульфатами. Для удаления серы в печах с кислой футеровкой чаще всего используют карбид кальция, но он повышает расход футеровки от 4,8 до 6,1 кг/т выплавленного чугуна [1]. Некоторое снижение износа тигля достигается быстрым скачиванием шлака.

Установлено, что рабочая зона футеровки тигля представляет собой не просто механическую смесь оксидов железа, марганца, алюминия с кремнеземом, а смесь некоторых химических соединений: фаялита, тефроита, магнетита, муллита, а также стеклофазы. В процессе испытаний во всех случаях футеровка имеет зональное строение. Зоны разграничены достаточно четко: контактная (рабочая) зона, переходная и наименее измененная. Образцы отработанной футеровки покрыты сетью трещин; отмечаются глубокие трещины (рис. 2) на границе переходной и наименее измененной зон.

Проведены химические, рентгеноструктурные и петрографические исследования образцов футеровки по зонам (см. таблицу). Результаты исследований химического состава зон футеровки показали, что ее рабочая зона насыщается расплавом металла и его оксидами (рис. 3). Металл и шлак по трещинам проникают в холодный край рабочей зоны до границы с переходной зоной. Результаты микроскопических исследований показали, что основные фазовые изменения, происходящие в кварцитовой футеровке в процессе службы, заключаются в следующем:

– идет перерождение кварца до тридимита при плавке чугуна (1480 °C), до метакристо-

Изменение фазового состава футеровки по высоте и толщине тигля после 306 плавок чугуна (футеровка выполнена из карельского кварцита месторождения Метчангярви)

Зона отбора пробы	Зона футеровки	Огнеупорность, °С	Плотность, кг/м ³	Фазовый состав, мас. % (дополнен до 100 % рентгеноаморфной фазой)		
				тридимит	кristобалит	кварц
Верх тигля (200 мм ниже сливного носка печи)	Рабочая	1520	–	16,0	13,6	26
	Переходная	1750	2634	–	2,0	95
Середина тигля (500 мм ниже сливного носка)	Рабочая	1550	2523	25,5	21,0	45
	Переходная	1770	2602	–	1,5	94,5
	Буферный слой (у индуктора)	1770	2654	–	–	100
Под печи (800 мм ниже сливного носка печи)	Рабочая	1610	2477	34,0	9,0	7
	Переходная	1770	2559	–	12,0	73
	Буферный слой (у индуктора)	1760	2622	–	3,0	80

балита и тридимита при выплавке сплавов на основе меди (до 1350 °С) и до кристобалита и тридимита при выплавке стали (1730 °С), когда кислая футеровка работает на пределе потерь своих огнеупорных свойств;

– нагрев (иногда охлаждение) футеровки тигля сопровождается необратимыми объемными изменениями, вызванными физико-химическими процессами: окислением органических примесей, разложением солей, реакциями между компонентами в твердых фазах, модификационными превращениями, спеканием, упрочнением и некоторыми другими. С объемными изменениями связано образование микротрещин в футеровке тигля.

Можно представить, что износ футеровки индукционной печи включает несколько взаимосвязанных процессов:

- изменение в процессе эксплуатации тигля пористости и микротрещиноватости;
- проникновение в футеровку жидкого металла;
- окисление проникшего металла до оксида;
- образование жидкого шлака, проникшего по трещинам в стенку тигля;
- частичное восстановление оксида железа до закиси и продвижение его расплава вглубь с одновременным растворением кремнезема футеровки;
- полиморфные превращения кварцевого материала футеровки через метакристобалит в тридимит;
- накопление закиси марганца в средних участках рабочей зоны тигля, противодействующей выделению сажистого углерода там же;
- частичный переход тридимита в кристобалит под влиянием температуры расплава металла и шлака (по режиму плавки);
- частичное расплавление кристобалита и его смывание перемешиваемым металлом;

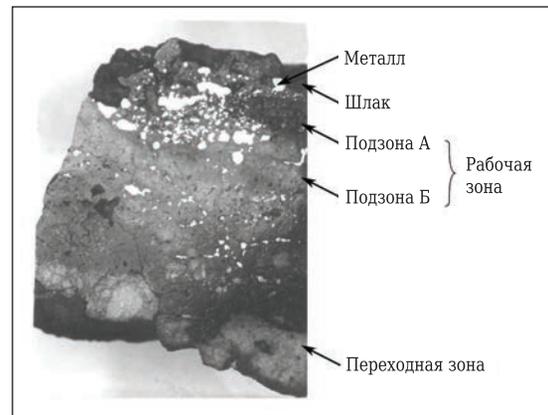


Рис. 3. Рабочая зона футеровки тигля после 306 плавок чугуна: темное — шлак; светлое — металлические включения

– расширение объема пор и трещин под влиянием повышения температуры, способствующее проникновению стекла закисного железа вглубь футеровки, и повторение этой схемы процесса износа.

Отличие этой схемы процесса износа от других существующих схем заключается в учете ослабления прочности футеровки за счет перехода тридимитового сростка в кристобалит в зоне контакта футеровки с жидким металлом. Именно это явление, по нашему мнению, выступает решающим и главным в механизме износа тигля. Доказательством этого служит факт весьма быстрого износа футеровки при плавке серого чугуна тогда как при плавке серого чугуна футеровка изнашивается по количеству плавков на целый порядок меньше. Иными словами, углерод не выступает активным реагентом, содействующим износу тигля. Другим равнозначным фактором, влияющим на износ футеровки, выступает выбор кварцита. Для футеровки индукционной печи следует подбирать такой

кварцит, который наряду с высоким содержанием кремнезема (98 % SiO_2 и выше) содержал бы равномерно распределенные минерализующие соединения, в наибольшей мере содействующие тридимитизации без существенного снижения огнеупорности. Например, оксид калия, закись железа, марганца при минимальном (до 0,5 %) содержании глинозема, тормозящем при большом количестве тридимитизацию.

На рис. 4 показан разрез футеровки тигля из карельского кварцита после службы в течение 306 плавов чугуна. В процессе испытаний футеровки в 8- и 20-т печах на литейном заводе АО «Петрозаводскмаш» в разогретый тигель заливали чугун при 1200–1300 °С. Залитый металл нагревали до необходимой температуры с последующей выдержкой в течение запланированного времени. В процессе испытаний обнаружено следующее:

- кислая футеровка чувствительна к резким перепадам температуры (<600 °С), что является одним из основных ее недостатков;

- по минеральному составу футеровка рабочей зоны и горячего края переходной зоны тигля при выплавке стали была представлена кристобалитом, т. е. по огнеупорности обладала лучшим качеством. Но кристобалитовая модификация кварца имеет меньшую плотность и прочность, чем тридимитовый сросток. Кристобалит легче смывается расплавленным металлом со стенок тигля в отличие от сростка тридимита. Футеровка, содержащая сросток

тридимита, в большей мере противостоит кислым шлакам и в меньшей степени разъедается ими;

- к одному из недостатков кварцитовой футеровки следует отнести ее взаимодействие с углеродом при выплавке чугуна и углеродистой стали с восстановлением кремния из кремнезема футеровки;

- перегрев металла в индукционных печах промышленной частоты сопровождается интенсивным электромагнитным перемешиванием расплава и активацией взаимодействия металла с атмосферой и футеровкой тигля. При этом возможно обогащение расплава шлаковыми частицами. Выбор материалов для футеровки прежде всего определяется видом выплавляемого сплава.

В чугунолитейном производстве АО «Петрозаводскмаш» для футеровки канальной индукционной 20-т печи применяли глиноземистую массу МК-90 производства ТОО «Завод Казогнеупор», показавшую высокую износоустойчивость. Более дорогим и обладающим высокими огнеупорными свойствами по сравнению с кремнеземом следует считать корунд, состоящий из 93–98 % глинозема. Общее содержание примесей в нем не превышает 7 %. Однако практика применения корунда и кварца (плавленого), используемых для футеровки подового камня индукционной канальной печи, выплавляющей томпак, показала, что корундовая футеровка оказалась менее стойкой, чем кварцевая [3].

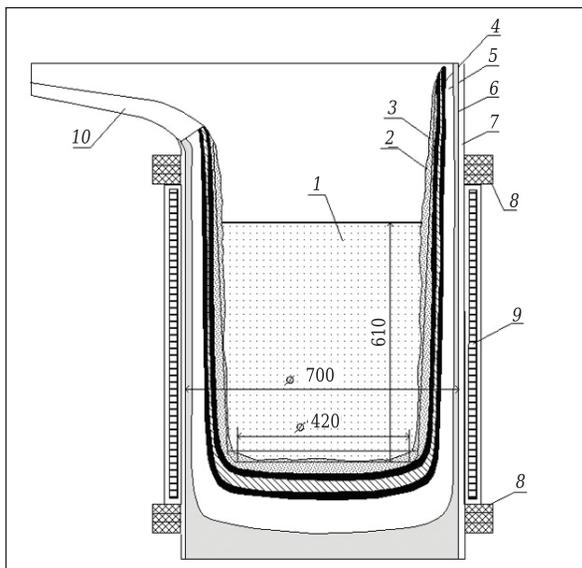


Рис. 4. Износ футеровки тигля печи ОКБ-281 вместимостью 1 т, выполненной из карельского кварцита месторождения Метчангъярви, после 306 плавов чугуна: 1 — расплавленный металл; 2 — исходная футеровка; 3 — шлак; 4 — рабочая (тридимитовая) зона; 5 — переходная зона; 6 — наименее измененная зона; 7 — асбестовая изоляция; 8 — асбестоцементные кольца; 9 — индуктор; 10 — сливной носок печи, футерованный шамотной массой с шунгитовой добавкой

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Наилучшими свойствами обладают футеровочные массы, изготовленные из чистых (с высоким содержанием SiO_2) отечественных и зарубежных кварцитов и жильного кварца с незначительным количеством примесей (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO и т. д.) с добавкой связующего компонента (1–3 % H_3BO_3 или 0,7–2,0 % B_2O_3).

2. Результаты исследований показали, что скорость и глубина проникновения расплавленного металла и шлака, растворяющего по ходу пропитки кремнезем футеровки, зависят от пористости и состава огнеупора, температуры нагрева (чугун, сталь, цветные сплавы), выдержки жидкого металла и шлака и числа теплосмен.

3. Смачивание кварцевой футеровки чугуном возможно при наличии закиси железа, реагирующей с кремнеземом футеровки с образованием фаялита.

4. Увеличение степени пропитки металлом пода и откосов печи вместимостью 8 и 25 т связано с повышением статического давления столба расплава по сравнению с капиллярным давлением сил поверхностного натяжения, чем и объясняется больший износ в процессе службы нижней части тигля.

5. Отличие предлагаемой схемы процесса износа кислой футеровки от других существующих схем (взаимодействие SiO_2 футеровки с углеродом) заключается в учете ослабления прочности футеровки за счет перехода тридимитового сростка в кристобалит в зоне контакта футеровки с жидким металлом. Именно этот процесс, по нашему мнению, является решающим в механизме износа. Доказательством служит факт весьма быстрого износа футеровки

при плавке малоуглеродистой стали, тогда как при плавке серого чугуна футеровка изнашивается по количеству плавок на целый порядок меньше. Иными словами, углерод не выступает активным реагентом, содействующим износу тигля.

Работа выполнена в рамках темы № 210 при финансовой поддержке программы НИР ПФНИ ГАН на период 2013–2020 гг.

Библиографический список

1. **Шумихин, В. С.** Синтетический чугун / В. С. Шумихин, П. П. Лузан, М. В. Жельнис. — Киев : Наукова думка, 1971. — 156 с.
2. Плавка синтетического чугуна в индукционных печах и ее технология на каунасском литейном заводе «Центролит» ; под ред. Н. Г. Гиришовича. — Вильнюс : Минтис, 1974. — 296 с.
3. **Фарбман, С. А.** Индукционные печи для плавки металлов и сплавов / С. А. Фарбман, И. Ф. Колобнев. — М. : Металлургия, 1968. — 494 с.

4. **Кононов, М. Е.** Огнеупоры из минерального сырья Карело-Кольского региона / М. Е. Кононов ; под ред. В. А. Маслобоева. — Апатиты [б. и.], 1994. — 175 с.

5. **Завёрткин, А. С.** Разработка огнеупорной футеровки для теплоаккумуляторов и промышленных печей / А. С. Завёрткин, В. И. Тяганова // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 13. — Петрозаводск : Карельский научный центр РАН, 2010. — С. 161–166. ■

Получено 23.05.18

© А. С. Завёрткин, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



HT-CMC/10th

22–26 сентября 2019 г. Бордо, Франция
10th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites
ht-cmc10.org

10-я МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ КЕРАМИЧЕСКИМ МАТРИЧНЫМ КОМПОЗИТАМ (HTCMC)



ТЕМАТИКА:

- Расчетное моделирование, моделирование и проектирование новых материалов и процессов
- Волокна и преформы
- Интерфейсы и межфазные связи
- Инновационный дизайн, передовые технологии обработки и производства HTCMC
- Перспективные технологии производства HTCMC: трехмерная печать, лазерное спекание и др.
- Материалы для экстремальных условий:
 - сверхвысокотемпературная керамика (УНТС)
 - наноуплотненные тернарные карбиды и нитриды (МАХ-фазы)
- Термические и экологические барьерные покрытия
- Полимерная керамика и композиты (включая армированные пены)
- Углерод / углеродные композиты
- Термомеханическое поведение и производительность HTCMC
- Неразрушающий контроль и мониторинг качества керамических композитов
- Применение HTCMC
- Передовые материалы для устойчивой энергетики (включая ядерное деление и слияние, промышленные газовые турбины)



