15. ***Bolbukh, Y. N.*** *TG* and *DSC* studies of filled porous copolymers / *Y. N. Bolbukh, V. A. Tertykh, B. Gawdzik* // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2006. — Vol. 86, № 1. — P. 125–132.

16. ***Sadrnnezhaad, S. K.*** Oxidation mechanism of C in MgO–C refractory bricks / *S. K. Sadrnezhaad, S. Mahshid, D. Yasgemi, Z. A. Nemati* // J. Amer. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 4. — P. 1308–1316.

17. ***Dien, J. M.*** The thermal risk of autocatalytic decompositions: a kinetic study / *J. M. Dien* [et al.] // Chimia. — 1994. — Vol. 48, № 12. — P. 542–550.

18. ***Балыкин, В. П.*** Метод количественной оценки структурной неоднородности гетерогенных углеродных материалов посредством кинетического анализа процессов их газофазного окисления / *В. П. Балыкин, О. А. Ефремова* // V Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы». — Сыктывкар, 2004. — С. 154.

19. ***Бойко, Е. А.*** Комплексный анализ твердых органических топлив / *Е. А. Бойко.* — Красноярск, 2006. — 407 с.

20. Рентгенография в физическом металловедении ; под ред. Ю. А. Багаряцкого. — М. : Науч.-техн. издво лит-ры по черн. и цв. металлургии, 1961. — 368 с.

21. ***Уббелоде, А. Р.*** Графит и его кристаллические соединения / *А. Р. Уббелоде, О. А. Льюис.* — М. : Мир, 1965. — 256 с.

22. ***Мармер, Э. Н.*** Углеграфитовые материалы: справочник / *Э. Н. Мармер.* — М. : Металлургия, 1973. — 136 с.

23. ***Федоров, В. Б.*** Углерод и его взаимодействие с металлами / *В. Б. Федоров, М. Х. Шоршоров, Д. Н. Ханимова.* — М. : Металлургия, 1978. — 288 с. ■

Получено 27.01.15
© К. Г. Земляной, И. Д. Кащеев, В. М. Устьянцев, 2015 г.

В. А. Кукарцев[1] (✉), д. г.-м. н. **А. М. Сазонов**[1], д. т. н. **В. Г. Бабкин**[1], к. г.-м. н. **П. А. Тишин**[2]

[1] *ФГБОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия*
[2] *ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск, Россия*

УДК 666.762.2:669.186.3.043.1

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ЭЛЕКТРОКОРУНДА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КВАРЦИТОВОЙ ФУТЕРОВКЕ ИНДУКЦИОННОЙ ТИГЕЛЬНОЙ ПЕЧИ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЧАСТОТЫ

Приведены результаты исследований фазовых взаимодействий, протекающих между металлом, футеровкой, шлаком и газом в футеровке индукционной тигельной печи промышленной частоты (ИЧТ), состоящей из кварцита, борной кислоты и электрокорунда. Выявлен фазовый состав футеровки, выдержавшей 295 плавок при выплавке черных сплавов с рабочим температурным режимом до 1570 °С. Установлены фазовый и химический составы ошлакованного и спеченного слоев футеровки.

Ключевые слова: *индукционная тигельная печь промышленной частоты (ИЧТ), кварцит, зона футеровки, растровая электронная микроскопия (РЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА).*

Активное использование индукционной тигельной печи промышленной частоты (ИЧТ) с кислой футеровкой для выплавки чугуна в бывшем СССР началось в 70-е годы прошлого столетия. В то время чугун в соответствии с требованиями разработчиков этих печей получали из металлозавалки, состоящей из литейных, передельных чугунов, возврата собственного производства, жидкого остатка в печи (1/3 от ее вместимости), чугунного лома и стального лома, доля которого составляла 10–15 %. Температура получения расплава в печи ограничивалась 1450 °С. При таком составе металлозавалки более высокая температура не требовалась, и стойкость футеровки составляла 250–350 плавок. Кроме того, это соответствовало рекомендациям изготовителя печи. На сегодняшний день на многих литейных производствах доля стального лома в металлозавалке составляет 70–80 %, соответственно, повысился температурный режим плавки, а стойкость футеровки значительно понизилась.

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

Таблица 1. **Состав исходной и отработанной футеровочной массы из первоуральского кварцита и борной кислоты, мас. %**

Состав футеровочной массы	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	B_2O_3	TiO_2	MnO	RO_2
Исходной	98,05	0,90	0,30	–	0,35	0,25	–	–	–	0,15
Отработанной	65,64	6,73	4,96	12,33	1,39	1,24	0,40	0,20	7,02	0,25

На стойкость футеровки при получении сплавов на основе железа значительно влияют процессы высокотемпературных взаимодействий, в которых принимают участие газовая, металлическая и шлаковая фазы. Впервые эти процессы применительно к выплавке стали в печах с кислой футеровкой были исследованы В. В. Лапиным в 1936 г. [1]. В отслужившем динасовом кирпиче, из которого был выполнен свод электродуговой печи, ученый обнаружил миграцию оксидов, что привело к образованию трех зон. Первая зона за ошлакованным слоем — кристобалитовая, серого цвета, вторая — тридимитовая, черного цвета и третья — почти не изменившийся кирпич. Кроме того, установлено накопление оксидов железа и марганца в тридимитовой зоне, оксидов кальция, алюминия и титана в переходной зоне; в наименее измененной зоне содержание остаточного кварцита составило 11 %. Установлено также, что кристобалитовая зона содержит 81,6 % кристобалита и 18,4 % стеклофазы, состоящей из железисто-марганцевого монтичеллита и магнетита.

Подробное описание металлургических процессов, происходящих при выплавке синтетического чугуна в индукционных печах промышленной частоты с кислой футеровкой, появилось в 1996 г. [2]. При исследовании взаимодействия между фазами (металлом, футеровкой, шлаком и газом) установлены образование шлака и его взаимодействие с футеровкой, окисление компонентов сплава и возможное восстановление кремния углеродом металлического расплава. Большое влияние на этот процесс оказывает пористость футеровки, образующаяся при спекании кварцита с борной кислотой. Увеличение пористости способствует диффузии легко испаряющихся компонентов сплава и проникновению оксидного расплава (шлака) в стенку тигля с образованием новых фаз, что подтверждается составом исходной и отработанной футеровочной массы (табл. 1).

Изменения, происходящие в различных зонах футеровки, существенно влияют на ее стойкость. Для кварцитовой футеровки при температуре выплавки сплавов не выше 1450 °С наиболее благоприятными считаются такие изменения кварцита, которые превращают его в тридимит, обеспечивающий стабильный объем при большом числе теплосмен (числе плавок). Для выплавки сплавов при температуре выше 1450 °С необходима другая фаза футеровочной кварцитовой массы — кристобалит, который снижает напряжения в футеровке и способствует уменьшению ее роста [3].

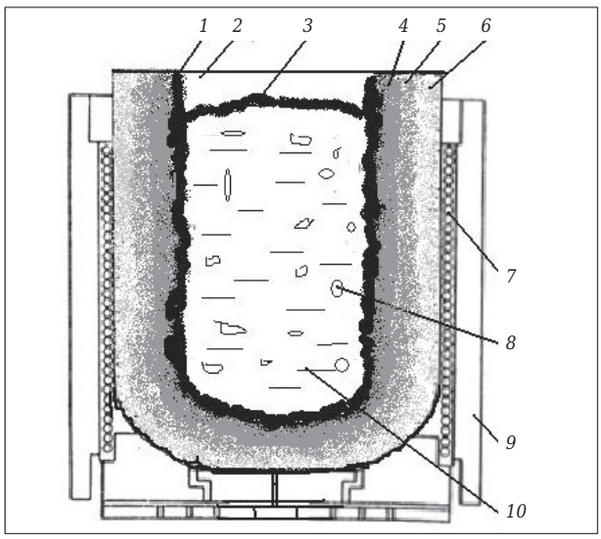

Рис. 1. Схема расположения зон кварцитовой футеровки в индукционной печи ИЧТ-1,0/0,4С2: *1* — ошлакованная спеченная корочка футеровки, существующая при температуре ниже 1200 °С; *2* — газовая фаза печи; *3* — жидкий шлак на поверхности расплава; *4* — спеченная зона футеровки; *5* — полуспеченная зона футеровки; *6* — зона неспекшейся массы (буферная); *7* — индуктор печи; *8* — газ, содержащийся в самом расплаве; *9* — корпус печи; *10* — расплав

Цель настоящей работы — исследование фазовых превращений, произошедших в различных зонах футеровки после завершения ее эксплуатации (рис. 1). Образование новых фаз, их зональное распределение на границе огнеупорных материалов с металлургическими расплавами позволяют судить о механизме межфазного взаимодействия. Одной из главных причин коррозии и разрушения футеровки в пирометаллургических процессах является проникновение расплавов в наиболее интенсивно измененные зоны огнеупора. Это явление аналогично процессам взаимодействия магмы с вмещающими породами и контактовым изменениям, проявляющимся при высокотемпературном метаморфизме. Силикатные, оксидные (вюститовые и магнетитовые) и металлические расплавы, рождающиеся в результате взаимной диффузии компонентов в металлургических

Таблица 2. **Химический состав зон *IV* и *III* шлифа и футеровки из первоуральского кварцита, мас. %**

Образец	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 + FeO	Cr_2O_3	B_2O_3	MgO	MnO	CaO	K_2O	Na_2O	P_2O_5
Из зоны IV (ошлакованной)	60,07	–	0,76	31,00	0,20	0,10	3,90	3,50	0,22	–	–	–
Из зоны III (спеченной)	88,10	1,33	6,47	1,55	0,20	≤ 0,10	0,30	0,40	0,03	1,23	0,39	–
Из футеровки из первоуральского кварцита	99,00–99,40	0,01–0,09	0,50–0,86	0,15–0,40	–	≤ 0,10	0,01–0,02	–	0,01–0,30	–	–	0,015–0,025

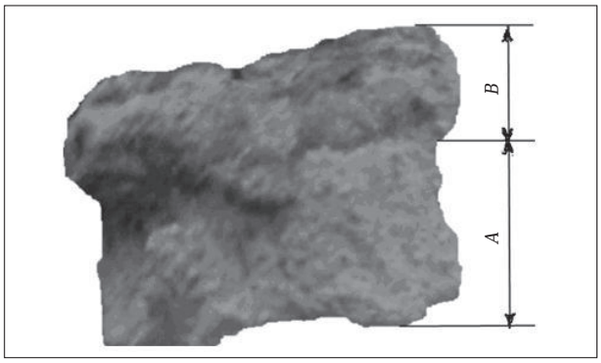

Рис. 2. Фотография образца футеровки после 295 плавок в индукционной печи ИЧТ-1,0/0,4С2: *A* — полуспеченная зона; *B* — спеченная зона

процессах, имеют аналогию с явлениями в природных магмах. По этой причине для анализа взаимодействия футеровки с расплавом авторами настоящей статьи для исследования горных пород были использованы методы оптической, растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгенофазовый анализ (РФА) [4].

Исследовали образцы отработанной футеровки, представляющие две зоны — полуспеченную и спеченную (рис. 2). В состав исходной футеровки кроме кварцита входили борная кислота (0,67–1,21 %) и электрокорунд (3,26–5,36 %). Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе «VEGA II LMU» компании «Tescan», Чехия, путем последовательного сканирования электронным лучом поверхности образца. Результаты исследования, обработанные установленным программным обеспечением INCA, представляли собой набор изображений спектров с данными химического анализа и отражением на фотографии в режиме BSE точек и их набора. Исследованию подвергали петрографический шлиф, изготовленный из образца футеровки (рис. 3). Исследуемые участки фотографировали, на снимках отмечали точки микрозондирования (определения элементного состава фаз). На рис. 4 показаны фотографии участков 4.1 (зона *IV*) и 3.2 (зона *III*).

По данным РЭМ и РФА в зоне *IV* кроме кварцита обнаружены синтетические фазы, ко-

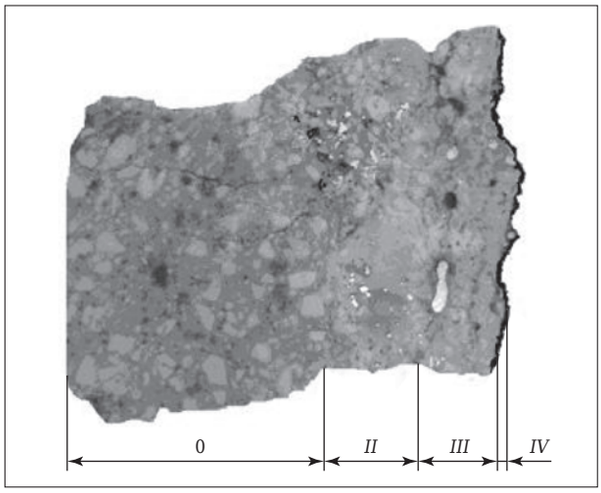

Рис. 3. Общий вид поперечного среза отработанной футеровки с отчетливой зональностью: *0* — полуспеченный промежуточный слой футеровки; *II* — спеченный слой, контактирующий с промежуточным слоем; *III* — спеченный слой, контактирующий со шлаком; *IV* — ошлакованная зона

торые соответствуют таким минеральным образованиям, как кварц, кристобалит, бустамит $(Mn, Ca)_3[Si_3O_9]$, мелилит $(Ca, Na)_2(Al, Mg, Fe)[(Si, Al)_2O_7]$, анортит, каноит $(Mn, Mg)_2[Si_2O_6]$, клиноферросилит $Fe_2(Si_2O_6)$, оливин тефроит-фаялитового состава, вонсенит, магнезиоферрит, магнетит, гематит, самородное железо и бесструктурные стеклофазы. В зоне *III* кроме кварца, кристобалита, бустамита, мелилита (акерманита), клиноферросилита, магнетита и самородного железа, отмеченных в зоне *IV*, встречаются фазы преобладающего в зоне *III* тридимита, а также примеси сассолита, дюмортьерита, каноита, муллита, стекла, магнетита, самородного железа, реликтовых рутила, анатаза и корунда. Обработка данных РФА материала зон [5] и микрозондового анализа минеральных фаз, составляющих зоны, позволила рассчитать валовый химический состав зон *IV* и *III* в отдельности (табл. 2).

Анализ результатов петрографического и химического анализов свидетельствует о комплексном влиянии различных физико-химиче-

ских процессов (химические реакции, образование растворов, смачивание и пропитка) на структурно-фазовые превращения и износ футеровки. В процессе плавки происходят окисление компонентов шихты (Fe, Mn, Si, Cr и др.) и их активное взаимодействие с кремнеземом кварцитовой футеровки с образованием силикатов по следующим основным уравнениям:

1 — образование ортосиликата железа (фаялит Fe_2SiO_4), богатого железом, с температурой плавления около 1200 °С:

$$2Fe + SiO_2 + O_2 = 2Fe^{2+}\ SiO_4^{4-} \rightarrow Fe_2SiO_4;$$

2 — образование ортосиликата марганца (тефроит Mn_2SiO_4), богатого марганцем, с температурой плавления около 1300 °С:

$$2Mn + SiO_2 + O_2 = 2Mn^{2+} + SiO_4^{4-} \rightarrow Mn_2SiO_4.$$

Силикаты железа и марганца образуют кислый шлак системы $FeO–MnO–SiO_2$, в котором при 1500–1650 °С растворяется до 48–50 % SiO_2. Микропримеси Al, Ca, Cr, Na и Mg, попадающие в металлический расплав из шихты, окисляясь, переходят в оксидный расплав, снижая температуру плавления и вязкость жидкого шлака. Оксидные расплавы, богатые кремнеземом, и продукты окисления железоуглеродистых сплавов хорошо смачивают кварцитовую футеровку [6] и под действием капиллярных сил проникают в стенку тигля, способствуя дальнейшему взаимодействию с материалом футеровки и последующему образованию новых фаз. Так, CaO при соединении с SiO_2 дает эвтектику, состоящую из тридимита и соединений CaO и SiO_2, которая плавится при 1436 °С [7]. В процессе взаимодействия образуются фазы, определенные в петрографических шлифах с применением РЭМ и РФА.

Известно, что корунд, оксид магния и соединения типа шпинели $RO \cdot Al_2O_3$ хуже смачиваются оксидными расплавами по сравнению с кварцитом и не смачиваются металлическими расплавами на основе железа. По снижению межфазного натяжения на границе расплав – огнеупор эти материалы располагаются в следующий ряд: α-Al_2O_3 (корунд) → $MgO \cdot Cr_2O_3$ → → $MgO \cdot Al_2O_3$ → $FeO \cdot Al_2O_3$ → алюмосиликаты → SiO_2. По этой причине образование муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ способствует низкому объемному расширению при высокой температуре, так как диоксид кремния, входящий в состав сухой футеровочной массы, после спекания переходит в связанное состояние и металл при плавке соприкасается только с муллитовым слоем. По этой причине проникновение кремния в металл невозможно. Обнаруженная при анализе шпинелеобразующая масса из ганита, магнетита, клиноферросилита, магнезиоферрита и гематита обеспечивает низкий коэффициент объемного расширения, в результате чего значительно снижается образование микротрещин в футеровке при ее охлаждении и повышается стойкость к химическим воздействиям. Кроме того, эти фазы снижают проникновение оксидных расплавов системы $FeO–MnO–SiO_2$ в рабочий (спеченный) слой футеровки.

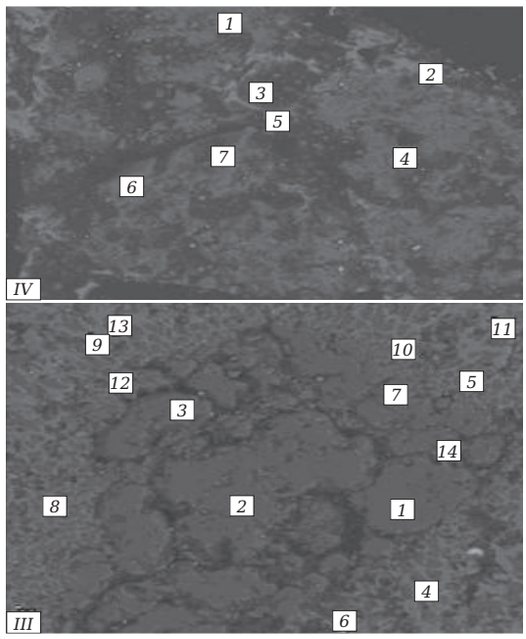

Рис. 4. Фрагменты зон *IV* и *III* на участках 4.1 и 3.2 микрозондового анализа фаз: зона *IV* — точки *1*, *5–7* — кристобалит, точка *2* — эпоксидная смола, точка *3* — бустамит; зона *III* — точки *1–8* — фазы SiO_2, точки *9–14* — стекло

Исходя из химического состава первоуральских кварцитов, можно сделать следующие выводы:

1. Появление в ошлакованной зоне футеровки таких оксидов, как Cr_2O_3, CaO, B_2O_3, и значительного количества MgO, MnO. Al_2O_3, CaO и Fe_2O_3 + FeO — следствие реакций между футеровкой и расплавом, протекающих в процессе выплавки сплавов в индукционной печи. Наличие в расплаве Al, Mg, Cr, Mn, Ti объясняется их присутствием в стальном ломе, используемом при выплавке сплавов, а наличие Na, K и Ca — составом флюсов.

2. Появление в спеченной зоне таких оксидов, как MgO, Na_2O, K_2O, Cr_2O_3, MnO, Fe_2O_3 + + FeO, и значительного количества Al_2O_3, K_2O, Fe_2O_3 + FeO и TiO_2 является следствием реакций между шлаковой зоной и футеровкой при инфильтрации или диффузии этих компонентов из расплава.

3. Установлено, что при выплавке черных литейных сплавов в индукционной печи ИЧТ-

1,0/0,4С2 происходит формирование новых структурных и минеральных образований в футеровке. Применение электрокорунда дополнительно способствует образованию в спеченном слое многочисленных минеральных фаз, в том числе муллита, имеющего плотность и твердость выше, чем у кварцита. Кроме того, муллит имеет более высокую температуру плавления, поэтому повышает огнеупорность футеровки и устойчивость ее к физико-химическому и истирающему воздействиям силикатного и металлического расплава и тем самым позволяет выдерживать большое число плавок.

4. Наличие вонсенита $[Fe_2^{2+}Fe^{3+}O_2(BO_3)]$ с температурой плавления выше 1800 °С и дюмортьерита $[(Al, Fe)_7BO_3(SiO_4)_3(O, OH)_3]$ с температурой плавления выше 1570 °С также повышает огнеупорность и препятствует проникновению легкоплавких силикатов железа в зону *III* футеровки. Это подтверждается тем, что содержание оксидов железа составляет 1,55 %, а оксидов марганца 0,40 %, тогда как в футеровке без добавки электрокорунда эти показатели составляют 17,23 и 7,02 % (см. табл. 1, 2). Анализ стойкости футеровки 12-т тигля печи, проведенный В. С. Сассой в 80-е годы прошлого столетия, показывает, что кварцитовая футеровка с использованием только борной кислоты для выплавки черных литейных сплавов при температуре не выше 1450 °С выдерживает 320 плавок, а при повышении температуры до 1550 °С стойкость футеровки снижается до 180 плавок. Настоящему исследованию подвергалась кварцитовая футеровка с использованием в ее составе электрокорунда, выдержавшая 295 плавок, а выплавка сплавов производилась при температурах до 1570 °С.

Библиографический список

1. ***Белянкин, Д. С.*** Петрография технического камня / *Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин.* — М. : Изд-во АН СССР, 1952. — 583 с.

2. ***Платонов, Б. П.*** Индукционные печи для плавки чугуна / *Б. П. Платонов, А. Д. Акименко, С. М. Багуцкая* [и др.]. — М. : Машиностроение, 1976. — 176 с.

3. ***Кукарцев, В. А.*** Исследование фазового состава отработанной кварцитовой футеровки индукционной тигельной печи промышленной частоты рентгеновскими методами / *В. А. Кукарцев, А. К. Абкарян, В. Г. Бабкин* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 11. — С. 44–46.

4. ***Романов, Б. П.*** О фазовых и структурных соотношениях в системе энстатит – диопсид при атмосферном давлении / *Б. П. Романов, А. М. Сазонов, А. В. Мананков* // Геология и геофизика. — 1981. — № 10. — С. 1326–1334.

5. ***Якимов, И. С.*** Метод кластерной рентгенофазовой идентификации многофазных материалов / *И. С. Якимов* // Контроль. Диагностика. — 2010. — № 7. — С. 12–17.

6. ***Бабкин, В. Г.*** Растекание оксидных расплавов по поверхности формовочных материалов / *В. Г. Бабкин, Б. В. Царевский, С. И. Попель* // Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. — Киев : Наукова думка, 1972. — С. 91–93.

7. ***Завёрткин, А. С.*** Взаимодействие кислой футеровки с расплавом жидкого металла и шлака при индукционной плавке чугуна / *А. С. Завёрткин* // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов : материалы Второй международной научной конференции. — Петрозаводск : КарНЦ РАН, 2005. — С. 64, 65. ■

Получено 14.01.15
© В. А. Кукарцев, А. М. Сазонов, В. Г. Бабкин, П. А. Тишин, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

11-я Международная Азиатско-Тихоокеанская конференция по керамике

30 августа – 4 сентября 2015 г. о. Чеджу, Корея

www.pacrim11.org