

На правах рукописи



Кукарцев Виктор Алексеевич

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ЧУГУНА В ИНДУКЦИОННЫХ
ТИГЕЛЬНЫХ ПЕЧАХ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЧАСТОТЫ

05.16.04 – Литейное производство

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Бабкин Владимир Григорьевич

Официальные
оппоненты:

Илларионов Илья Егорович, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова», кафедра «Материаловедения и металлургические процессы», профессор
Оборин Лев Александрович, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М.Ф. Решетнева», кафедра «Сварка летательных аппаратов», профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

Защита состоится 03 ноября 2016 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.099.10 на базе ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» по адресу 660025, г. Красноярск, пр. «Красноярский рабочий», д. 95, ауд. 212.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет». Адрес сайта: <http://www.sfu-kras.ru/>.

Автореферат разослан __.____. 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.099.10



Гильманшина Татьяна Ренатовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Начиная с 1999 года производство синтетического чугуна в России характеризуется отсутствием чугунного лома и высокой стоимостью литейных чугунов, что делает невозможным их выплавку при температуре до 1450 °С, а использование в металлозавалке стального лома до 90 % требует повышения температуры плавки до 1500–1600 °С, это интенсифицирует физико-химические процессы на границе раздела расплав – футеровка, влияющие на качество отливок. Кроме того, повышение температуры приводит к резкому снижению стойкости кислой футеровки, применяемой в индукционных печах, с 300 до 180 плавов, увеличивает простои на перефутеровку печи и служит причиной увеличения затрат на материалы и электроэнергию. В результате происходит снижение эффективности производства, его сокращение и даже закрытие литейных цехов.

Особенности применения плавильного оборудования для выплавки качественных отливок из синтетического чугуна достаточно подробно описаны российскими учеными в области плавки различных сплавов: Е.Г. Илларионов, А.М. Вайнберг, М.Г. Трофимов, С.А. Фарбман, И.Ф. Колобнев, А.А. Простяков, В.Н. Моргунов, А.Н. Попов, М.Н. Кайбичева, Б.П. Платонов, В.С. Шумихин, В.С. Сасса и другими.

Однако процессы выплавки синтетических чугунов при условии применения в металлозавалке до 80–90 % стального лома не отражены.

Поэтому актуальность данной работы заключается в создании новой высокотемпературной технологии производства синтетического чугуна в индукционных тигельных печах (ИТП) промышленной частоты с использованием в металлозавалке до 90 % стального лома, обеспечивающей изготовление качественных отливок.

Работа выполнена в рамках исследований, включенных в следующие государственные программы:

– Государственная программа Российской Федерации «Развитие науки и технологий» на 2013–2020 годы. Пункт 7 Перечня тематических областей по приоритетным направлениям развития науки и технологий (Эффективность и энергосбережение);

– НИР с ООО «РУСАЛ» ИТЦ № 9110R229 от 21.02.2014 по теме «Разработка оптимального химического состава заливочного чугуна анодов для снижения расхода электроэнергии».

Практическая значимость работы подтверждается тем, что в настоящее время многие литейные производства оснащены только индукционными печами промышленной частоты, предназначенными для выплавки чугунов при рабочей температуре плавки не выше 1450 °С.

Степень разработанности. Большой вклад по улучшению свойств кислой футеровки на основе отечественного кварцита внесли Илларионов Е.Г., Фроленков К.Ю., Тонков В.Н., Пивинский Ю.Е., Заверткин Л.С. Ими

проводились исследования по использованию специальных добавок в состав футеровочной смеси, предназначенной для эксплуатации при температуре не более 1450 °С. При более высокой температуре подобных исследований не проводилось.

Цель и задачи исследования. Разработка и реализация высокотемпературной технологии выплавки синтетических чугунов в ИТП на основе термодинамических, физико-химических исследований технологических и служебных свойств материала футеровки.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

1. Исследовать влияние физико-химических процессов на границе раздела расплав-футеровка во время выплавки синтетического чугуна с применением в металлозавалке большого количества стального лома (до 80-90 %) при 1500–1600 °С на качество изготовленных отливок.

2. Изучить влияние режимов термической обработки на параметры и свойства кристаллической решетки кварцита в процессе его подготовки.

3. Определить с помощью рентгенофазового (РФА) и термических анализов условия, обеспечивающие получение термостабильной фазы кварцита при высоких температурах, влияющих на его термостойкость (количество плавок).

4. Разработать состав новой футеровки, обеспечивающей выплавку синтетических чугунов при температуре 1500–1600 °С.

5. Разработать комплекс технических и технологических решений для реализации высокотемпературной технологии выплавки синтетического чугуна в ИТП с целью изготовления отливок, удовлетворяющим требованиям стандарта и повышения экономической эффективности литейного производства.

Научная новизна полученных результатов.

1. На основе термохимического анализа установлены особенности контактного взаимодействия материала футеровки на основе Первоуральского кварцита при рабочих режимах плавки 1500–1600 °С:

- неконтролируемое увеличение содержания кремния в металле;
- высокая окисляемость и газонасыщение расплава за счет повышения равновесного давления СО до 3,55 атм.;
- резкое снижение механических свойств отливок.

2. Научно обоснован синтез новой футеровочной массы на основе кварцита с добавлением до 4 % тонкомолотого корунда, обеспечивающего образование защитного алюмосиликатного слоя, тормозящего процессы физико-химических взаимодействий на границе расплав-футеровка при температурах 1500–1600 °С.

3. На основе рентгенофазового анализа впервые установлены условия получения термически стабильной фазы кварцита, которая обеспечивает термическую стойкость футеровки при температурах 1500–1600 °С.

4. Доказана и научно обоснована перспективность ресурсосберегающей технологии выплавки синтетических чугунов в интервале температур 1500–1600 °С с использованием 88% стального лома и сохранением качества отливок

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Создано научно-методическое обеспечение для моделирования технологических параметров высокотемпературной плавки в печах ИЧТ.

2. Разработано методологическое и программное обеспечение процесса спекания новой футеровки (свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013615126).

3. Разработан комплекс технических и технологических решений, включающих:

– состав и технологию изготовления новой футеровки (патент на изобретение № 2511106 «Огнеупорная масса»);

– технологию предварительной термической обработки исходного Первоуральского кварцита, устраняющую интенсивное растрескивание футеровки при рабочих режимах плавки 1500–1600 °С;

– высокотемпературную технологию выплавки синтетических чугунов при 1500–1600 °С, обеспечивающую необходимое качество отливок.

4. Результаты исследований прошли широкую производственную проверку с положительным эффектом и внедрены в учебный процесс при обучении бакалавров по направлению 22.03.02 Metallургия, профиль 22.03.02.00.04 «Литейное производство черных и цветных металлов».

Методология и методы исследования. При выполнении диссертационных исследований использованы современные методы и методики исследования физико-химических свойств расплавов шлаков и синтетических чугунов и их взаимодействие с материалом футеровки на оборудовании в лабораториях ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет».

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты термохимического анализа особенностей контактного взаимодействия материала футеровки, влияющие на качество отливок из синтетического чугуна, выплавляемого при 1500–1600 °С.

2. Необратимые изменения Первоуральского кварцита при высокотемпературной обработке исходного материала, влияющие на термостойкость футеровки на основе кварцита.

3. Температурные режимы предварительной термической обработки Первоуральского кварцита, гарантирующие получение, после спекания, термостабильной фазы кристобалита.

4. Новый состав химически и термически стойкой футеровки на базе исходных материалов Российских производителей.

5. Эффективная, ресурсосберегающая, высокотемпературная технология выплавки синтетических чугунов в индукционных тигельных

печах промышленной частоты при рабочих температурах плавки 1500–1600 °С, позволяющая получать отливки необходимого качества.

Личный вклад автора заключается в постановке задач данного исследования, обосновании и разработке основных положений, определяющих научную новизну и практическую значимость работы, в планировании экспериментальных исследований и обработке полученных результатов. Проведенные работы осуществлялись совместно с соавторами, при этом в диссертацию включены результаты исследований, составляющие ту часть, которая получена непосредственно автором или при его ведущем участии.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивалась применением научно-обоснованных методов исследований и обработки результатов, подтверждалась положительными результатами испытаний при проведении опытных плавов с использованием новейшего оборудования контроля состояния и свойств литейных черных сплавов, теоретическим и практическим анализом металлургических процессов.

Реализация работы в промышленных условиях. Результаты внедрения эффективной, ресурсосберегающей, высокотемпературной технологии выплавки синтетических чугунов в индукционных тигельных печах промышленной частоты при рабочих температурах плавки 1500-1600 °С показали возможность снижения их себестоимости на 30 %.

Апробация работы. Основные положения и результаты исследования диссертационной работы доложены и обсуждены на XIII международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике», Санкт-Петербург, 2012 г., на научных семинарах ООО «НТЦ РУСАЛ» и кафедр «Литейное производство черных и цветных металлов» и МиТОМ СФУ.

Публикации. Результаты диссертационной работы отражены в 16 печатных трудах, в том числе 14 – опубликованы в журналах, рекомендуемых ВАК, 3 – в журналах из базы данных «Scopus», 1 патент и 1 свидетельство о государственной регистрации программы.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Содержит 145 страниц машинописного текста, 67 рисунков, 35 таблиц, библиографический список из 145 наименований и 2 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее основная цель и задачи, приведены основные положения, выносимые на защиту, а также показана практическая значимость результатов работы.

В первой главе представлен обзор технической литературы, касающийся проблемы выплавки литейных черных сплавов в электрических плавильных печах с учетом применяемых видов футеровочных материалов.

Анализ результатов теоретических исследований многих авторов в этой области позволил установить перспективность использования в качестве плавильного агрегата индукционной тигельной печи промышленной частоты, в которой применяется кислая футеровка. Однако, стойкость этой футеровки, при ее эксплуатации выше 1450 °С резко падает, что приводит к удорожанию затрат на выпускаемую продукцию и снижению качества отливок. Практикой установлено, что кварцитовая футеровка стабильно работает при температуре жидкого металла не более 1450 °С. Если стойкость тигля 12 т печи из Первоуральского кварцита при плавке и перегреве чугуна до 1450 °С достигает 320 плавов (4 месяца и одна неделя), то с увеличением температуры нагрева до 1550 °С она снижается до 180–250 плавов. Причиной этому служит ускорение реакции:

$\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO} \uparrow$, вызывающей быстрое разрушение (растворение) футеровки. Кроме того, возрастает роль металлургических процессов, происходящих во время плавки. Они характеризуются активным протеканием следующих реакций:

$2\text{Fe} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{Fe}^{2+} + \text{SiO}_4^{4-} = (\text{Fe}_2\text{SiO}_4)$ – фаялит с температурой плавления 1205 °С;

$2\text{Mn} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{Mn}^{2+} + \text{SiO}_4^{4-} = (\text{Mn}_2\text{SiO}_4)$ – тефроит с температурой плавления 1300 °.

Так же при температурах плавки выше 1500 °С более активно протекают тигельные реакции способствующие образованию неметаллических включений в расплаве. Эти включения (оксиды, силициды, газы и шлаковые включения) ухудшают механические свойства чугуна и не позволяют изготавливать отливки, соответствующие требованиям стандартов.

В результате анализа литературных данных были сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе изложена методика экспериментальных исследований и применяемое оборудование. Во время проведения работы использованы как стандартные, так и нестандартные методики. Перечислены характеристики материалов и оборудования для проведения лабораторных исследований.

Для исследования изменений в структуре кварцита при нагреве, влияющих на образование нового фазового состояния, проводили рентгенофазовый анализ на дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE. Так как термостойкость футеровки плавильной печи оценивается количеством плавов (количеством теплосмен), а на это влияет теплоемкость применяемого материала его тепловая деформация и коэффициент линейного расширения, применялся термический анализ с применением прибора NETZSCH STA 449

С Jupiter. Структурные изменения футеровки после окончания ее службы определяли петрографическим методом с использованием аналитического комплекса на базе сканирующего электронного микроскопа «VEGA II LMU» фирмы Tescan совмещенного с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром модели INCA Energy 350. Для изготовления шлифа использовали станок для резки MICROMET MANUAL, установку для пропитки IMPREGNATION и шлифовально-полировальный станок LS 2. Исследование поверхностных свойств оксидных расплавов и их влияния на взаимодействие с кварцем и стойкость футеровки проводили на вакуумной установке «Капля» (ОАО НИИ «Изотерм», Россия). Влияние тигельных реакций на качество расплава определили на примере протекания реакции восстановления SiO_2 углеродом расплава путем расчета равновесного давления оксида углерода. Для испытания механических свойств отливок использовали прибор ТН 600 и разрывную гидравлическую машину типа «РГМ», микроструктуру образцов изучали на металлографическом микроскопе METAM PB, а химсостав определяли на спектрометре МСА-1.

В третьей главе приведены экспериментальные исследования по обеспечению качества металла при рабочей температуре плавки выше 1550 °С и выборе соответствующего состава футеровки и технологии ее изготовления.

При высоких температурах плавки интенсифицируются процессы взаимодействия футеровки с металлом, по реакциям, представленным на рис. 1. Для реакции восстановления SiO_2 углеродом расплава при температуре 1500 °С была проведена оценка протекания тигельной реакции. В результате расчета равновесного давления оксида углерода по формуле

$$P_{CO} = [\%C] \cdot f_c \sqrt{\frac{K_p}{f_{Si} [\%Si]}}$$

определили его величину, равную:

$$P_{CO} = 3,5 \cdot 1,4483 \sqrt{\frac{1,575}{1,6928 \cdot 1,9}} = 3,55 \text{ атм } (3,596 \cdot 10^5 \text{ Па}).$$

Таким образом, поскольку равновесное давление оксида углерода больше атмосферного ($1,013 \cdot 10^5$ Па), футеровка индукционной тигельной печи из кварцита будет восстанавливаться растворенным углеродом. Температура равновесия тигельной реакции соответствует $K_p = 1$, то есть $T \approx 1783\text{К}$. С повышением температуры константа равновесия химической реакции возрастает, соответственно возрастает давление оксида углерода. При $P_{CO} > 1,013 \cdot 10^5$ Па оксид углерода выделяется в свободном состоянии и проникает в расплав чугуна. Кроме того, происходит процесс насыщения расплава восстановленным кремнием, что приводит к изменению механических свойств изготавливаемых отливок. Остальные реакции при повышенной температуре выплавки приводят к образованию неметаллических включений в виде силикатов, оксидов, ухудшающих качество металла (рис. 2). Их образованию способствует также недостаточная термостойкость кварцитовой футеровки при температуре

выше 1450 °С, связанная с возникающими термическими напряжениями, вызванными химическими реакциями и расширением кварцита при полиморфизме.

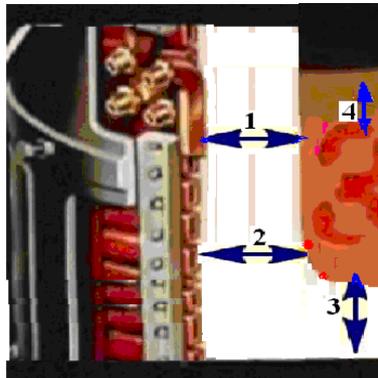


Рисунок 1 – Тигельные реакции при повышенной температуре плавки.
 Реакция восстановления оксида: 1. $(\text{MeO}) + [\text{C}] \leftrightarrow [\text{Me}] + (\text{CO})$.
 Реакции восстановления кремния: 2, 3 – $2[\text{Me}] + (\text{SiO}_2) \leftrightarrow 2(\text{MeO}) + [\text{Si}]$.
 Реакция образования силиката железа: 4 – $(\text{SiO}_2) + 2(\text{FeO}) \leftrightarrow (\text{FeO})_2 \cdot \text{SiO}_2$

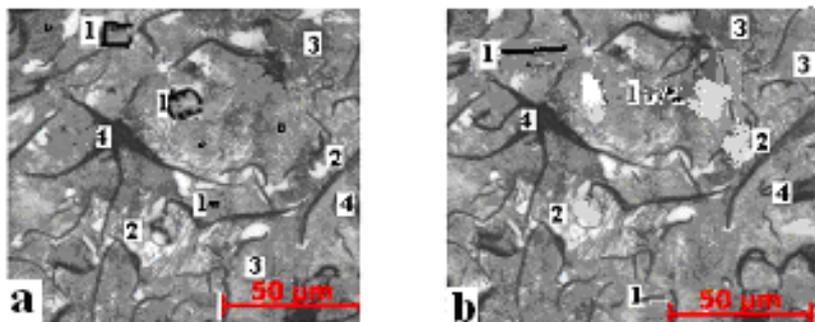


Рисунок 2 – Структуры синтетического чугуна с дефектами, образовавшимися при выплавке его из металлозавалки с высоким содержанием стального лома (до 90 %) температурах плавки выше 1550 °С:
a – с присутствием оксида углерода: 1 – поры; 2 – феррит; 3 – перлит; 4 – графит;
b – с присутствием силикатов: 1 – силикаты; 2 – феррит; 3 – перлит; 4 – графит.

Предотвратить появление этих дефектов и обеспечить выплавку качественного синтетического чугуна возможно путем изменения состава футеровочной массы, изменением технологии подготовки используемых материалов, изготовления самой футеровки и режима ее спекания. Физико-химическую стойкость футеровки на основе кварца можно улучшить, введя в ее состав небольшое количество тонкомолотого корунда, который покрывая тонким слоем частицы кварца, предохранит их от химического взаимодействия с металлическим расплавом и углеродом, тем самым не допуская появления вредных примесей (перечисленных выше) в структуре чугуна.

По существующей в литейных цехах технологии обработка сырого кварцита осуществляется при 800 °С с выдержкой в течение 6–8 ч для обеспечения необходимой влажности. При такой обработке возможны

изменения фазового состава кварцита влияющие на термостойкость футеровки.

По этой причине на первом этапе исходя из теоретических положений, основанных на полиморфизме SiO_2 , представленных в трудах: А.И. Рабухина, С.В. Немилова, Я.С. Уманского, F.M Wanl, В.И. Веттегрень, Н.А. Торопова, Р.Г. Гребенщикова, А.Н. Никитина были проведены исследования процессов, происходящих в кварците марки ПКМИ-2В (ТУ 1511-022-00190495-2003) при его нагреве до температуры 800 °С, с целью выбора оптимального режима термической обработки исходного материала.

В результате исследования, проведенного на дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE, установлено, что в кварците, подвергнутом термической обработке при 800 °С, произошли следующие изменения:

1. Усредненная величина межплоскостного расстояния $d_{\text{ср}}$. при нагреве до 800 °С, выдержки в течение 2 ч и последующем охлаждении в интервале угла $2\Theta = 20,419\text{--}59,859$ уменьшилась на 8,5 %.

2. Произошел сдвиг угла межплоскостных расстояний 2-Theta в интервале угла $2\Theta = 20,419\text{--}59,859$ на 6,6 %.

Причиной этих изменений, по нашему мнению, может служить высокая степень удаления дефектов в виде различных примесей воды, что и приводит к изменению цвета исходного кварцита.

Таким образом, установлено необратимое изменение, произошедшее в кристаллической решетке, которое не изменило фазового состояния кварцита, но привело к сдвигу межплоскостных расстояний, приведших к возникновению внутренних напряжений в решетке, служащих дополнительным фактором для появления микротрещин при рабочих режимах плавки.

В результате дальнейших исследований был установлен новый режим термической обработки кварцита – нагрев до 200 °С с выдержкой в течение 4 часов, который устраняет эти изменения, позволяет применять низкотемпературные нагревательные печи и отказаться от применения тары из дорогих жаропрочных материалов.

После термической обработки кварцита производится приготовление футеровочной массы, в соответствии с общепринятой технологией, ее набивка и спекание, по специальному графику. Спекание заканчивается достижением температуры 1450-1500 °С. В дальнейшем начинается промышленная эксплуатация тигельной печи. В настоящее время, при выплавке синтетических чугунов в индукционной тигельной печи промышленной частоты, футеровка испытывает следующие температурные режимы:

1. 1550 °С – температура, при которой происходит выдержка футеровки по окончании процесса спекания и плавка.

2. 1000–1250 °С – температура охлаждения печи при выпуске первой порции металла, без подзавалки.

3. 800–900 °С – температура охлаждения футеровки при полном сливе металла и загрузки новой порции шихты.

Эти режимы сохраняются до полного технологического износа футеровки, то есть до момента ее выбивки.

Дальнейшая задача заключалась в проведении температурной обработки двух разновидностей кварцита (предварительно термообработанного при 200 и 800 °С) по температурным точкам, соответствующим указанным режимам. Термограмма кварцита с предварительной термической обработкой при 800°С приведена на рис. 3. Из нее следует, что при нагреве этого кварцита по смоделированному температурному режиму плавки, в нем происходят изменения в тех же точках, которые отмечены на дифрактограммах и соответствуют общепринятым полиморфным превращениям. Из полученных дифрактограмм можно сделать вывод, что после режима спекания кварцита, предварительно термообработанного при температуре 800 °С, появляется фаза тридимит, а у кварцита с предварительной температурной обработкой при 200 °С появляется фаза кристобалит.

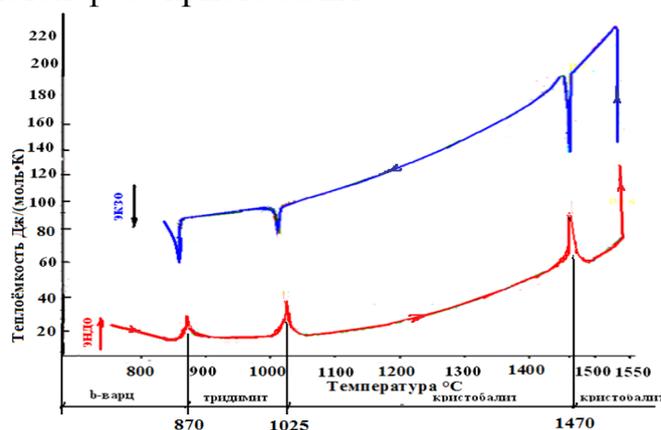


Рисунок 3 – Термограмма кварцита для одного температурного цикла плавки

Для проведения анализа изменений соотношения образующихся фаз, были определены площади пиков кварцита, кристобалита и тридимита с вычислением их доли по отношению к исходному кварциту. Полученные данные представлены в табл. 1, 2.

Увеличение доли содержания тридимита от цикла к циклу составила 44 %, а кристобалита 30 %.

Таблица 1 – Изменение площади пиков кварцита и кристобалита, характеризующие содержание этих фаз

Температура, °С	870	1025	1470	1550	870	1025	1470	1550
Общая площадь пиков, Å ²	19,207	8,14	17,594	17,268	19,07	17,787	16,781	17,828
Площадь пиков кристобалита, Å ²	0,378	0,279	0,321	0,306	0,454	0,514	0,442	0,245
Отношение площади кристобалита к кварциту, %	1,96	1,52	1,82	1,77	2,37	2,87	2,6	1,46

Таблица 2 – Изменение площади пиков кварцита и тридимита, характеризующие содержание этих фаз

Температура, °С	870	1025	1470	1550	870	1025	1470	1550
Общая площадь пиков, Å ²	9,53	9,296	9,561	9,55	7,29	8,05	9,07	9,64
Площадь пиков тридимит, Å ²	0,559	0,557	0,626	0,615	0,706	0,753	0,699	0,81
Отношение площади тридимита к кварциту, %	6,29	5,99	6,54	6,4	10,9	9,35	7,73	8,4

На основе данных полученных термограмм, построены зависимости изменения теплоемкости кварцита от температурных циклов плавки (рис. 4).

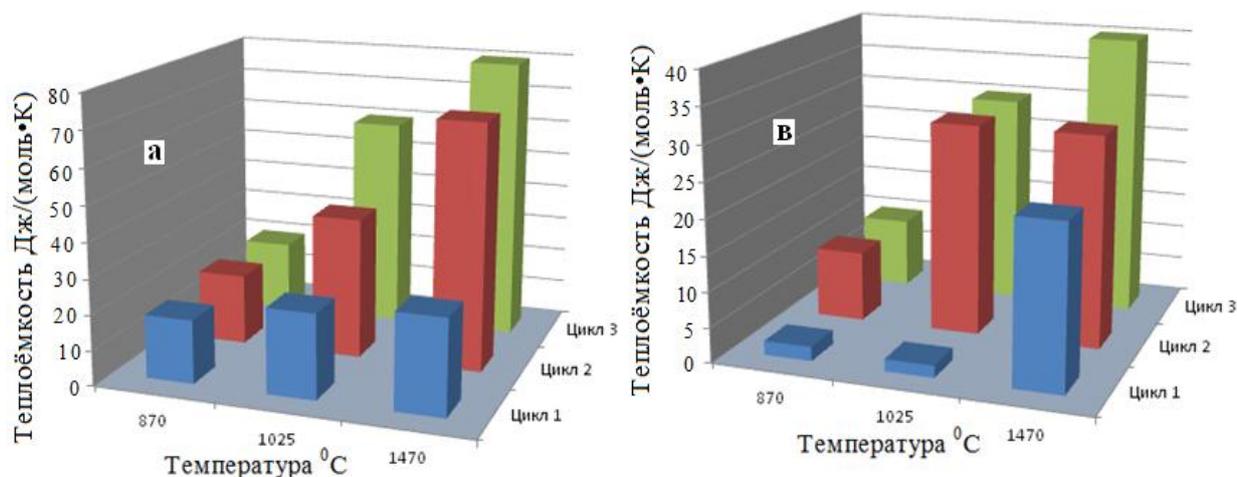


Рисунок 4 – зависимость изменения теплоемкости кварцита от температурных циклов плавки: *a* – для кварцита, подвергнутого термической обработке при 200 °С, *b* – для кварцита, подвергнутого термической обработке при 800 °С

Необходимо отметить, что в первом температурном цикле (870–1470 °С) кристаллические превращения протекают довольно медленно. Последующие температурные циклы показали значительное увеличение величин теплоемкости, что связано с большими скоростями превращений и накоплением высокотемпературных фаз кварцита. С повышением теплоемкости снижается температуропроводность материала, что очень важно для сохранения полуспеченного слоя футеровки в процессе эксплуатации печи при высоких температурах.

Наряду со свойствами кварцита, аккумулировать тепло при нагреве и отдавать его при охлаждении, большое значение на термостойкость футеровки на его основе оказывает тепловая деформация, возникающая в кварците в результате одновременных фазовых переходов на поверхности кварца и в его объеме, что приводит к возникновению внутренних напряжений.

Используя значения параметров кристаллической решетки, в зависимости от температурного цикла плавки и количества циклов,

построены зависимости тепловой деформации и коэффициента температурного линейного расширения для исходных кварцитов (рис. 5).

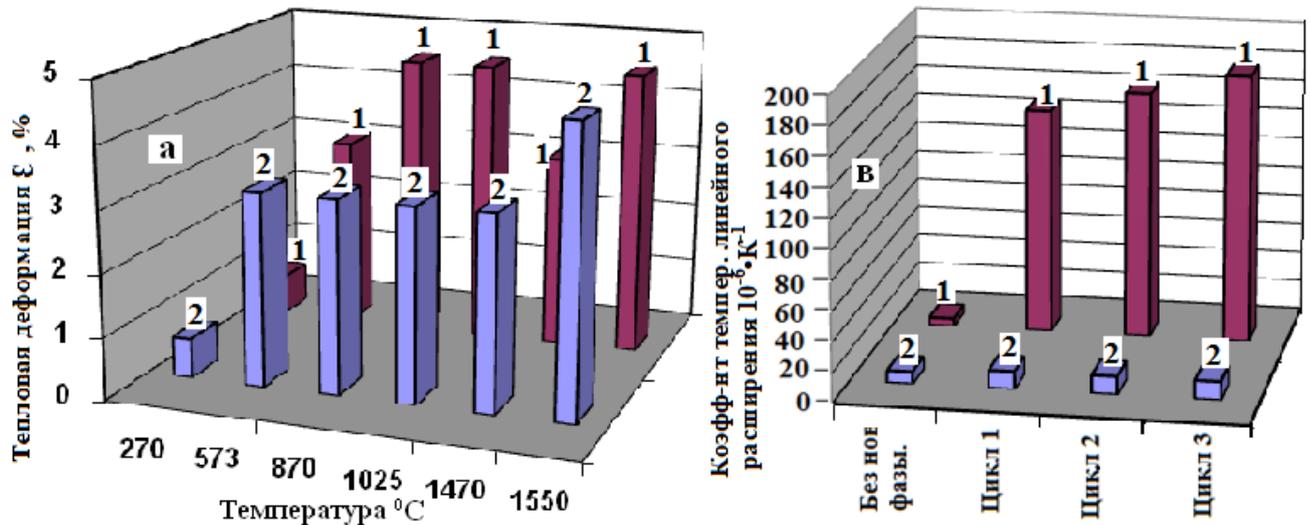


Рисунок 5 – Зависимости тепловой деформации (а) и коэффициента температурного линейного расширения (б) от режимов обработки кварцита (1 – 800 °С, 2 – 200 °С)

Согласно рис. 5, тепловые деформации и коэффициенты линейного расширения кварцита термообработанного при 200 °С значительно меньше, чем после обработки при 800 °С. Это свидетельствует о том, что фазовое состояние кварцита в виде кристобалита более устойчиво к температурным перепадам, возникающим при выплавке сплавов.

Большое влияние на эксплуатационную стойкость футеровки и качество сплава оказывают физико-химические процессы, протекающие на ее границе со шлаком и металлическими расплавами. В результате взаимодействия кислой футеровки со шлаком образуются легкоплавкие силикаты железа и марганца, которые хорошо смачивают футеровку (рис. 6, кривая 2,3), проникают в ее поверхностный слой, и могут легко смываться металлическим расплавом, вызывая износ футеровки.

Взаимодействие шлака с огнеупором определяется химическим составом шлака, его вязкостью и поверхностным натяжением.

Установлено, что шлаковые расплавы системы FeO–SiO₂ с небольшим содержанием оксида алюминия (2,5 %) практически не смачивают кварц (рис. 6, кривая 1), обладают высоким поверхностным натяжением, высокой вязкостью и являются менее агрессивными по отношению к футеровке на основе кварца.

По этой причине на основе диаграммы состояния Al₂O₃–SiO₂ был сделан вывод, что при небольшом количестве корунда в составе футеровки, во время плавки можно получить герцинит FeO·Al₂O₃(FeAl₂O₄), муллит 3Al₂O₃·2SiO₂(Al₆Si₂O₁₅) и силикат алюминия Al₂O₃·SiO₂ с температурой плавления соответственно 2050, 1910 и 1860 °С, которые повышают

огнеупорность и химическую стойкость футеровки и препятствуют протеканию тигельной реакции.

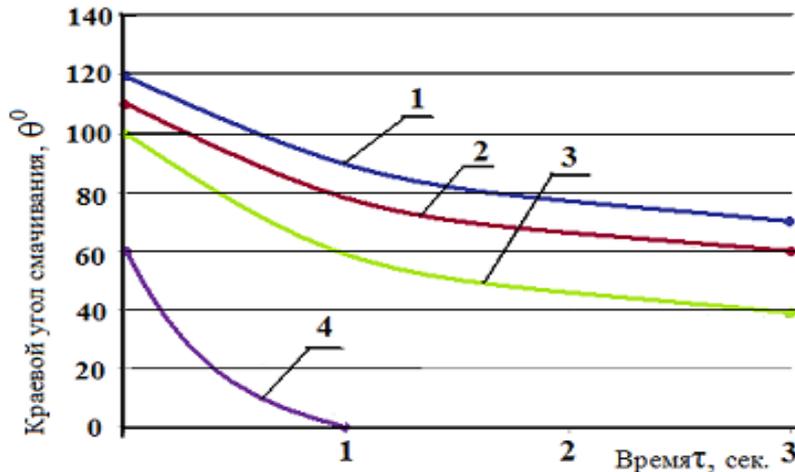


Рисунок 6 – Зависимость краевого угла смачивания шлаковыми расплавами от времени съемки: 1 – Fe₂SiO₄ + 2,5% Al₂O₃, 2 – Mn₂SiO₄, 3 – Fe₂SiO₄ (1300 °C), 4 – FeO + 9% Fe₂O₃ (1400 °C)

На основе проведенных опытов было определено, что содержание электрокорунда в составе футеровки должно находиться в пределах 3,5–4 %, а фракционный состав должен обеспечиваться двумя фракциями – 0,315 и 0,125.

Увеличение содержания электрокорунда может привести к появлению легкоплавкого силиката состоящего из 40 % SiO₂, 10 % Al₂O₃ и 50 % FeO с температурой плавления 1080 °C, что приведет к интенсивному износу футеровки.

В четвертой главе приведены результаты экспериментальных исследований, проведенных на индукционной тигельной печи ИЧТ-1 в условиях ОАО «Сибирский инструментальный завод», г. Красноярск.

На первом этапе, производственные испытания проводили на индукционной тигельной печи ИЧТ-1, зафутерованной обычной кварцевой массой с добавлением борной кислоты по отработанной технологии. При очередном выпуске чугуна, соответствующего марки СЧ20 было слито 850 кг (примерно 85 % от емкости печи) металла. Дальнейшую загрузку печи вели только стальным ломом и плавку проводили на повышенных мощностях, обеспечивающих температуру 1500–1600 °C. Чугуном, слитым из печи, произвели заливку неотчетливых отливок (груза для пригрузки форм) и образцов для испытания механических свойств.

Затем печь загрузили стальным ломом и возвратом чугуна и дальнейшую плавку вели при обычных температурах – 1450–1480 °C. После получения химического состава, соответствующего марки СЧ20 из печи слили только 2/3 объема и дальнейшую плавку проводили по действующей технологии.

На следующем этапе, в соответствии с разработанной технологией, учитывающей производственные условия этого предприятия, индукционная плавильная печь ИЧТ-1 была футерована предлагаемым составом футеровочной смеси – патент № 2511106 (табл. 3).

Спекание проводили по разработанному режиму с дальнейшим сливом первых (технологических) плавов в формы для отливок, к которым не предъявляются требования по соблюдению механических свойств. Последующие плавки готовились для отливок со строгим выполнением требований чертежа.

Таблица 3 – Известный и предлагаемый состав футеровочной смеси

Наименование материала	Марка	ГОСТ, ТУ	Количество в составе, %	
			известном	предлагаемом
Кварцит	ПКМВИ-2	ТУ1511-022-00190492-2003	98,79–99,33	93,43–96,07
Электрокорунд	0315	ТУ 2-036-00221066-013-93	–	2,75–4,15
Электрокорунд	0125	ТУ 2-036-00221066-013-93	–	0,51–1,21
Борная кислота	Б	ГОСТ 18704-78	0,67-1,21	0,67–1,21

По окончании 295 плавки (на основании приборов сигнализации состояния футеровки) печь была остановлена и футеровка выбита. Промежуточный и полностью спеченный слой отработанной футеровки подверглись исследованию методом РФА (рис. 7). Дифрактограмма полуспеченного слоя показала наличие в нем фазы, %: 39 кварцита, 38 тридимита и 23 силиката алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ – Dumortierite ($\text{Si}_{2,98}\text{Al}_{6,81}\text{B}_{96}\text{O}_{18}$).

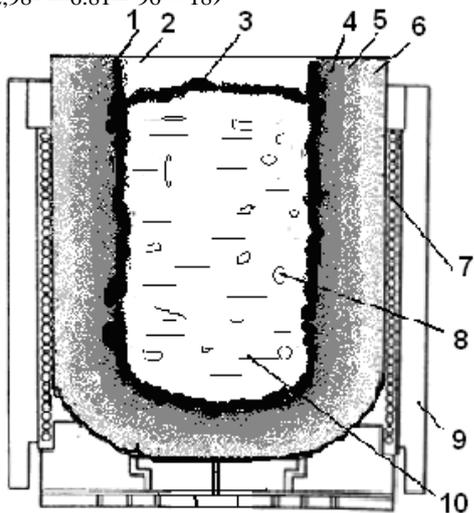


Рисунок 7 – Расположение зон кварцевой футеровки в печи ИЧТ: 1 – ошлакованная зона футеровки, 2 – газовая фаза, 3 – жидкий шлак, 4 – спеченная зона, 5 – полуспеченная зона, 6 – буферная (неспеченная зона), 7 – индуктор, 8 – газ в расплаве, 9 – корпус печи, 10 – расплав

Так как плотность образовавшегося силиката выше плотности кварцита в 1,3 раза, плотность всего слоя увеличилась на 23%. По этой причине этот слой является хорошей защитой от жидкого металла, способного проникнуть из трещин в спеченном слое. Дифрактограмма спеченного слоя показала, что он представляет аморфную составляющую, состоящую из не сформировавшихся фаз тридимита и силиката ($\text{Si}_{2,98}\text{Al}_{6,81}\text{B}_{96}\text{O}_{18}$), фазы кристобалита в количестве 70% от всего слоя и остеклованной фазы. Усредненное межплоскостное расстояние по сравнению с полуспеченным слоем

уменьшилось за счет того, что присутствует только одна хорошо окристаллизованная и однородная фаза в виде кристобалита, и это привело к уменьшению плотности всего слоя на 10 %.

Это позволяет сделать вывод, что в этом слое появились трещины, и дальнейшая эксплуатация футеровки становится опасной.

Для исследования влияния металлургических процессов на стойкость этой футеровки были проведены петрографические исследования путем последовательного сканирования электронным лучом поверхности образца. Результаты исследования структуры поверхности обрабатывались установленным программным обеспечением INCA и представляли собой набор изображений спектров с данными химического анализа. Обработка данных позволила рассчитать валовый химический состав ошлакованной и спеченной зоны в отдельности (табл. 4).

Таблица 4 – Химический состав (основных элементов) ошлакованной и спеченной зон шлифа и футеровки из кварцита Первоуральского месторождения

Зона футеровки	Химический состав, в мас. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O
Ошлакованная зона	60,07	0,76	31,0	3,90	3,5	–	–
Спеченная зона	88,1	6,47	1,55	0,3	0,4	1,23	0,39
Первоуральский кварцит	99,0– 99,4	0,5– 0,86	0,15– 0,4	0,01– 0,02	–	–	–

Анализ результатов петрографического и химического анализа свидетельствует о комплексном влиянии различных физико-химических процессов (химические реакции, образование растворов, смачивание и пропитка) на структурно-фазовые превращения и износ футеровки. В процессе плавки происходит окисление компонентов шихты (Fe, Mn, Si, Cr и др.) и их активное взаимодействие с кремнеземом кварцитовой футеровки с образованием силикатов. Силикаты железа и марганца образуют кислый шлак системы FeO–MnO–SiO₂, в котором при температурах 1500–1650 °C растворяется до 48–50 % SiO₂. 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. Состав слоев футеровки приведен в табл. 5.

Дюмортьерит и муллит в полуспеченном слое увеличивают его плотность и огнеупорность. Высокое содержание кристобалита в спеченном слое значительно увеличивает огнеупорность футеровки. Наличие в ошлакованном слое вонсенита препятствует проникновению легкоплавких силикатов в спеченный слой, а меллилит, бустамит и остеклованная фаза обеспечивают его высокую прочность.

На основе справочных значений молярной теплоемкости фазы получены теплоемкости слоев известной и новой футеровки (рис. 8).

Таблица 5 – Фазовый состав слоев отработанной футеровки, %

Тип слоя	Состав слоя, %									
	Кварцит	Кри-стобалит	Три-димит	Дюмор-тьерит	Мул-лит	Мел-лит	Вон-сенит	Буста-мит	Маг-нетит	Осте-клован-ная фаза
Полу-спечен-ный	39,0	–	37,0	23,0	1,0	–	–	–	–	–
Спечен-ный	9,0	70,0	7,0	12,0	2,0	–	–	–	–	–
Ошла-кован-ный	6,0	–	–	–	–	4,0	3,0	10,0	32,0	45,0

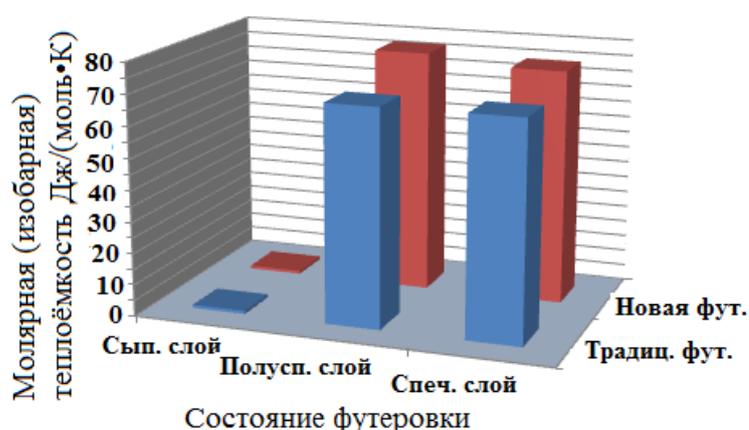


Рисунок 8 – Зависимость молярной теплоемкости от состояния слоев традиционной и новой футеровки

Полученная зависимость наглядно показывает, что теплоемкость полуспеченного и спеченного слоев новой футеровки выше на 35–40 %, следовательно, выше и термостойкость, это подтверждается количеством плавок (295 – новая футеровка и 180–200 известная футеровка, при режимах плавки выше 1450 °С).

Во время эксплуатации печи, зафутерованной новым составом футеровочной смеси, производился контроль качества выплавляемых отливок, номенклатура которых приведена в табл. 6.

Металлозавалка состояла только из стального лома, жидкого остатка (болота) и добавок науглероживателя и ферросплавов. Науглероживание проводили по существующей технологии для выплавки синтетического чугуна с использованием металлозавалки, в которой доля стального лома не превышала 39 %. В качестве науглероживателя применяли тот же материал, только в увеличенном количестве, которое зависело от используемого стального лома. Никаких сложностей на ведение плавильного процесса не отмечалось. Плавку вели при температурах до 1600 °С. Расплав сливали только при получении результата химического состава, %: С = 3,3–3,7; Si = 1,4–2,4; Mn = 0,7–1,0; P не более 0,2 %; S не более 0,15.

Таблица 6 – Номенклатура отливок из серого чугуна

№ п/п	Наименование отливки	Завод	Марка сплава	Масса отливки, кг	Габаритный размер отливки, мм
1.	Колосник большой	ОАО «Ремонтно-механический завод»	СЧ20	5,2	300×205×30
2.	Крышка		СЧ20	86,0	1000×250×120
3.	Башмак		СЧ20	10,0	360×369×270
4.	Газоход		СЧ20	42,7	Ø140×850
5.	Труба с шаром		СЧ20	58,0	Ø140×1000
6.	Полуформа	ОАО «Сибирский инструментальный завод»	СЧ20	5,0	240×180×48
7.	Труба АВЧ		СЧ20	63,2	Ø160×980
8.	Изложница		СЧ20	90,0	960×324×165
9.	Ножка		СЧ20	14,3	730×390×120
10.	Корпус подшипника		СЧ20	16,7	210×210×120

Так, как в соответствии с ГОСТ 1412-85, химический состав является факультативным, в дальнейшем проводили испытания залитых образцов, на механические свойства, руководствуясь требованиями ГОСТ 27208-87. Кроме того проводилось исследование и микроструктуры из образцов полученных при заливке отливок (рис 9, 10), включая и образцы залитые из чугуна полученного с применением известной футеровки.



Рисунок 9 – Корпус подшипника

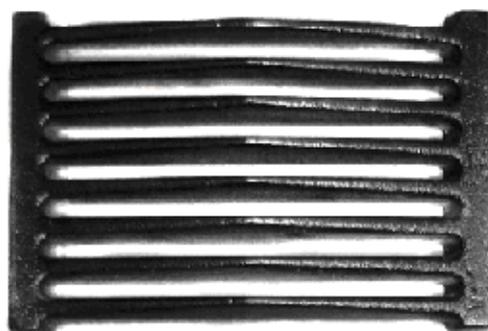


Рисунок 10 – Колосник большой

Результаты испытаний механических свойств приведены в табл. 7.

Таблица 7 – Результаты механических испытаний полученных отливок

Испытываемые образцы	Наименование и значение показателей по ГОСТ1412-85		
	Относительное удлинение, 170–180 МПа	Твердость, 180–216 НВ	Модуль упругости (850–1100)·10 ⁻² МПа
Показатели испытания образцов из чугуна, полученного в печи с известной футеровкой:			
1	120	210	570
2	0	227	0
Показатели испытания образцов из чугуна, полученного в печи с новой футеровкой:			
1	170	185	860
2	175	195	1000
3	180	215	1100

Они наглядно демонстрируют качество чугуна при использовании известной и новой футеровки.

На рис. 11 приведены фотографии микроструктуры полученных отливок из чугуна марки СЧ20, из которых видно, что при использовании новой футеровки никаких дефектов не наблюдается, и она соответствует требованию ГОСТа. Исследования, проведенные на образцах, взятых из 270 плавки, также не выявили отклонения свойств чугуна от предъявляемых требований.

Таким образом, можно сделать вывод, что предлагаемый состав футеровки обеспечивает высокую стойкость и получение сплавов, необходимых для изготовления отливок требуемого качества.

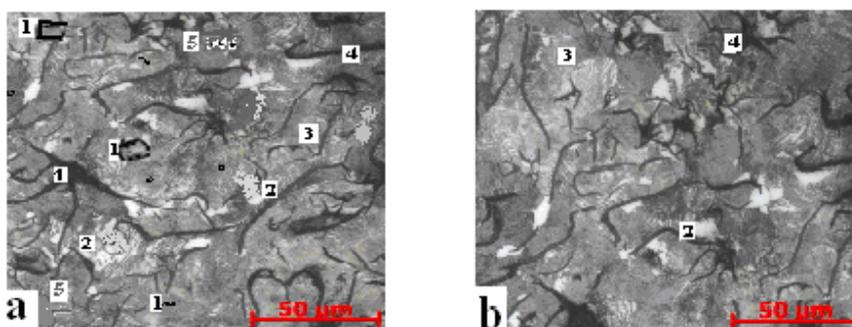


Рисунок 11 - Микроструктура серого чугуна индукционной плавки:

a – чугун, выплавленный в индукционной печи с известной кислой футеровкой:

b – чугун, выплавленный в индукционной печи на предлагаемой футеровке

(1 – поры; 2 – феррит; 3 – перлит; 4 – графит; 5 – силикат)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что производство синтетических чугунов с применением в металлозавалке повышенного количества стального лома (80–90 %) требует разработки нового состава футеровки, которая не вносит в расплав посторонних примесей, гарантируя тем самым, изготовление качественных отливок и обеспечивает эффективную работу индукционной печи ИЧТ при температурах 1500–1600 °С.

2. Исследования предварительной термической обработки исходного кварцита показали, что известная высокотемпературная обработка при 800 °С приводит к необратимым изменениям межплоскостных расстояний и сдвигу угла решетки. В результате дальнейшей тепловой деформации при повышенных температурах плавки (1500–1600 °С), в кристалле кварца возникают внутренние напряжения, способствующие ускорению процесса образования микротрещин в процессе эксплуатации футеровки.

3. Установлен низкотемпературный режим предварительной обработки кварцита (сушка при 200 °С), при котором не происходят необратимые изменения параметров кристаллической решетки. Применение такого кварцита в составе футеровочной массы позволяет получать после спекания и эксплуатации футеровки кварцит в виде кристобалита, обладающего высокой термостабильностью при температурах выше 1500 °С, в то время как

высокотемпературная обработка исходного кварцита способствует появлению после спекания футеровки тридимита, который не обладает термостойкостью в процессе эксплуатации футеровки при высоких (более 1500 °С) температурах.

4. Исследованы физико-химические процессы, протекающие на границе раздела шлаковый расплав-футеровка. Оксидные расплавы хорошо смачивают и растворяют кварцит футеровки. Для повышения коррозионной стойкости кислой футеровки предложено в ее состав вводить электрокорунд в количестве до 4 мас.%. В процессе контакта новой футеровки с оксидными расплавами на межфазной границе образуется более вязкий шлак, скорость растворения в котором материала новой футеровки при 1300 °С в 1,5 раза меньше, чем футеровки без добавок корунда, при этом квазиравновесный угол повышается с 50 до 80 градусов, в результате чего затрудняется проникновение оксидного расплава в поры футеровки и повышается ее износостойкость.

5. В ходе расчета «тигельной реакции» (на примере реакции восстановления оксида кремния углеродом расплава при температуре 1500 °С) показано увеличение интенсивности образования неметаллических примесей, не позволяющих производить качественные отливки.

6. Разработаны новый состав футеровочной массы на основе Первоуральского кварцита, электрокорунда и борной кислоты (патент на изобретение № 2511106 «Огнеупорная масса») и технология режима подготовки кварцита, приготовления новой футеровочной массы и спекания футеровки (свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013615126 «Система моделирования режима спекания кислой футеровки для выплавки чугуна в индукционной печи промышленной частоты»), позволяющие эксплуатировать ее при температуре выше 1500 °С, и изготавливать отливки необходимого качества.

7. Применение новой технологии выплавки синтетического чугуна в индукционной тигельной печи промышленной частоты при температуре выше 1500 °С позволило снизить расходы материалов и электроэнергии за счет применения дешевого стального лома вместо литейных чугунов, увеличить стойкость футеровки со 180 до 295 плавов, оказаться от высокотемпературных печей для термообработки исходного кварцита и жаростойкой тары. Она вносит свой вклад в решение программы Правительства по разработке технологии, позволяющей повысить эффективность и энергосбережение при производстве отливок.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. **Кукарцев В.А.** Применение Первоуральского кварцита в кислой футеровке для индукционных чугуноплавильных печей / В. А. Кукарцев // Литейщик России. – 2012. – № 2. – С. 35–37.

2. **Кукарцев В.А.** Выплавка стали в индукционных тигельных печах промышленной частоты (ИЧТ) / В. А. Кукарцев // Литейщик России – 2012.– № 12. – С. 35–36.

3. **Кукарцев В.А.** Особенности выплавки износостойкого чугуна ИЧХ 28 Н2 в индукционной тигельной печи ИЧТ10 / В. А. Кукарцев // Литейщик России. – 2013. – № 5. – С. 22–23.

4. **Кукарцев В.А.** Причины разрушения кварцитовой футеровки при эксплуатации индукционной тигельной печи и способы их предотвращения / В. А. Кукарцев // Заготовительное производство. – 2013.– № 9. – С. 7–9.

5. **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.

6. **Кукарцев В.А.** Причины износа футеровки при эксплуатации индукционной печи и способы их предотвращения / В.А. Кукарцев // Metallurgy of Machine Building. – 2013. – № 5. – С. 7–8.

7. **Кукарцев В.А.** Исследование влияния температуры сушки на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки и свойств Первоуральского кварцита, используемого в составах футеровочных масс индукционных печей рентгеновскими методами / В.А. Кукарцев, А.К. Абкарян, А.В. Кукарцев // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – № 1–2 – С. 16–23.

8. **Кукарцев В.А.** Термический анализ кварцита, используемого для футеровки индукционной тигельной печи промышленной частоты / В.А. Кукарцев, А. В. Кукарцев, А. И. Трунова // Новые Огнеупоры. – 2014. – № 5. – С. 33–35.

9. **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.

10. **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, A. V. Kukartsev // Refractories and Industrial Ceramics. – 2013. – Vol. 54. – № 5 – P. 413–415.

11. **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. – Volume 55. – Issue 3. – P. 220–222.

12. **Кукарцев В.А.** Влияние добавки электрокорунда на структурно-фазовые превращения в кварцитовой футеровке индукционной тигельной печи промышленной частоты / В.А. Кукарцев, А.М. Сазонов, В.Г. Бабкин, П.А. Тишин // Новые Огнеупоры. – 2015. – № 3. – С.108–112.

13. **Кукарцев В. А.** Пат. № 2511106 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/14. Огнеупорная масса / Кукарцев В.А. ; заявитель и патентообладатель Сиб. фед. ун-т. – №2012150575 ; заявл. 26.11.12 ; опубл. 10.04.14.

14. **Кукарцев В.А.** Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013615126. Система моделирования режима спекания кислой футеровки для выплавки чугуна в индукционной печи промышленной частоты позволяющая эксплуатировать ее при температурах 1500–1600 °С / Кукарцев В.А. ; заявитель и патентообладатель Сиб. фед. ун-т. – №2013612769 ; заявл. 08.04.13 ; опубл. 29.05.13.

15. **Kukartsev V. A.** Study of the Phase Composition of Spent Quartzite Lining from a Crucible-Type Industrial Frequency Induction Furnace by X-ray methods / V. A. Kukartsev, A. K. Abkaryan, V. G. Babkin // Refractories and Industrial Ceramics. – 2015. – №6. – с.14-15.

16. **Kukartsev V. A.** Effect of the Addition of Electrocorundum on Structural-Phase Transformations in the Quartz Lining of an Industrial-Frequency Crucible-Type Induction Furnace V. A. Kukartsev, A. M. Sazonov, V. G. Babkin // Refractories and Industrial Ceramics. – 2015. – Volume 56, Issue 2, July 2015. – Pages 151–154.

Подписано в печать 02.09.2016. Печать плоская. Формат 60x84/16

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 1,0. Тир 100 экз. Заказ 2055

Отпечатано полиграфическим центром

Библиотечно-издательского комплекса

Сибирского федерального университета

660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 82а

Тел./факс: 8(391)206-26-67, 206-26-49

E-mail: print_sfu@mail.ru; <http://lib.sfu-kras.ru>