

*Д-р техн. наук В. В. Примаченко, канд. техн. наук С. В. Чаплянко,
канд. техн. наук В. В. Мартыненко,
канд. техн. наук И. Г. Шулик, Л. П. Ткаченко
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,
г. Харьков, Украина)*

Исследование структурно-реологических свойств вибролитой зернистой корундооксидцирконийсиликатной массы и освоение технологии изготовления из нее тиглей

Введение

В Украине для индукционной плавки широкого ассортимента жаропрочных сплавов на основе никеля и кобальта применяют вибролитые тигли муллитокорундового, корундошпинельного, корундопериклазового и периклазошпинельного составов производства ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» [1; 2]. Способ вибролитья обеспечивает получение изделий сложной конфигурации с равномерностью физико-механических свойств по объему [3].

В результате исследований, направленных на увеличение термостойкости тиглей индукционных печей, разработана технология изготовления способом вибролитья нового вида продукции — высокотермостойких корундооксидцирконийсиликатных тиглей, предназначенных для индукционной вакуумной плавки жаропрочных сплавов при температурах расплава до 1650 °С [4; 5]. Для изготовления этих тиглей используют в качестве заполнителя новый, алюмооксидцирконийсиликатный материал, полученный из глинозема и циркона способом электродуговой плавки на блок в условиях ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» и представленный по фазовому составу корундом, муллитом и бадделейтом [6].

Отличительной особенностью корундооксидцирконийсиликатных тиглей является более высокая, в сравнении с тиглями других разработанных составов, термостойкость наряду с высокой плотностью и прочностью. Повышенная термостойкость обусловлена микротрещиноватой структурой огнеупора, обра-

зующейся вследствие различных коэффициентов термического расширения материалов тигля.

Однако нами не были еще изучены структурно-реологические свойства вибролитой корундооксидцирконийсиликатной массы, а также не была освоена технология изготовления тиглей из этой массы.

В настоящей статье изложены результаты исследований структурно-реологических свойств корундооксидцирконийсиликатной массы и освоения технологии изготовления нового вида продукции — вибролитых высокотермостойких корундооксидцирконийсиликатных тиглей нового крупногабаритного типа размера.

Экспериментальная часть

В качестве сырьевых материалов применяли плавленные корунд и алюмооксидцирконийсиликатный материал собственного производства, глинозем неметаллургический марки ГК-1 по ГОСТ 30559—98 производства ОАО «РУСАЛ Бокситогорск» (Россия), химический состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сырьевых материалов

Наименование материала	Массовая доля, %							
	SiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Другие
Корунд	0,05	—	99,41	0,05	0,02	0,03	0,32	0,12
Алюмооксидцирконий-силикатный материал	13,36	33,86	51,61	0,16	0,48	0,08	0,31	0,14
Глинозем	0,10	—	99,63	0,02	—	—	0,14	0,11

По данным петрографического анализа, товарный глинозем марки ГК-1 состоит из зерен округло-полигональной и удлиненной формы, как правило, таблитчатых кристаллов α -Al₂O₃. Максимальный размер — 90 мкм, преобладающий — 4—20 мкм; толщина — 12 мкм и менее 4—6 мкм по форме соответственно. В глиноземе присутствует щелочной β -Al₂O₃ в количестве ~3—5 об. %, гидратных и переходных форм Al₂O₃ нет. После вибропомола максимальный размер зерен глинозема составил 30 мкм, преобладающий — менее 4—8 мкм, причем содержание частиц размером менее 10 мкм составило порядка 93—95 %, в том числе содержание частиц менее 4 мкм — 45—47 %.

Для приготовления вибролитой массы использовали зернистые фракции корунда и алюмооксидцирконийсиликатного материала с максимальным размером зерна 3 мм, а в микрозернистой фракции — виброизмельченный глинозем (последний в количестве 35 %). В качестве диспергатора применяли диспергирующие глиноземы марки ADS-1 и ADW-1 (производства «Almatis GmbH», Германия) в количестве 1 % (сверх 100 %) в соотношении 9 : 1 (такое соотношение по данным работы [7] является оптимальным для температуры воздуха +25 °С). Влажность массы составила 4,4 %.

Определяли растекаемость и пластическую прочность массы. Для этого заполняли (при вибрации) свежеприготовленной массой металлические формы в виде конуса (диаметрами 100 и 70 мм, высотой 80 мм) и чашки (диаметром 100 и высотой 50 мм). С использованием одного конуса и одной чашки определяли растекаемость и пластическую прочность свежеприготовленной массы, остальные конусы и чашки были помещены в эксикатор. Растекаемость, а также пластическую прочность массы определяли через каждые 4 ч ее хранения.

Определение растекаемости массы при вибрации осуществляли по методике EN1402-4:2003 (E) [8].

Для определения пластической прочности массы использовали конический пластометр П. А. Ребиндера с конусом, который имеет угол при вершине 30° [9].

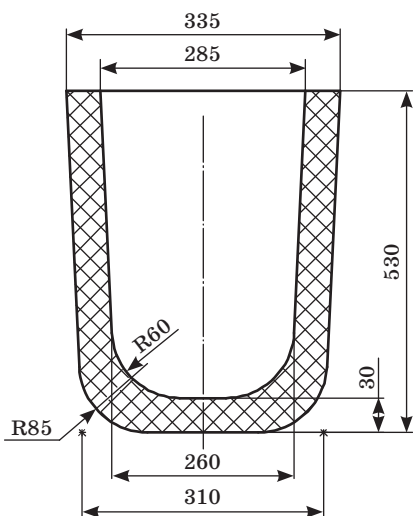


Рис. 1. Тигель нового типоразмера

Изготовление тиглей (рис. 1) осуществляли способом вибролитья с использованием гипсовых форм при амплитуде колебаний 0,5 мм и частоте колебаний 50 Гц. Для определения фактических показателей свойств тиглей формовали из одной и той же массы, при одних и тех же условиях образцы-спутники в виде кубов 50 × 50 × 50 мм. Изделия и образцы-спутники подвергали сушке, после чего обжигали при температуре 1580 °С с изотермической выдержкой 8 ч.

Исследование фазового состава и контроль тонины помола глинозема осуществляли петрографическим методом с использованием микроскопа МИН-8. Химический состав исходных материалов и изделий определяли методами химического анализа в соответствии с существующими ГОСТами; также были использованы стандартные методы определения открытой пористости, предела прочности при сжатии и термостойкости.

Результаты и их обсуждение

Зависимости растекаемости и пластической прочности массы от времени ее хранения приведены на рис. 2 и 3.

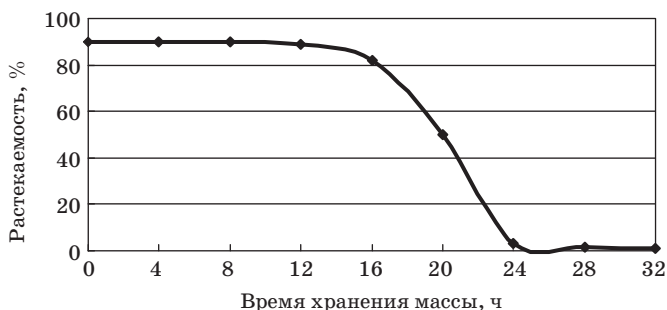


Рис. 2. Зависимость растекаемости массы от времени ее хранения

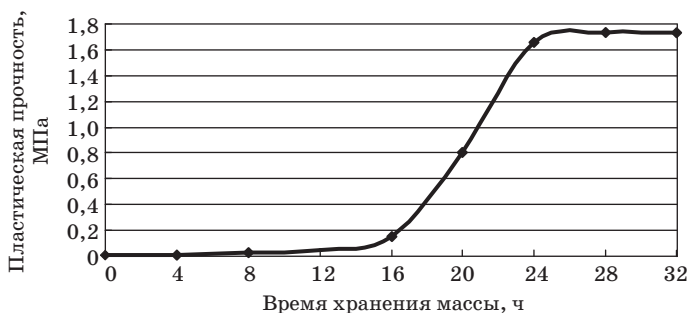


Рис. 3. Зависимость пластической прочности массы от времени ее хранения

Из рис. 2 и 3 видно, что зависимости растекаемости и пластической прочности массы от времени ее хранения являются практически противоположными. Растекаемость массы является высокой (~90%) и остается практически без изменений на протяжении 16 ч хранения. При дальнейшем увеличении

времени хранения массы ее растекаемость резко снижается и после 24 ч вообще прекращается. Пластическая же прочность массы на протяжении тех же 16 ч хранения является невысокой (до 0,1 МПа), а затем она резко повышается и достигает максимума после 24 ч хранения (1,7 МПа).

Полученные результаты по растекаемости и пластической прочности исследуемой вибролитой корундооксидцирконий-силикатной массы, в которой использованы диспергирующие добавки марок ADS-1 и ADW-1, свидетельствуют о том, что в ней (как и в вибролитой корундохромоксидной массе [10], глиноземистой и глиноземхромоксидной суспензиях [11] с теми же диспергирующими добавками) первоначально образуется непрочная тиксотропная коагуляционная структура, которая обеспечивает на этом этапе высокую растекаемость массы (~90%). Затем одновременно с коагуляционной структурой в массе начинает развиваться значительно более прочная нетиксотропная конденсационная структура за счет набухания (а следовательно, и поглощения практически всей содержащейся в массе воды) органического полимерного вещества, которое входит в состав диспергаторов ADS-1 и ADW-1. В связи с этим растекаемость массы начинает резко уменьшаться, а пластическая прочность — резко увеличиваться, достигая через 24 ч, соответственно, своего минимума и максимума. Время хранения исследуемой массы не должно превышать 14—16 ч, оно практически в 4 раза больше, чем по данным [10] для корундохромоксидной массы, что можно объяснить особенностями поверхностей использованных сырьевых материалов.

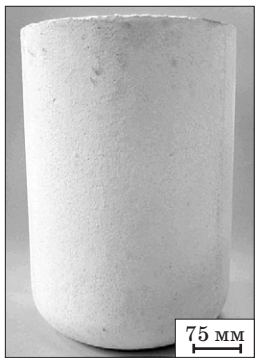


Рис. 4. Внешний вид корундооксидцирконий-силикатного тигля

С использованием полученных научных результатов освоена технология изготовления нового вида продукции — высокотермостойких корундооксидцирконий-силикатных тиглей нового крупногабаритного типоразмера. Выпущена опытная партия тиглей. Изготовленные тигли имеют гладкую бездефектную внутреннюю поверхность и высокие показатели свойств.

Внешний вид тигля показан на рис. 4, свойства тиглей приведены в табл. 2.

Разработанные корундооксидцирконий-силикатные тигли испытаны при индукционной вакуумной плавке жаропрочных сплавов на никелевой и кобальтовой основе.

Показатели свойств обожженных при температуре 1580 °С вибролитых корундооксидцирконийсиликатных тиглей

Наименование свойств	Показатели свойств
Химический состав, мас. % :	
SiO ₂	4,05
Al ₂ O ₃	87,70
ZrO ₂	8,40
Fe ₂ O ₃	<0,03
Пористость открытая, %	17,7
Плотность кажущаяся, г/см ³	3,24
Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	230
Термостойкость (1300 °С — вода), теплосмен	>20

Заключение

Выполнены исследования структурно-реологических свойств корундооксидцирконийсиликатной массы, содержащей в качестве диспергатора глинозема марок ADS-1 и ADW-1, в зависимости от времени ее хранения. Установлено, что в этой массе образуется коагуляционно-конденсационная структура. Освоена технология изготовления из указанной массы нового вида продукции — вибролитых высокотермостойких корундооксидцирконийсиликатных тиглей нового крупногабаритного типоразмера (высотой 530 мм, верхним внешним диаметром 335 мм, толщиной стенки 25 мм). Выпущена опытная партия изделий. Полученные обожженные корундооксидцирконийсиликатные тигли имеют высокие показатели физико-механических свойств. Тигли испытаны с положительными результатами при индукционной вакуумной плавке жаропрочных сплавов на никелевой и кобальтовой основе.

Библиографический список

1. *Primachenko V.* Corundum based crucibles for induction melting of heat-proof alloys / V. Primachenko, V. Ustichenko, S. Chaplianko / Proc. 53rd International Colloquium on Refractories «Refractories for Metallurgy», Aachen, 7—8 Nov. // Stahl und Eisen. — 2006. — P. 52—54.
2. Studying of high-alumina and Al₂O₃-MgO refractory crucibles interaction with high-proof alloys based on nickel and cobalt / V. V. Primachenko, V. V. Martynenko, I. G. Shulik [and other] // Refractories worldforum. — 2012. — Vol. 4, № 3. — P. 106—110.

3. *Примаченко В. В.* Исследования по разработке новой технологии производства крупногабаритных изделий методом вибрolitия из зернистых масс / В. В. Примаченко // Всесоюзная науч.-техн. конф. «Повышение качества и стойкости огнеупоров в тепловых агрегатах и снижение их расхода в народном хозяйстве», Донецк, 1977 : тез. докл. — М. : Центральный научно-исследовательский институт информатики и технико-экономических исследований черной металлургии, 1977. — С. 36—37.

4. Вибролитые тигли различного состава для индукционной плавки жаропрочных сплавов / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик [и др.] / 20-я междунар. науч.-техн. конф. «Литейное производство и металлургия 2012. Беларусь», Минск, 23—26 окт. 2012 // Литье и металлургия. Спецвыпуск. — 2012. — № 3 (67). — С. 169—171.

5. Высокотермостойкие корундооксидцирконийсиликатные тигли для индукционной плавки жаропрочных сплавов / В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, С. В. Чаплянко [и др.] // Междунар. науч.-техн. конф. «Технология и применение огнеупоров и техн. керамики в пром-сти», Харьков, 16—17 апр. 2013 г. : тез. докл. — Х. : Оригинал, 2013. — С. 6—7.

6. Сопоставительные исследования свойств алюмооксидцирконийсиликатного материала, полученного способами спекания и электродуговой плавки / В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, С. В. Чаплянко [и др.] // 36. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2012. — № 112. — С. 34—39.

7. *Чаплянко С. В.* Исследование влияния диспергирующих глиноземов фирмы «Алматис» на свойства корундошпинельных тиглей / С. В. Чаплянко, В. А. Устиченко, В. В. Примаченко // Вісник Нац. техн. ун-ту «ХПІ». — Х. : НТУ «ХПІ», 2004. — № 40. — С. 30—36.

8. Unshaped refractory products — Part 4: Determination of consistency of castables: EN 1402-4:2003 (E). — Brussels : CEN, 2003. — 10 p. — (Европейский стандарт).

9. *Примаченко В. В.* Исследование процессов образования коагуляционных структур в вибролитых крупнозернистых тиксотропных массах / В. В. Примаченко // Огнеупоры. — 1994. — № 5. — С. 2—5.

10. Исследование влияния некоторых технологических факторов на образование структур в вибролитых крупнозернистых массах корундового состава с добавкой Cr_2O_3 / В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, Т. Г. Гальченко [и др.] // 36. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2011. — № 111. — С. 3—15.

11. Исследования микроструктуры в глиноземистых и глиноземхромоксидных суспензиях с добавками диспергаторов / В. В. Примаченко, Э. Л. Карякина, И. Г. Шулик [и др.] // 36. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2012. — № 112. — С. 23—33.

Рецензент к. т. н. Мишневa Ю. Е.