

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

Зависимость свойств вибролитой муллитокорундовой массы и образцов из нее от вида и количества активного глинозема

Введение

В ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» разработаны технологии и осуществляется изготовление способом вибролитья из зернистых масс муллитокорундовых огнеупоров различного назначения для машиностроительной, стекольной, металлургической отраслей промышленности: тигли для плавки жаропрочных сплавов [1], коробка для отжига металлических и обжига керамических заготовок [2], различные огнеупоры для стекловаренных печей, в том числе каплеобразующие (плунжера, бушинги, чаши, очки) [3—5], тигли металлоприемника, опорные балки для протяжки проволоки и многие другие. Разработанные огнеупоры по эксплуатационным характеристикам соответствуют уровню лучших мировых аналогов. Их применение обеспечивает длительный срок службы, позволяет сократить межремонтные простои и увеличить продуктивность работы установок.

Целью настоящей работы является усовершенствование технологии изготовления вибролитых муллитокорундовых изделий путем введения в шихту добавки активного глинозема: реактивного бимодального и сверхреактивного мономодального. К основным преимуществам применения активных глиноземов относят, в том числе, оптимизацию плотности упаковки сырца изделий, а также низкую температуру и высокую плотность спекания [6].

Экспериментальная часть

При проведении исследований в качестве сырьевых материалов применяли: электроплавленные корунд и муллит производства ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО»; глинозем

марки ALO-Eх34 производства фирмы «MAL Zrt» (Венгрия); глиноземы торговой марки NABALOX NO 635 (реактивный бимодальный) и NABALOX NO 713-10 MF (сверхреактивный мономодальный) производства фирмы «Nabaltec AG» (Германия); диспергатор Castament марок FS-10 и FW-10 производства фирмы «BASF Construction Polymers GmbH» (Германия).

Химический состав сырьевых материалов (табл. 1) определяли методами химического анализа в соответствии с существующими ГОСТами. Контроль тонины помола и исследования фазового состава материалов осуществляли петрографическим методом с использованием микроскопа МИН-8.

Таблица 1

Химический состав сырьевых материалов

Наименование материала	Массовая доля, %				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO + Na ₂ O	MgO
Корунд	0,05	99,53	0,05	0,34	0,03
Муллит	24,08	74,57	0,17	0,74	0,44
Глинозем марок:					
ALO-Eх34	0,05	99,78	0,03	0,14	—
NO 635	0,05	99,72	0,03	0,20	—
NO 713-10 MF	0,05	99,82	0,03	0,10	—

Глинозем марки ALO-Eх34 состоит из зерен округло-полигональной формы, как правило, таблитчатых кристаллов α -Al₂O₃ (~94 %) и частиц неправильной формы. В глиноземе наблюдается щелочной β -Al₂O₃ в количестве ~3—5 об. % и переходные формы Al₂O₃ в количестве ~1—2 об. %. После помола в вибромельнице максимальный размер частиц составил 30 мкм, преобладающий — менее 4—8 мкм; количество частиц размером менее 4 мкм ~50 %.

Глинозем марки NO 635 состоит из зерен α -Al₂O₃ (~96 %) максимальным размером 15 мкм, средним — 1,5 мкм. В глиноземе наблюдается щелочной β -Al₂O₃ в количестве менее 1 об. %. Насыпная плотность — 1100 кг/м³, удельная поверхность (ВЕТ) — 5 м²/г.

Глинозем марки NO 713-10 MF состоит из зерен α -Al₂O₃ (~95 %) средним размером 0,8 мкм. Насыпная плотность — 950 кг/м³, удельная поверхность (ВЕТ) — 7 м²/г.

Глиноземы марок NO 635 и NO 713-10 MF вводили в состав муллитокорундовой шихты в количестве от 1 до 3 % вместо

глинозема марки АЛО-Ех34 при равном содержании глинозема в шихте. Составы шихт приведены в табл. 2.

Таблица 2

Составы муллитокорундовых шихт

Наименование материала	Содержание материалов, %, в шихте №						
	1	2	3	4	5	6	7
Корунд фракций 3—0,5 и < 0,5 мм	+	+	+	+	+	+	+
Муллит фракций 3—0,5 и < 0,5 мм	+	+	+	+	+	+	+
Глинозем марки: АЛО-Ех34	+	+	+	+	+	+	+
NO 635	—	1	2	3	—	—	—
NO 713-10 MF	—	—	—	—	1	2	3
Castament марок FS-10 / FW-10 в соотношении 50 / 50 (сверх 100 %)	0,2						

Образцы-кубы 50×50×50 мм и образцы-призмы 60×30×30 мм формовали способом вибролитья при вибрации, характеризующейся амплитудой колебаний 0,5 мм и частотой 50 Гц, в гипсовые армированные формы. После извлечения из форм образцы выдерживали при комнатной температуре в течение трех дней и сушили при температуре 80 °С. Обжиг образцов осуществляли в лабораторной обжиговой криптоловой печи при температурах 1450, 1500, 1580 °С (выдержка — 2 ч).

Изготовление образцов из всех шихт осуществляли при равной для всех масс текучести при вибрации — 80 % для свежеприготовленных масс. Для определения влажности масс, требуемой для получения заданной текучести при вибрации, исследовали растекаемость масс согласно методике определения растекаемости бетонов для неформованных огнеупоров [7].

О процессах структурообразования, протекающих в вибролитых массах, в зависимости от вида и количества добавки активного глинозема и времени хранения массы судили по показателям прочности их структуры. Определение прочности структуры осуществляли на коническом пластометре П. А. Ребиндера с конусом, имеющим угол при вершине 30°, высотой 25 мм [8].

Предел прочности при сжатии сырца и обожженных образцов определяли по ГОСТ 4071.1—94 на образцах-кубах, размером 50×50×50 мм; остаточные изменения размеров при нагреве (1650 °С — 2 ч) определяли по ГОСТ 5402.1—2000 на образцах-призмах, размером 60×30×30 мм.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований по определению изменения растекаемости массы в зависимости от вида и количества добавки активного глинозема, а также влажности массы приведены на рис. 1. Введение и увеличение содержания добавки активного глинозема в шихте приводит к увеличению влажности массы, причем «пороговая» текучесть при вибрации характеризуется несколько большей величиной растекаемости.

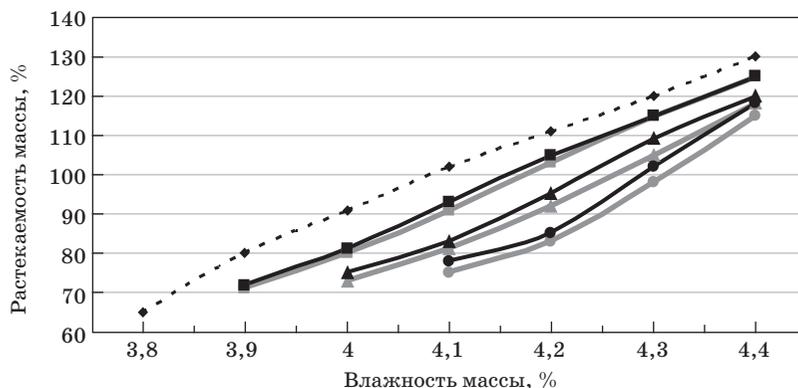


Рис. 1. Зависимость растекаемости муллитокорундовой массы от количества реактивного бимодального — марка NO 635 (■) и сверхреактивного мономодального — марка NO 713-10 MF (■) глинозема, а также влажности массы, где: ◆, ■, ▲, ● — содержание активного глинозема в количестве 0, 1, 2, 3 % соответственно

Результаты исследований по определению изменения пластической прочности массы в зависимости от вида и количества добавки активного глинозема, а также времени ее хранения приведены на рис. 2, из которого видно, что структурообразование массы без и с добавкой активного глинозема аналогично. Процесс структурообразования в массах, содержащих диспергатор Castament марок FS-10 и FW-10, изучен в работах [9; 10] и для масс различного вещественного состава отличается только длительностью этапов: на первом этапе (в данном случае — до 12 ч с момента приготовления массы) образуется непрочная коагуляционная структура, обеспечивающая требуемую растекаемость массы; на втором этапе одновременно с коагуляционной структурой в массе начинает развиваться значительно более прочная нетиксотропная структура (за счет набухания и поглощения практически всей содержащейся в массе воды органическим по-

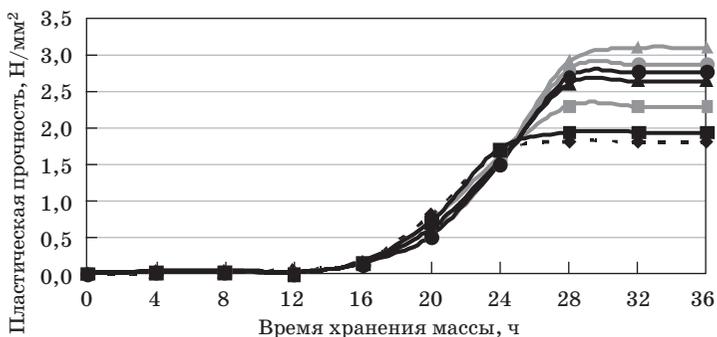


Рис. 2. Зависимость пластической прочности вибролитой муллитокорундовой массы от количества реактивного бимодального — марка NO 635 (—) и сверхреактивного мономодального — марка NO 713-10 MF (—) глинозема, а также времени хранения массы, где: ◆, ■, ▲, ● — содержание активного глинозема в количестве 0, 1, 2, 3 % соответственно

лимерным веществом, которое входит в состав диспергаторов); на третьем этапе пластическая прочность массы начинает резко увеличиваться, достигая своего максимума (через 28 ч).

Таким образом, в результате исследования влияния вида и количества добавки активного глинозема на структурообразование муллитокорундовой массы установлено, что при введении бимодального и мономодального глинозема имеет место увеличение пластической прочности сформированной структуры от 1,8 Н/мм² до 2,3; 3,1; 2,9 Н/мм² и 2,0; 2,6; 2,8 Н/мм² соответственно.

Исследованиями влияния вида и количества добавки активного глинозема на прочность высушенного сырца муллитокорундовых образцов установлено (табл. 3) увеличение предела прочности при сжатии с 1,3 Н/мм² до 2,0; 2,8; 2,5 Н/мм² и 1,4; 2,3; 2,4 Н/мм² при использовании бимодального и мономодального глинозема, соответственно.

Увеличение прочности сырца при использовании активных глиноземов имеет большое значение при изготовлении изделий, извлекаемых из формы способом выжимания (например, тиглей), тонкостенных объемных изделий (например, коробов), крупногабаритных объемных изделий (например, бушингов).

Результаты исследований влияния вида и количества добавки активного глинозема, а также температуры обжига на физико-механические свойства муллитокорундовых образцов приведены в табл. 4 и 5.

Таблица 3

Свойства вибролитой массы и сырца муллитокорундовых образцов

Наименование свойств	Шихта №						
	0	1	2	3	4	5	6
Влажность вибролитой массы, %	3,9	4,0	4,1	4,2	4,0	4,1	4,2
Плотность кажущаяся сырца, г/см ³	3,00	2,99	2,96	2,94	2,98	2,95	2,94
Предел прочности при сжатии сырца, Н/мм ²	1,3	2,0	2,8	2,5	1,4	2,3	2,4

Таблица 4

Влияние температуры обжига и количества реактивного бимодального глинозема на физико-механические свойства муллитокорундовых образцов

Количество активного глинозема в шихте, %	Температура обжига, °С	Показатели физико-механических свойств	
		Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	Остаточные изменения размеров, %
0	1450	115	-1,9
	1500	131	-1,0
	1580	160	± 0,0
1	1450	121	-1,1
	1500	137	-0,2
	1580	160	± 0,0
2	1450	131	-0,3
	1500	147	-0,1
	1580	167	± 0,0
3	1450	134	-0,1
	1500	151	-0,1
	1580	171	± 0,0

Как видно из данных табл. 4 и 5, после обжига при каждой из исследуемых температур (1450; 1500; 1580 °С) и увеличении содержания активного глинозема имеет место значительное уменьшение остаточных изменений размеров при нагреве.

Максимальное приращение предела прочности при сжатии образцов имеет место при температуре обжига 1450 °С: от 115 Н/мм² до 121; 131; 134 Н/мм² и 126; 138; 137 Н/мм² при использовании бимодального и мономодального глинозема соответственно.

Следует отметить, что при температуре обжига муллитокорундовых изделий 1580 °С остаточные изменения размеров образцов без и с добавкой бимодального и мономодального гли-

Таблица 5

Влияние температуры обжига и количества сверхреактивного мономодального глинозема на физико-механические свойства муллитокорундовых образцов

Количество активного глинозема в шихте, %	Температура обжига, °С	Показатели физико-механических свойств	
		Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	Остаточные изменения размеров, %
0	1450	115	-1,9
	1500	137	-1,0
	1580	166	± 0,0
1	1450	126	-0,2
	1500	154	-0,1
	1580	173	-0,1
2	1450	138	-0,2
	1500	144	-0,1
	1580	167	± 0,0
3	1450	137	-0,2
	1500	140	-0,1
	1580	164	± 0,0

нозема составляют преимущественно $\pm 0,0\%$. Низкое значение показателя остаточных изменений размеров при нагреве образцов с добавкой 2; 3% бимодального и мономодального активного глинозема, обожженных при температуре 1450 °С (-0,3; -0,1% и -0,2; -0,2%), предопределяет возможность снижения температуры обжига муллитокорундовых изделий от 1580 до 1450 °С. Для изготовления огнеупорных изделий рекомендуется бимодальный глинозем в связи с его меньшей стоимостью.

Выводы

Доработана технология изготовления способом вибролитья из зернистых масс муллитокорундовых изделий и установлено, что при введении 1, 2, 3% реактивного бимодального и сверхреактивного мономодального глинозема имеет место: увеличение пластической прочности сформировавшейся структуры от 1,8 Н/мм² до 2,3; 3,1; 2,9 Н/мм² и 2,0; 2,6; 2,8 Н/мм²; увеличение предела прочности при сжатии высушенного сырца образцов от 1,3 Н/мм² до 2,0; 2,8; 2,5 Н/мм² и 1,4; 2,3; 2,4 Н/мм²;

увеличение предела прочности при сжатии обожженных образцов от 115 Н/мм² до 121; 131; 134 Н/мм² и 126; 138; 137 Н/мм², а также значительное уменьшение остаточных изменений размеров при нагреве (1650 °С — 2 ч) от -1,9 % до -1,1; -0,3; -0,1 % и -0,2; -0,2; -0,2 % образцов, обожженных при температуре 1450 °С. Низкое значение показателя остаточных изменений размеров при нагреве образцов предопределяет возможность снижения температуры обжига муллитокорундовых изделий от 1580 до 1450 °С.

Библиографический список

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

2. Термостойкий муллитокорундовый огнеприпас повышенной прочности / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 47.

3. Вибролитые муллитокорундовые фасонные огнеупоры для выработочной части стекловаренных печей / В. В. Примаченко, В. А. Устиченко, В. П. Бунина [и др.] // Сб. науч. тр. ОАО «УкрНИИогнеупоров им. А. С. Бережного». — Х. : Каравелла, 2000. — № 100. — С. 81—85.

4. Mullitecorundum refractories for the feeder of glassmaking furnaces / [Primachenko V. V., Martynenko V. V., Ustichenko V. A., Gritsuk L. V.] // Stahl und Eisen. — 2003. — Nov. Spec. — P. 33—34.

5. Муллитовые, муллитокорундовые, муллитокорундоцирконовые огнеупоры производства ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО» для стекловаренных печей / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 83—84.

6. Обзор глиноземов для матрицы огнеупорных композиций / [Коккегей-Лоренц Р., Шнабель М., Бур А., Бюхель Г.] // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 111—116.

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

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

9. Исследование структурно-реологических свойств вибролитых зернистых масс из ZrO₂, стабилизированного СаО, в зависимости от вида и количества диспергирующих добавок / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик [и др.] // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2013. — № 113. — С. 3—13.

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

Рецензент канд. техн. наук Савина Л. К.