

*Д-р техн. наук В. В. Примаченко, канд. техн. наук И. Г. Шулик,  
канд. техн. наук К. И. Кущенко,  
канд. техн. наук Ю. А. Крахмаль, Л. П. Ткаченко  
(АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного», г. Харьков, Украина)*

## **Исследование структурно-реологических свойств вибролитых корундопериклазовых зернистых масс в зависимости от вида и количества диспергирующих добавок**

### **Введение**

Для плавки жаропрочных сплавов в индукционных печах широкое применение нашли вибролитые высокоогнеупорные тигли, технология изготовления которых разработана и внедрена в АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» [1].

В работах [2—4] разработана технология высокоогнеупорных корундопериклазовых тиглей на основе плавленного корунда, плавленного периклаза и глинозема, представленного  $\alpha$ -формой, с использованием в качестве диспергирующей добавки глинозёмов ADS-1 + ADW-1, обеспечивающей влажность вибролитой массы 4,5—4,6 % и растекаемость 80 % [4]. Наряду с добавкой ADS-1 + ADW-1 применяется как в исследованиях, так и при изготовлении вибролитых огнеупорных изделий диспергирующая добавка Castament FS 10 + Castament FW 10, обеспечивающая практически такую же влажность вибролитых изделий, в частности корундошпинельной массы (4,0 %), корундошпинельхромоксидной массы (4,6 %) по данным [5] и корундошпинельной массы (3,8—4,4 %) по данным [6]. В последние годы была разработана новая диспергирующая добавка Castament FS 65 [7]. В работе [8] установлено, что применение добавки Castament FS 65 вместо добавки Castament FS 10 + Castament FW 10 позволяет снизить влажность вибролитой, в частности диоксидциркониевой, массы до 3,0—3,2 % по сравнению, как отмечено в этой же работе, с 4,0—4,2 % для аналогичных масс, содержащих добавку Castament FS 10 + Castament FW 10.

Учитывая вышеизложенное, является актуальным и представляет научный и практический интерес проведение исследований влияния диспергирующей добавки Castament FS 65

на структурно-реологические свойства вибролитых корундопери-клазовых зернистых масс с целью установления возможности дальнейшего снижения их влажности.

### Экспериментальная часть

Для проведения исследований были использованы: корунд плавленный фр. 3—0 мм, изготавливаемый АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного»; порошок периклазовый плавленный фр. 1,00—0,08 мм; глинозем с содержанием  $Al_2O_3 > 99\%$  и диспергаторы Castament FS 10 + Castament FW 10 и Castament FS 65. Химический состав сырьевых материалов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сырьевых материалов

Наименование материала	Массовая доля, %								
	$\Delta m_{\text{прк}}$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	$Na_2O + K_2O$	$SO_3$	$B_2O_3$
Корунд плавленный	0,04	99,60	0,08	0,04	—	—	0,24	—	—
Порошок периклазо- вый плавленный	0,40	0,30	0,98	0,45	1,07	96,80	—	—	—
Глинозем	0,02	99,75	0,02	0,01	0,01	—	0,19	—	—
Диспергатор Castament FS 10	84,50	0,30	2,15	0,03	8,53	0,72	0,05	3,72	—
Диспергатор Castament FW 10	84,50	0,24	3,42	0,03	7,40	0,93	0,06	—	3,42
Диспергатор Castament FS 65	87,10	0,20	7,10	0,06	0,20	0,50	3,50	Не опр.	Не опр.

По данным петрографического анализа\*, плавленный корунд ( $\alpha-Al_2O_3$  93—95 %) представлен изометричными кристаллами размером 0,1—0,4 мм, между которыми наблюдаются включения стекловидного вещества (до 1 об. %) и щелочного  $\beta-Al_2O_3 \sim 5—7\%$ .

Порошок периклазовый плавленный, по данным петрографического анализа, представлен бесцветными и желтовато-бурыми зернами периклаза с коэффициентом преломления  $1,737 \pm 0,02$ . По краям обломков зерен видны каемки силикатов — форстерита (до 2 об. %), монтичеллита (до 1 об. %) и мервинита (до 1 об. %).

Глинозем, по данным петрографического анализа, представлен  $\alpha-Al_2O_3$  97—98 % и щелочным  $\beta-Al_2O_3 \sim 2—3$  об. %,

\* Все петрографические исследования, приведенные в данной статье, выполнены Т. Г. Тишиной.

гидратных и переходных форм нет. Для проведения исследований глинозем подвергали помолу в вибрационной мельнице до фр.  $< 0,063$  мм. Максимальный размер зерен глинозема — 40 мкм, преобладающий — менее 4—8 мкм.

Диспергаторы представляют собой полимеры на основе полиэтиленгликоля в виде порошков бежевого (Castament FS 10 и FW 10) и желтовато-бежевого (Castament FS 65) цвета, легко растворимы в воде, насыпной плотностью 300—500 кг/м<sup>3</sup> (Castament FS 10 + Castament FW 10) и 300—600 кг/м<sup>3</sup> (Castament FS 65). По данным петрографического анализа, диспергаторы Castament FS 10 и FW 10 представлены частицами округлой, близкой к изометричной, иногда неправильной формы размером от 8 до 150 мкм. Частицы изотропные с оптическим показателем светопреломления  $\sim 1,530 \pm 0,003$ . Диспергатор Castament FS 65 представлен в основном полыми сферолитами ( $\sim 90$  об. %), максимальным размером до 250 мкм. Полые сферолиты состоят только из «каемок» шириной от  $< 4$  мкм до  $\sim 10$  мкм, максимальной  $\sim 15$  мкм, которые имеют псевдоволокнистое строение. Также встречаются частицы угловато-осколочной формы, которые состоят из «каемок» и центральной части, имеющей тонкомозаичное или радиально-лучистое строение с ббольшим показателем светопреломления ( $N_{\text{сум}} \sim 1,508 \pm 0,009$ ), чем у полых сферолитов.

Для проведения исследований готовили смеси заданного вещественного состава и заданной влажностью 4,0; 4,5; 5,0 и 5,5 % в смесителе с Z-образными валами. Составы шихт приведены в табл. 2.

Таблица 2

Составы шихт

Компоненты шихты	Содержание компонентов, %, в шихте				
	0	1	2	3	4
Корунд плавленный фр. 3—0 мм	+	+	+	+	+
Порошок периклазовый плавленный фр. 1,00—0,08 мм	+	+	+	+	+
Глинозем фр. $< 0,063$ мм вибромолотый	+	+	+	+	+
Диспергаторы Castament FS 10 + FW 10 (в соотношении 3:1)	0,2	—	—	—	—
Диспергатор Castament FS 65	—	0,05	0,10	0,20	0,30

Исследования структурно-реологических свойств корундопериклазовой зернистой массы с новой диспергирующей добавкой Castament FS 65 проводили в сопоставлении с корун-

допериклазовой зернистой массой (шихта 0) с применением диспергатора Castament FS 10 + FW 10, взятых в соотношении 3:1. Количество 0,2 % диспергирующей добавки Castament FS 10 + FW 10 принято как оптимальное по данным работ [5, 6] для корундошпинельной и корундошпинельхромоксидной масс.

Исследования зависимости растекаемости корундопериклазовых масс от вида и количества диспергирующих добавок проводили в соответствии с ISO 1927-4:2012 (E) часть 4 [9] при температуре окружающей среды  $(+27 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Растекаемость характеризовали как отношение приращения диаметра большего основания усеченного конуса, сформованного из массы, в результате приложения вибрации в течение 30 с с амплитудой 0,5 мм и частотой 50 Гц, к исходному диаметру большего осно-

вания конуса (выраженное в процентах):  $F_v = \frac{d_{ov} - d_o}{d_o} \cdot 100\%$ ,

где  $F_v$  — растекаемость массы в результате вибрации, %;  $d_{ov}$  — средний диаметр круга, образованного растекшейся после вибрации массой, мм;  $d_o$  — диаметр большего основания усеченного конуса, сформованного из массы, до вибрации ( $d_o = 100$  мм), мм.

Определение прочности структуры корундопериклазовых масс осуществляли на коническом пластометре КП-3 [10], для чего использовали конус с углом при вершине  $30^\circ$  (масса конуса вместе со штангой составляет 0,8056 кг). Для проведения исследований испытуемые массы помещали в чашки с диаметром 100 и глубиной 30 мм, полностью заполняя их объем. Поверхность массы выравнивали плоским шпателем. Перед началом каждого определения конус пластометра, жестко соединенный через штангу с индикатором перемещения часового типа и столиком нагружения, располагали таким образом, чтобы он прикасался к ровной горизонтальной поверхности массы, не деформируя ее. Освобождая штангу, конус со штангой и столиком нагружения под действием силы тяжести начинал погружаться в массу. По мере увеличения глубины погружения увеличивалась поверхность соприкосновения конуса с массой, повышалось сопротивление его погружению, скорость погружения уменьшалась. По показаниям индикатора определяли и фиксировали глубину погружения конуса. При проведении исследований в промежутках времени между определениями прочности структуры, для предотвращения высыхания исследуемых масс, чашки с ними хранили в эксикаторах, а поверхность масс покрывали слоем полиэтиленовой пленки. По результатам экспериментов рассчитывали прочность структуры  $P_{стр}$  (МПа) исследуемых масс

по формуле [11]:  $P_{\text{сп}} = \frac{K_{\alpha} \cdot F}{h^2}$ , где  $K_{\alpha}$  — константа конуса, зависящая только от угла  $\alpha$  при его вершине (в осевом сечении), значение коэффициента  $K_{\alpha}$  для конуса с углом  $30^{\circ}$  равно 1,109;  $F$  — усилие, приложенное к конусу, равное произведению массы конуса со штангой на ускорение силы тяжести, Н;  $h$  — глубина погружения конуса, мм. Температура окружающей среды при проведении исследований составляла  $(+27 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ .

Химический анализ сырьевых материалов и образцов проводили в соответствии с действующими методиками и ГОСТами. Петрографические исследования и контроль тонины помола сырьевых материалов осуществляли в проходящем поляризованном свете в иммерсионных препаратах на микроскопе МИН-8.

Для определения физико-механических свойств корундопериклазовые образцы изготавливали методом вибролитья в разборные гипсовые формы в виде куба с длиной ребра 40 мм. После извлечения образцов из формы их выдерживали при комнатной температуре  $(+27 \pm 1)^{\circ}\text{C}$  в течение 2—3 суток, а затем сушили при  $(110 \pm 10)^{\circ}\text{C}$  до постоянного веса и обжигали при  $1450^{\circ}\text{C}$  с выдержкой при максимальной температуре 2 ч в лабораторной муфельной электрической печи с карбидкремниевыми нагревателями и при  $1580^{\circ}\text{C}$  с выдержкой при максимальной температуре 8 ч в газопламенной печи периодического действия опытного производства АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного».

Предел прочности при сжатии образцов определяли по ГОСТ 4071.1—94 (ИСО 10059-1-92); открытую пористость и кажущуюся плотность — по ДСТУ ISO 5017:2014; изменения линейных размеров при нагреве — путем замера образцов до и после обжига при заданной температуре.

## Результаты и их обсуждение

Результаты исследований зависимости растекаемости свежеприготовленных корундопериклазовых масс с влажностью 4,0; 4,5; 5,0 и 5,5 % от вида и количества диспергирующей добавки приведены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что оптимальным количеством диспергатора Castament FS 65 также является 0,2 %. При всех исследованных значениях влажности масс (4,0—5,5 %) их растекаемость с добавкой Castament FS 65 является более высокой (140—220 %) по сравнению с Castament FS 10 + FW 10 (110—210 %). Учитывая, что растекаемость даже 80 % аналогичной

корундопериклазовой массы, но с добавкой ADS-1 + ADW-1, по данным работы [4], является достаточной для изготовления качественных изделий, влажность массы с добавкой Castament FS 65 может составлять  $\sim 3,5\text{—}4,0\%$  по сравнению с  $4,0\text{—}4,5\%$  с добавкой Castament FS 10 + FW 10, что можно предположить по результатам, приведенным на рис. 1.

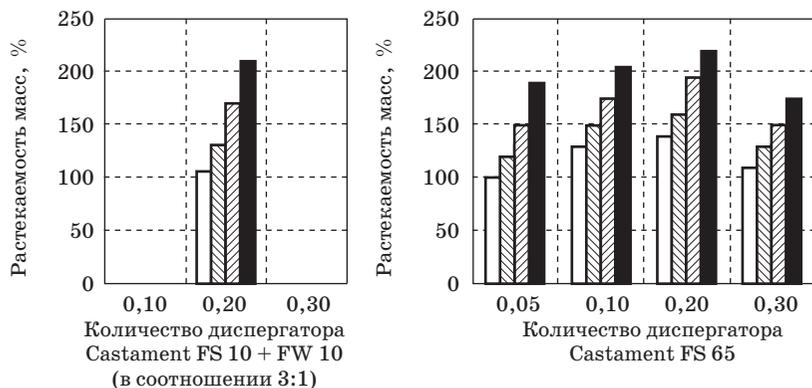


Рис. 1. Зависимость растекаемости свежеприготовленных корундопериклазовых масс от вида и количества диспергирующей добавки, где влажность массы:

□ — 4,0 %; ▨ — 4,5 %; ▩ — 5,0 %; ■ — 5,5 %

Результаты определения прочности структуры корундопериклазовых масс с влажностью 4,0; 4,5; 5,0 и 5,5 % в зависимости от вида и количества диспергирующей добавки и времени хранения приведены на рис. 2 (а, б, в, г соответственно). Как следует из рис. 2, с увеличением влажности исследуемых корундопериклазовых масс прочность их структуры уменьшается, что связано с утолщением гидратных прослоек между частицами и агрегатами, которые вызывают ослабление сил молекулярного притяжения, и взаимодействие между твердыми частицами осуществляется через разделяющие их прослойки жидкости.

Процесс структурообразования для всех исследуемых корундопериклазовых масс протекает примерно одинаково. По истечении  $\sim 1$  ч хранения исследуемых масс прочность их структуры начинает увеличиваться. Наиболее близкие значения прочности структуры отмечаются у корундопериклазовых масс с использованием в качестве диспергирующих добавок 0,2 % Castament FS 10 + FW 10 (в соотношении 3:1) и 0,2 % Castament FS 65.

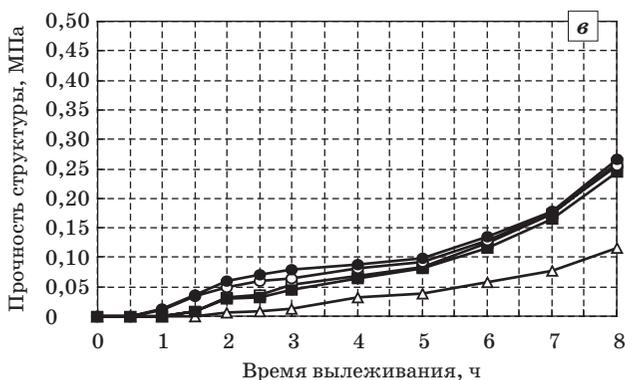
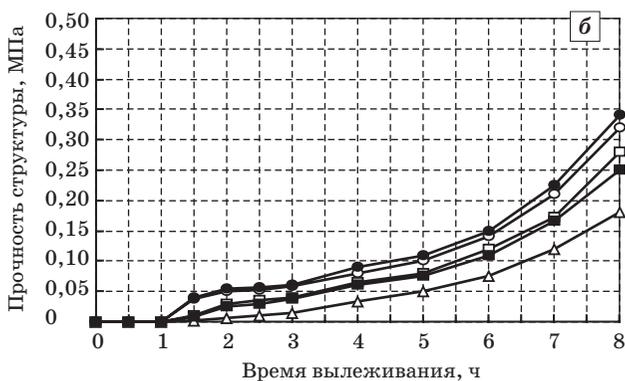
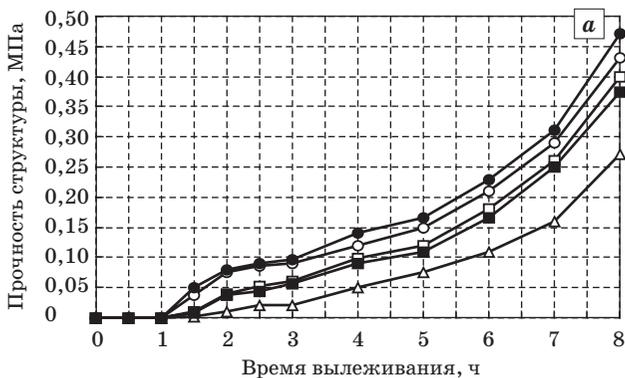


Рис. 2. Зависимость прочности структуры корундопериклазовых масс с влажностью 4,0% (а), 4,5% (б), 5,0% (в) и 5,5% (г) от вида и количества диспергирующей добавки и времени хранения, где □ — 0,2% Castament FS 10 + FW 10 (в соотношении 3:1); ● — 0,05% Castament FS 65; ○ — 0,1% Castament FS 65; ■ — 0,2% Castament FS 65; △ — 0,3% Castament FS 65. (Окончание рис 2. на с. 39)

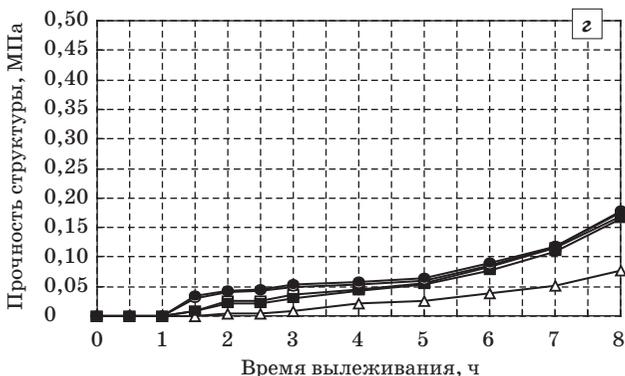


Рис. 2. Окончание. Начало на с. 38.

С увеличением времени хранения корундопериклазовых масс с влажностью 4,0 % (рис. 2, а) и 4,5 % (рис. 2, б) до 1,5—2,0 ч прочность их структуры возрастает, а после 3 ч хранения увеличение прочности структуры масс носит более интенсивный характер. Для масс с влажностью 5,0 % (рис. 2, в) и 5,5 % (рис. 2, г) отмечается такой же характер увеличения прочности структуры масс, но после 5 ч их хранения.

Таким образом, проведенными исследованиями растекаемости свежеприготовленной корундопериклазовой массы и прочности структуры массы в зависимости от ее влажности, времени хранения, вида и количества диспергирующей добавки установлено, что более эффективной диспергирующей добавкой для вибролитой зернистой корундопериклазовой массы является Castament FS 65 в количестве 0,2 %. Ее введение в массу в указанном количестве может обеспечить снижение влажности массы до 3,5—4,0 % по сравнению с 4,0—4,5 % Castament FS 10 + FW 10.

### Заключение

Изучено влияние диспергирующей добавки Castament FS 65 в количестве 0,05; 0,1; 0,2 и 0,3 % в сопоставлении с влиянием диспергирующей добавки Castament FS 10 + FW 10 в оптимальном количестве 0,2 % (в соотношении 3:1) на растекаемость свежеприготовленной корундопериклазовой массы. Установлено, что оптимальным количеством Castament FS 65 также является 0,2 %. Введение ее в массу в таком количестве существенно увеличивает растекаемость массы по сравнению с добавкой Castament FS 10 + FW 10. Это может обеспечить снижение влажности массы до 3,5—4,0 % по сравнению с 4,0—4,5 % с добавкой Castament FS 10 + FW 10.

## Библиографический список

1. Примаченко В. В. Результаты научных достижений — производству. *Огнеупоры*. 1987. № 11. С. 39—41.
2. Исследования по разработке корундопериклазовых тиглей на основе плавных материалов / В. В. Примаченко и др. *Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів імені А. С. Бережного»*. Харьков : Каравелла, 2003. № 103. С. 49—57.
3. Влияние зернового состава корунда на термическую стойкость корундопериклазовых тиглей / В. В. Примаченко и др. *Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів імені А. С. Бережного»*. Харьков : Каравелла, 2004. № 104. С. 19—24.
4. Чаплянко С. В. Вибролитые корундошпинельные и корундопериклазовые тигли для плавки жаропрочных сплавов : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.11 / НТУ «ХПИ». Харьков, 2005. 176 с.
5. Вибролитые корундошпинельные и корундошпинельхромоксидные пробки для донной продувки металла с использованием диспергирующих добавок «Castament» марок FS 10 и FW 10 / В. В. Примаченко и др. *Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів імені А. С. Бережного»*. Харьков : Каравелла, 2009. № 109. С. 16—21.
6. Освоение технологии изготовления методом вибролитья с использованием диспергаторов Castament FS 10 и FW 10 корундошпинельных пробок для внепечной обработки стали / В. В. Примаченко и др. *Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів імені А. С. Бережного»*. Харьков : Каравелла, 2010. № 110. С. 167—171.
7. Диспергатор Castament FS 65. URL : <https://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/streamer?fid=823874> (дата обращения 26.11.2018).
8. Исследование структурно-реологических свойств вибролитых зернистых масс из  $ZrO_2$ , стабилизированного СаО, в зависимости от вида и количества диспергирующих добавок / В. В. Примаченко и др. *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІВОНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Харьков : ПАТ «УКРНДІВОНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО», 2013. № 113. С. 3—13.
9. ISO 1927-4: 2012 (E). Monolithic (unshaped) refractory products — Part 4: Determination of consistency of castables. Geneva : ISO, 2012. 8 p.
10. Описание и инструкция к коническому пластометру КП-3 конструкции проф. М. П. Воларовича и инж. С. Н. Маркова. Москва : МИЭМ, 1965. 10 с.
11. Ямпольский Б. Я., Ребиндер П. А. Исследование структурно-механических свойств металлических дисперсных систем методом конического пластометра. *Коллоидный журнал*. 1948. т. X. № 6. С. 466—474.

## References (transliterated):

1. Primachenko V. V. Rezultaty nauchnyx dostizhenij — proizvodstvu [The results of scientific achievements for production]. *Ogneupory* [Refractories]. 1987, no. 11. pp. 39—41 (in Russian).
2. Primachenko V. V., Ustichenko V. A., Chaplanko S. V., Komarova A. I., Varganov V. V. Issledovaniya po razrabotke korundoperiklazovykh tigley na osnove pлавlennykh materialov [The research on the development of corundum periclaase crucibles based on fused materials]. *Zb. nauk. pr. VAT "UkrNDIVognetriviv imeni A. S. Berezhnogo"* [Coll. Sci. Proc. of OJSC "The URIR named after A. S. Berezhnoy"]. Kharkov, Karavella Publ. [Caravel], 2003, no. 103, pp. 49—57 (in Russian).
3. Primachenko V. V., Ustichenko V. A., Chaplianko S. V., Solod E. U., Desiatko A. V. Vliyanie zernovogo sostava korunda na termicheskuyu stoykost'

korundoperiklazovykh tigley [An influence of corundum grain composition on the thermal shock resistance of corundumpericlase crucibles]. *Zb. nauk. pr. VAT "UkrNDIVognetriiviu imeni A. S. Berezhnogo"* [Coll. Sci. Proc. of OJSC "The URIR named after A. S. Berezhnoy"]. Kharkov, Karavella Publ. [Caravel], 2004, no. 104, pp. 19—24 (in Russian).

4. Chaplyanko S. V. *Vibrolitye korundoshpinel'nye i korundoperiklazovye tigly dlya plavki zharoprochnykh splavov: dis. ... kand. tekhn. nauk 05.17.11* [Vibrocst corundum spinel and corundum periclase crucibles for melting heat-resistant alloys. Candidate eng. Sci. diss. (Ph. D.)]. NTU "KhPI". Kharkov, 2005, 176 p. (in Russian).

5. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Zolotukhina L. N., Kovalyov A. B. *Vibrolitye korundoshpinel'nyye i korundoshpinel'kromoksidnyye probki dlya donnoy produvki metalla s ispol'zovaniyem dispergiruyushchikh dobavok "Castament" marok FS 10 i FW 10* [Vibrocst corundumspinel and corundumchromicspinel plugs for the ground blowing out of metal with the use of dispersants of "Castament" of brands of FS 10 and FW 10]. *Zb. nauk. pr. VAT "UkrNDIVognetriiviu imeni A. S. Berezhnogo"* [Coll. Sci. Proc. of OJSC "The URIR named after A. S. Berezhnoy"]. Kharkov, Karavella Publ. [Caravel], 2009, no. 109, pp. 16—21 (in Russian).

6. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Zolotukhina L. N., Kovalyov A. B. *Osvoyeniye tekhnologii izgotovleniya metodom vibrolit'ya s ispol'zovaniyem dispergatorov Castament FS 10 i FW 10 korundoshpinel'nykh probok dlya vnepechnoy obrabotki stali* [Mastering of manufacture technology using vibrocst method with dispersants Castament FS 10 and FW 10 of aluminaspinel plugs for outladle steel processing]. *Zb. nauk. pr. VAT "UkrNDIVognetriiviu imeni A. S. Berezhnogo"* [Coll. Sci. Proc. of OJSC "The URIR named after A. S. Berezhnoy"]. Kharkov, Karavella Publ. [Caravel], 2010, no. 110, pp. 167—171 (in Russian).

7. Dispergator Castament FS 65. Available at: <https://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/streamer?fid=823874> (accessed 26.11.2018) (in English).

8. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Kushchenko P. A., Semenenko O. M., Shyshkovskiy D. A. *Issledovaniye strukturno-reologicheskikh svoystv vibrolitykh zernistykh mass iz  $ZrO_2$ , stabilizirovannogo  $SaO$ , v zavisimosti ot vida i kolichestva dispergiruyushchikh dobavok* [Structure-rheological properties research of the vibrocst grainy masses from  $CaO$ -stabilized  $ZrO_2$ , depending on a dispersants kind and amount]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRYVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Proc. of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov, PAT "UKRNDI VOGNETRYVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2013, no. 113, pp. 3—13 (in Russian).

9. *ISO 1927-4: 2012 (E). Monolithic (unshaped) refractory products — Part 4: Determination of consistency of castables*. Geneva, ISO Publ., 2012, 8 p. (in English).

10. *Opisaniye i instruktsiya k konicheskomu plastometru KP-3 konstruksii prof. M. P. Volarovicha i inzh. S. N. Markova* [Description and instruction for the KP-3 conical plastometer design prof. M. P. Volarovich and engineer S. N. Markov]. Moscow, MIEM Publ., 1965, 10 p. (in Russian).

11. Yampolskiy B. Ya., Rebinder P. A. *Issledovaniye strukturno-mekhanicheskikh svoystv metallicheskikh dispersnykh sistem metodom konicheskogo plastometra* [Research of metallic dispersed systems structural and mechanical properties by the method of a conical plastometer]. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid journal]. 1948, vol. X, no. 6, pp. 466—474 (in Russian).

*Рецензент канд. техн. наук. Савина Л. К.*