



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2019-3-60-64>
УДК 666.762.324:669.24/25

Поступила 05.06.2019
Received 05.06.2019

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО ПЛАВЛЕНОГО ПЕРИКЛАЗА В ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТИГЛЕЙ ДЛЯ ВАКУУМНО–ИНДУКЦИОННОЙ ПЛАВКИ

Б. Л. КРАСНЫЙ, К. И. ИКОННИКОВ, В. С. АНИКАНОВ, А. Л. ГАЛГАНОВА, ООО «НТЦ «БАКОР», г. Щербинка, Московская обл., Россия. E-mail: konst@ntcbakor.ru, М. А. МИХАЙЛОВ, ООО «НТЦ «ТСМ-МИСuC» г. Москва, Россия

Показана перспектива применения крупнокристаллического плавленного периклаза в технологии получения плавильных тиглей методом изостатического прессования. Установлено, что получение материала на основе MgO по бетонной технологии ограничено гидратацией и разрыхлением структуры вследствие образования и последующего разложения брусита. Приведены физико-механические характеристики полученных изделий. Рассмотрено влияние отношения CaO/SiO_2 на коррозионную и эрозионную стойкость изделий. Сырьевой материал должен иметь мольное соотношение данных оксидов более 1,7. Проведены испытания прессованных тиглей при получении сплавов на основе никеля, кобальта и олова в вакуумной индукционной печи. Показаны параметры эксплуатации изделий на предприятии. Также изучено влияние засорения материалами тигля при плавке чистого никеля. Установлено отсутствие загрязнения расплава материалами тигля, такими, как диоксид кремния, алюмосиликаты и оксидные пленки и др.

Ключевые слова. Плавильный периклаз, тигли, брусит, вакуумная индукционная печь, жаропрочные сплавы, изостатическое формование, никель, кобальт, олово.

Для цитирования. Красный, Б. Л. Возможность применения высококачественного плавленного периклаза в технологии изготовления тиглей для вакуумно-индукционной плавки / Б. Л. Красный, К. И. Иконников, В. С. Аниканов, А. Л. Галганова, М. А. Михайлов // *Литье и металлургия*. 2019. № 3. С. 60–64. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2019-3-60-64>.

THE POSSIBILITY OF USING HIGH-QUALITY FUSED MAGNESIA IN THE MANUFACTURE OF CRUCIBLES FOR VACUUM-INDUCTION MELTING

B. L. KRASNII, K. I. IKONNIKOV, V. S. ANIKANOV, A. L. GALGANOVA, NTC Bakor, Ltd, Scherbinka, Moscow Region, Russia. E-mail: konst@ntcbakor.ru, M. A. MIKHAILOV, NTC TSM-MISIS, Ltd, Moscow, Russia

The prospect of using crystalline fused magnesia (FL LC) in the manufacture technology of melting crucibles by the method of isostatic pressing is shown. It has been established that the production of a material based on MgO using concrete technology is limited to the hydration and loosening of the structure due to the formation and subsequent decomposition of brucite (native magnesia). The physical and mechanical characteristics of the obtained products are given. The effect of the CaO/SiO_2 ratio on the corrosion and erosion resistance of products is considered. The raw material should have a molar ratio of these oxides of more than 1,7. Pressed crucibles were tested in the production of nickel, cobalt and tin based alloys in a vacuum induction furnace. The parameters of operation of products in the enterprise are shown. The effect of clogging by crucible materials during smelting of pure nickel has also been studied. The absence of contamination of the melt with crucible materials such as silicon dioxide, aluminosilicates and oxide films, etc., has been established.

Keywords. Fused magnesia, crucibles, brucite, vacuum induction furnace, heat-resistant alloys, isostatic molding, nickel, cobalt, tin.

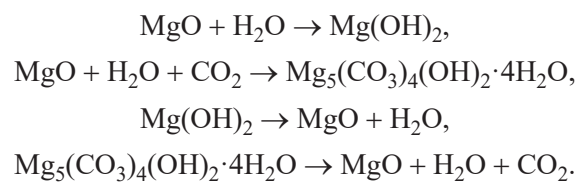
For citation. Krasnii B. L., Ikonnikov K. I., Anikanov V. S., Galganova A. L., Mikhailov M. A. The possibility of using high-quality fused magnesia in the manufacture of crucibles for vacuum-induction melting. *Foundry production and metallurgy*, 2019, no. 3, pp. 60–64. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2019-3-60-64>.

Для индукционной плавки жаропрочных сплавов, применяемых на моторостроительных предприятиях, порошковой металлургии и др., используют плавильные тигли различного состава и технологии производства [1–6]. Выбор конкретного материала для данного узла обусловлен широким рядом факто-

ров, таких, как химический состав конкретного сплава, температура и атмосфера плавки, конфигурация плавильного агрегата и др. [7]. На сегодняшний день на рынке представлены плавильные тигли как отечественных, так и зарубежных производителей корундового, муллитокорундового, корундошпинельного, бадделеитокорундового и периклазошпинельного составов.

Согласно [1, 2, 4], материалы, содержащие оксид магния благодаря его основной природе, демонстрируют высокую стойкость и низкую смачиваемость расплавами металлов, а также способность абсорбировать оксидные пленки. Поэтому тигли на основе высокочистого периклаза являются наиболее перспективным для плавки кобальтовых, никелевых, оловянных и других сплавов в вакууме. Такие изделия хоть и обладают пониженной термостойкостью и механической прочностью в сравнении с материалами на основе оксида алюминия, однако имеют повышенную температуру начала размягчения, шлакоустойчивость и стойкость в расплавах металлов [8]. Применяя в процессе индукционной плавки в вакууме материалы из чистого MgO, теоретически возможно полностью исключить засорение сплава неметаллическими включениями оксидов металлов и кремния, алюминатами и алюмосиликатами, содержание которых существенно снижает качество выплавляемых сплавов [9].

В настоящее время производство периклазовых тиглей традиционным способом вибролитья ограничено по технологическим причинам. Сухая смесь, содержащая оксид магния при затворении водой в воздушной атмосфере, подвергается гидратации с образованием брусита с увеличением объема на 15% и гидрокарбоната магния. В процессе обжига может происходить разрыхление структуры материала в результате следующих превращений [10, 11]:



Данные явления могут приводить к значительному снижению механических и эксплуатационных характеристик материала, существенно ограничивая возможность его применения.

Получение периклазовых тиглей методом изостатического прессования

Компания ООО «НТЦ «БАКОР» уже более 20 лет осуществляет разработку и производство тиглей способом изостатического прессования из различных материалов, в том числе на основе особо чистого плавленного крупнокристаллического периклаза.

При выборе сырьевого материала для производства данных изделий следует учитывать размер кристаллов периклаза. Во-первых, крупнокристаллический периклаз (по международной номенклатуре Large cristal fused magnesia) имеет более низкую площадь поверхности, что позволяет снизить риск проникновения агрессивных расплавов в межзеренное пространство материала огнеупора. Во-вторых, известно, что при получении плавленного MgO примесные включения и дефекты концентрируются именно по границам зерен [12].

Еще одним немаловажным фактором является соотношение оксидов CaO/SiO₂. При мольном соотношении менее 1 образуются низкоплавкие кальциймагниево-силикатные соединения – монтичеллит (CaO·MgO·SiO₂), $T_{пл} = 1488 \text{ }^\circ\text{C}$ и мервинит (3CaO·MgO·2SiO₂), $T_{пл} = 1576 \text{ }^\circ\text{C}$ [11–13]. Наличие низкоплавких соединений может приводить к эрозии материала в процессе службы при высоких температурах. Возможный механизм процесса разрушения представлен на рис. 1.

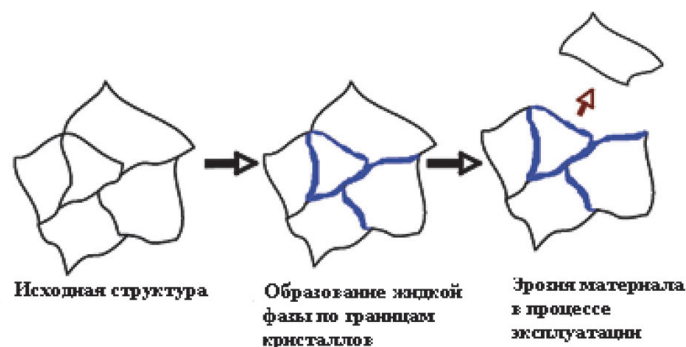


Рис. 1. Механизм эрозии материала в процессе службы

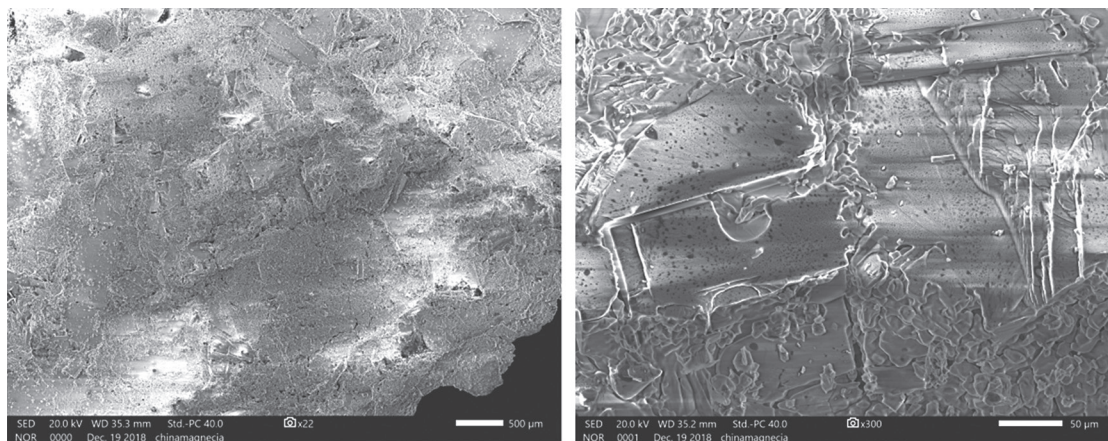


Рис. 2. Микроструктура тигля на основе крупнокристаллического плавленного периклаза при различном увеличении

При соотношении CaO/SiO_2 более 1,5 образуются тугоплавкие соединения – двух- и трехкальциевый силикаты ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) с температурой плавления 2130 и 1899 °С соответственно [11–13]. Наличие таких веществ не снижает высокотемпературные характеристики материала на основе оксида магния.

С этой точки зрения высококачественный плавленный крупнокристаллический периклаз обладает всеми необходимыми свойствами для изготовления тиглей с высокими эксплуатационными характеристиками. Физико-химические и механические параметры полученных изделий приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметр	Значение
Содержание MgO, %	Не менее 97,5
Соотношение CaO/SiO_2	Более 1,7
Предел прочности при сжатии материала, МПа	Не менее 40
Предел прочности при кольцевом сжатии изделия, МПа	Не менее 33
Открытая пористость, %	16–18
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,95

Микроструктура полученного материала показана на рис. 2.

Петрографические и микроскопические исследования показали, что изделия имеют довольно плотную структуру. Каркас материала формируется крупными кристаллами (300–900 мкм) основного компонента, связанными по границам плотноспечеными мелкими частицами (7–20 мкм). Разрыхлений выявлено не было, из чего можно сделать вывод, что гидратации периклаза в процессе получения изделий методом изостатического прессования не происходило.

Испытание периклазовых тиглей на жаропрочных сплавах

Для проведения испытаний была изготовлена опытная партия тиглей № 2, внешний вид которых показан на рис. 3. Опытные плавки проводили на базе ООО «НТЦ «ТСМ-МИСиС» в вакуумной индукционной печи ВИП-010 при получении сплавов на основе никеля, олова и кобальта. Индуктор выкладывали изнутри стеклотканью и слоем листового «миконита». На дно насыпали и трамбовали 40-миллиметровый слой периклазового порошка марки ППЭ-88. Тигель устанавливали в центр индуктора и по периметру уплотняли засыпкой той же марки. Во-



Рис. 3. Внешний вид изделий на основе плавленного крупнокристаллического MgO



Рис. 4. Тигель после проведения двух плавок

ротник и сливной носок изготавливали из специальной огнеупорной массы «Capram 70» Capital refractories Ltd. Тигель просушивали графитовым электродом для удаления адсорбированной влаги при 1600 °С в течение 3 ч.

При проведении плавки сначала в тигель загружали большую часть шихты и проводили нагрев в вакууме при давлении 10–20 мм рт. ст. до перехода материала в жидкое состояние. Среднее время нагрева до расплавления ~50 мин. После этого тигель выдерживали в вакууме до полного прекращения «кипения» расплава – удаления растворенных газов. Среднее время выдержки составило 35 мин. Далее при давлении инертного газа (аргона) 50 мм рт. ст. через дозатор вводили оставшуюся часть шихты до расчетного количества и также проводили выдержку расплава в вакууме до полного прекращения «кипения» в течение 25 мин. Углерод подавали при давлении инертного газа в печи 600 мм рт. ст. Процесс раскисления при пониженном давлении составил

~20 мин. После охлаждения до температуры ~1530 °С металл разливали в изложницу. Суммарное время нахождения в тигле жидкого расплава при температуре около 1550–1600 °С составляло в среднем 90 мин.

Осмотр тигля после остывания показал следующее:

- визуально на холодном тигле трещин не наблюдалось;
- тигель чистый, без остатков металла;
- цвет тигля светло-зеленый, после обеих плавок, что может свидетельствовать об абсорбации оксидных плен на поверхности изделия.

Фотография изделия после работы представлена на рис. 4.

Для оценки диффузии материалов плавильного тигля в расплав в вакууме была проведена контрольная плавка никелевой дроби марки ДНК-0, ГОСТ 9722-97. Химический состав до и после плавления приведен в табл. 2.

Таблица 2

Компонент ДНК-0, ГОСТ 9722-97	Содержание $\times 10^{-4}$, % до плавки	Содержание $\times 10^{-4}$, % после плавки
Алюминий	Менее 1	Менее 1
Кальций	–	Менее 2
Магний	Менее 2	Менее 1
Кремний	5	5
Медь	Менее 2	Менее 2
Железо	22	57
Марганец	Менее 2	10
Углерод	130	120

Следует отметить, что в процессе плавки отсутствует загрязнение неметаллическими включениями алюминия и кремния. Присутствует лишь небольшое увеличение содержания железа и марганца, что может быть связано с насыщением расплава конструктивными элементами плавильного агрегата при высоких температурах в среде вакуума.

Выводы

Плавильные тигли производства ООО «НТЦ «БАКОР» на основе чистого крупнокристаллического плавленного периклаза показали высокое значение абсорбации оксидных плен при плавке никеля и сплавов на его основе. Расплавы не смачивают поверхность керамики, тем самым предотвращается загрязнение металлов компонентами тигля и неметаллическими включениями, что подтвердилось на контрольной плавке чистого никеля. Данные изделия могут быть рекомендованы для плавки жаропрочных сплавов на основе никеля, кобальта и других материалов с высоким требованием к количеству включений алюминатов, алюмосиликатов и пр.

ЛИТЕРАТУРА

1. Примаченко В. В., Устиченко В. А., Чапленко С. В. и др. Изготовление опытных периклазосодержащих тиглей и их испытание при вакуумной плавке жаропрочных сплавов // Технология и применения огнеупоров и технической керамики в промышленности. 2003. С. 17.
2. Примаченко В. В., Устиченко В. А., Чапленко С. В. Производство и применение вибролитых корундошпинельных и корундопериклазовых тиглей для плавки жаропрочных сплавов // Новые огнеупоры. 2005. № 4. С. 36–37.
3. Примаченко В. В., Устиченко В. А., Чапленко С. В. Исследование по разработке корундопериклазовых тиглей на основе плавящихся материалов // Сб. науч. тр. «УкрНИИОгнеупоров им. А. С. Бережного». 2003. № 107. С. 49–57.
4. Шулик И. Г., Чаплянко С. В., Ткаченко Л. П. Сопоставительные испытания корундооксидцирконийсиликатных, муллитокорундовых, корундошпинельных тиглей в службе при плавке жаропрочных никелевых сплавов // Сб. науч. тр. «УкрНИИОгнеупоров им. А. С. Бережного». 2016. № 116. С. 26–31.
5. Примаченко В. В., Устиченко В. А., Белик Л. В., Чаплянко С. В. Высокостойкие корундошпинельные тигли для плавки жаропрочных сплавов // Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов. 2001. С. 35–36.
6. Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Шулик И. Г. и др. Вибролитые тигли различного состава для индукционной плавки жаропрочных сплавов // Литье и металлургия. 2012. № 3 спецвыпуск. С. 169–171.
7. Smith J. D., Vert T. Refractory Material Selection for Steelmaking // Wiley-American Ceramic Society. 2016–390 p.
8. Takehiro Dan, Noriyoshi Aritomi, Kazuyuki Ogawa, Kazuhiro Honma, Takashi Kimura. Attack on Magnesia Crucible by Molten Iron // Journal of the Japan Institute of Metals. 1992. № 1. P. 17.
9. Каблов Е. Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей. Сплавы и технологии. М.: Наука 2006. 632 с.
10. Prietl T. The world of refractories and RHI AG as a global player and reliable partner // The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Refractories. 2010. 19 p.
11. Хорошавин А. Б., Перепелицын В. А., Кононов В. А. Магнезиальные огнеупоры. М.: Интернет Инжиниринг, 2010. 392 с.
12. Сиваш В. Г., Перепелицын В. А., Митюшов Н. А. Плавящийся периклаз. Екатеринбург: Уральский рабочий, 2001. 584 С.
13. Bilge A., Yaman C., Sarıoğlu N. Turkey's magnesite for production of fused magnesia, properties and uses in refractory applications // 60th International Colloquium on Refractories. 2017. P. 1–4.

REFERENCES

1. Primachenko V. V., Ustichenko V. A., Chaplenko S. V. i dr. Izgotovlenie opytnykh periklazosoderzhashchih tiglej i ih ispytanie pri vakuumnoj plavke zharoprochnykh splavov [Production of experimental periclase-containing crucibles and their testing during vacuum melting of superalloys]. *Tekhnologiya i primeniya ogneuporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti = Technology and applications of refractories and technical ceramics in industry*, 2003, p. 17.
2. Primachenko V. V., Ustichenko V. A., Chaplenko S. V. Proizvodstvo i primenenie vibrolitykh korundoshpinel'nykh i korundoperiklazovykh tiglej dlya plavki zharoprochnykh splavov [Production and use of vibrocast corundum spinel and corundum magnesia crucibles for melting superalloys]. *Novye ogneupory = New refractories*, 2005, no. 4, pp. 36–37.
3. Primachenko V. V., Ustichenko V. A., Chaplenko S. V. Issledovanie po razrabotke korundoperiklazovykh tiglej na osnove plavlenykh materialov [Research on the development of corundum magnesia crucibles based on fused materials]. *Sbornik nauchnykh trudov «UkrNIIOgneuporov im. A. S. Berezhnogo» = Collection of scientific papers «UkrNIIOgneupor them. A. S. Berezhnoy*, 2003, no. 107, pp. 49–57.
4. SHulik I. G., CHaplyanko S. V., Tkachenko L. P. Sopostavitel'nye ispytaniya korundooksidcirconijsilikatnykh, mullitokorundovykh, korundoshpinel'nykh tiglej v sluzhbe pri plavke zharoprochnykh nikel'nykh splavov [Comparative tests of corundum oxide zirconium silicate, mullite-corundum, corundum spine crucibles in the service of smelting high-temperature nickel alloys]. *Sbornik nauchnykh trudov «UkrNIIOgneuporov im. A. S. Berezhnogo» = Collection of scientific papers «UkrNIIOgneupor them. A. S. Berezhnoy*, 2016, no. 116, pp. 26–31.
5. Primachenko V. V., Ustichenko V. A., Belik L. V., CHaplyanko S. V. Vysokostojkie korundoshpinel'nye tigly dlya plavki zharoprochnykh splavov [High-resistant corundum crucibles for melting high-temperature alloys]. *Konstrukcii i tekhnologii polucheniya izdelij iz nemetallicheskih materialov = Designs and technologies for obtaining products from non-metallic materials, conference materials*, 2001, pp. 35–36.
6. Primachenko V. V., Martynenko V. V., SHulik I. G. Vibrolitye tigly razlichnogo sostava dlya indukcionnoj plavki zharoprochnykh splavov [Vibratory crucibles of various composition for induction melting of high-temperature alloys]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2012, no. 3 special, pp. 169–171.
7. Smith J. D., Vert T. Refractory Material Selection for Steelmaking. Wiley-American Ceramic Society, 2016, 390 p.
8. Takehiro Dan, Noriyoshi Aritomi, Kazuyuki Ogawa, Kazuhiro Honma, Takashi Kimura. Attack on Magnesia Crucible by Molten Iron // Journal of the Japan Institute of Metals, 1992, no. 1, pp. 17.
9. Kablov E. N. *Litye lopatki gazoturbinykh dvigatelej* [Gas turbine engine blades]. *Splavy i tekhnologii* [Alloys and technologies]. Moscow, Nauka Publ., 2006, 632 p.
10. Prietl T. The world of refractories and RHI AG as a global player and reliable partner. *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Refractories*. 2010. Conference. 19 P.
11. Horoshavin A. B., Perepelicyn V. A., Kononov V. A. *Magnezial'nye ogneupory* [Magnesia refractory]. Moscow, Internet Inzhiniring Publ., 2010. 392 p.
12. Sivash V. G., Perepelicyn V. A., Mityushov N. A. *Plavlyenyj periklaz* [Fused magnesia]. Ekaterinburg, Ural'skij rabochij Publ., 2001, 584 p.
13. Bilge A., Yaman C., Sarıoğlu N. Turkey's magnesite for production of fused magnesia, properties and uses in refractory applications. *60th International Colloquium on Refractories*, 2017, pp. 1–4.