

*Д-р техн. наук В. В. Примаченко,
канд. техн. наук В. В. Мартыненко,
канд. техн. наук И. Г. Шулик, канд. техн. наук П. А. Куценко,
О. М. Семененко, Д. А. Шишковский
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,
г. Харьков, Украина)*

Исследование структурно-реологических свойств вибролитых зернистых масс из ZrO_2 , стабилизированного CaO , в зависимости от вида и количества диспергирующих добавок

Введение

Использование метода вибролитья для формирования крупногабаритных огнеупорных изделий и изделий сложной формы предполагает применение различных добавок для повышения подвижности формовочной массы при вибрации [1—4]. В ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» разработана и внедрена в производство технология вибролитых высокоогнеупорных тиглей из ZrO_2 , стабилизированного CaO , для плавки металлов платиновой группы с использованием в качестве диспергирующих добавок ГКЖ-11 либо триэтенаноламина, при этом влажность массы составляет 4,5—4,7 % [5—7]. В последующем, на основании результатов исследований, приведенных в работе [8], для интенсификации растекаемости при вибрации указанной массы были приняты более эффективные диспергирующие добавки — смесь добавок Castament FS 10 и Castament FW 10 (производства фирмы «BASF — The Chemical Company» (Германия)) в соотношении 1 : 1, обеспечивающих влажность массы до 4 %. В последнее время указанной фирмой разработана диспергирующая добавка Castament FS 65, которая, по данным фирмы, является еще более эффективной [9].

Важным технологическим фактором при изготовлении изделий методом вибролитья является время, в течение которого может быть использована приготовленная масса, а также прочность образующейся в массе структуры, которая должна быть прочной для извлечения сырца из формы без его деформации. Данные характеристики могут быть определены в результате

исследования таких структурно-реологических свойств массы, как ее растекаемость, тип и прочность структуры. В работе [7] было установлено, что в зернистых массах из ZrO_2 , стабилизированного CaO , при использовании в качестве диспергирующей добавки ГКЖ-11 Н или ГКЖ-11 К образуется прочная тиксотропная конденсационная структура. Известно [9—11], что коагуляционное структурообразование происходит под действием сил притяжения Лондона—Ван-дер-Ваальса и сил электростатического отталкивания, а также структурных сил, сил гидратации и взаимодействия адсорбционных слоев ПАВ. Известно также, что в глиноземистых и глиноземхромоксидных суспензиях при использовании смеси диспергирующих добавок Castament FS 10 и Castament FW 10 образуется прочная коагуляционно-конденсационная структура [12]. В работе [12] установлено, что конденсационная структура в этих системах образуется вследствие набухания полимерного органического вещества, содержащегося в добавках Castament. Примерно через 9 ч после приготовления суспензии конденсационная структура в ней практически полностью преобладает над коагуляционной структурой. Однако, структурно-реологические свойства масс из ZrO_2 , стабилизированного CaO , при использовании диспергирующих добавок Castament, в том числе и Castament FS 65, до настоящего времени изучены недостаточно. В настоящей работе изложены результаты этих исследований.

Экспериментальная часть

При проведении исследований использовали следующие сырьевые материалы: плавеный диоксид циркония, стабилизированный оксидом кальция, изготовленный в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», моноклинный диоксид циркония марки ЦрО-1 по ТУ У 14-10-021-99, моноклинный диоксид циркония — порошок бадделеитовый ПБ-Х0 по ТУ 1762-003-00186759-2000, а также следующие диспергирующие добавки: порошкообразную диспергирующую добавку Castament FS 65 и смесь порошкообразных диспергирующих добавок Castament FS 10 и Castament FW 10 производства фирмы «BASF — The Chemical Company» (Германия). Данные диспергирующие добавки по данным изготовителя имеют различную основу: поликарбонатные эфиры для Castament FS 65 и полиэтиленгликоли для Castament FS 10 и Castament FW 10¹.

¹ Каталог фирмы «BASF — The Chemical Company» (Германия).

Химический состав исходных материалов, использованных для проведения исследований, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав основных использованных материалов

Наименование материала	Массовая доля, %							
	ZrO ₂ +HfO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	Δm _{прк}
Моноклинный диоксид циркония:								
марки ЦрО-1	99,55	0,11	0,02	0,04	0,05	0,03	0,11	0,09
марки ПБ-Х0	99,36	—	0,215	0,005	0,045	0,073	0,075	0,058
Плавленый диоксид циркония, стабилизированный СаО	94,37	0,14	0,08	0,07	—	5,20	—	0,14

Плавленый ZrO₂, стабилизированный ~5,2% СаО, характеризуется кажущейся плотностью 5,67—5,75 г/см³. Фазовый состав¹ полученного материала, определенный на дифрактометре ДРОН-2,5 в излучении Cu-K_α (с Ni-фильтром), представлен ~100% кубического твердого раствора СаО в ZrO₂.

Для приготовления масс плавленый диоксид циркония использовали как зернистый, так и в составе тонкомолотой составляющей смеси наряду с моноклинным диоксидом циркония марки ЦрО-1 либо марки ПБ-Х0 (бадделейтовый порошок). Размер частиц использованного молотого моноклинного диоксида циркония марки ЦрО-1 составляет 2—4 мкм, а молотого бадделейтового порошка марки ПБ-Х0 — 90 % частиц размером менее 10 мкм, 80—85 % частиц размером ~4—6 мкм.

Составы шихт для проведения исследований были приняты в соответствии с внедренной в институте технологией вибролитых тиглей на основе плавленого ZrO₂, стабилизированного СаО, с максимальным размером зерна 1 мм и тонкомолотого исходного моноклинного ZrO₂ [4] и представлены в табл. 2. При проведении исследований определяли растекаемость масс и прочность их структуры. Для этого заполняли свежеприготовленной массой влажностью 3,0, 3,5 и 4,0 % металлические формы в виде усеченного конуса (диаметром большего и меньшего оснований 100 и 70 мм соответственно и высотой 80 мм) и металлические чашки (диаметром 100 и высотой 50 мм). Заполнение конусов

¹ Выполнен к. т. н. В. В. Варгановым.

Составы исследованных масс

№ п/п	Наименование компонентов массы:	Содержание компонентов в массах, %			
		А	А1	Б	Б1
1	Плавленный ZrO_2 , стабилизированный СаО: фракции 1—0,063 мм фракции менее 0,063 мм	+	+	+	+
2	Моноклинный ZrO_2 : марки ЦрО-1 фракции менее 0,004 мм порошок бадделеитовый марки ПБ-Х0 фракции менее 0,01 мм	30	30	–	–
3	Смесь диспергирующих добавок Castament FS 10 и Castament FW 10 в соотношении 1 : 1	+	–	+	–
4	Диспергирующая добавка Castament FS 65	–	+	–	+
5	Вода	+	+	+	+

и чашек массой осуществляли при вибрации с частотой колебаний 50 Гц и амплитудой 0,5 мм. С целью предотвращения высыхания масс при проведении исследований, их поверхность после заполнения конусов и чашек смазывали солидолом и хранили в эксикаторах. Следует отметить, что из масс как с введением моноклинного диоксида циркония марки ЦрО-1, так и бадделеитового порошка марки ПБ-Х0, приготовленных без диспергирующих добавок с влажностью 5,7 и 5,0 %, не удалось при вибрации сформовать качественные конусы из-за низкой растекаемости масс.

Для проведения исследований зависимости растекаемости при вибрации масс была использована методика EN 1402-4: 2003 (Е) [13] определения консистенции бетонов для неформованных огнеупорных материалов. В соответствии с этой методикой время вибрирования массы, сформованной в виде конуса, после извлечения из формы составляет 30 с.

Для определения пластической прочности масс использовали конический пластометр П. А. Ребиндера и металлический конус с углом при вершине 30° [9].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости растекаемости масс А и А1 (а), Б и Б1 (б) от влажности масс (W), вида и количества

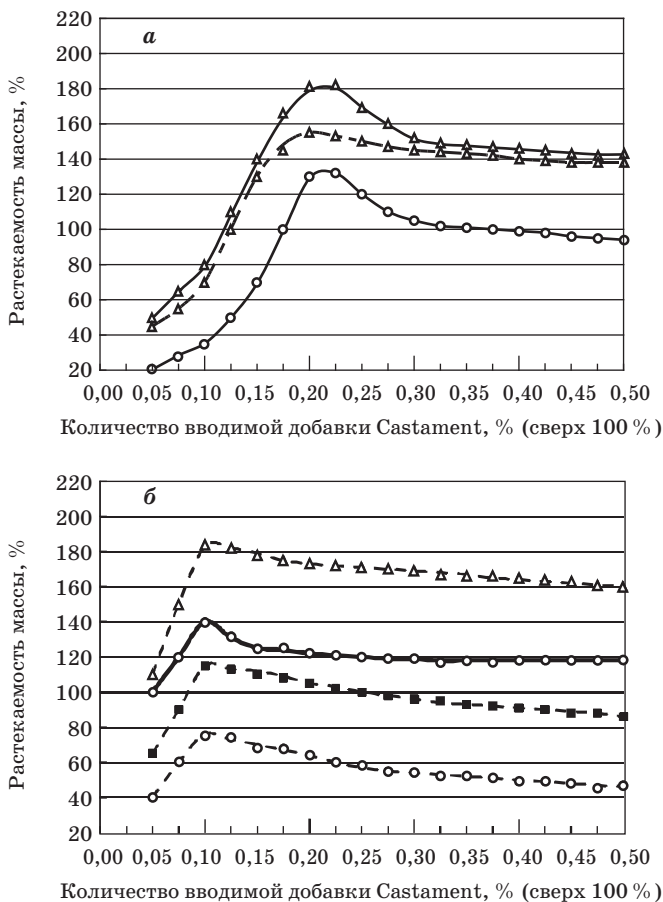


Рис. 1. Зависимость растекаемости при вибрации в течение 30 с зернистой массы А и А1 с моноклинным ZrO_2 марки ЦрО-1 (а) и масс В и В1 с моноклинным ZrO_2 марки ПБ-Х0 (б) от количества введенных смеси добавок Castament FS 10 и Castament FW 10 (---) и добавки Castament FS 65 (—) и при влажности массы 3,0 % (○), 3,5 % (■) и 4,0 % (△)

добавки Castament, а также от вида тонкомолотого моноклинного ZrO_2 — марки ЦрО-1 (а) и бадделеитового порошка марки ПБ-Х0 (б). Из этого рисунка видно, что для масс А и А1 (рис. 1, а) оптимальным количеством обеих диспергирующих добавок Castament (смеси добавок Castament FS 10 и Castament FW 10 и добавки Castament FS 65) является 0,2—0,225 %. Такое количество добавок обеспечивает максимальную растекаемость масс

(~130—180 %) при их влажности 3,0—4,0 %. При одинаковой влажности (4,0 %) более высокую растекаемость имеет масса А1 (с добавкой Castament FS 65) по сравнению с массой А (с добавкой смеси Castament FS 10 и Castament FW 10) — соответственно ~180 и ~152 %.

Для масс Б и Б1 (рис. 1, б) оптимальным количеством указанных диспергирующих добавок является ~0,1 %. Это обеспечивает максимальную растекаемость обеих масс. Для этих масс, при их одинаковой влажности (3,0 %), более высокую растекаемость имеет масса Б1 (также с добавкой Castament FS 65) по сравнению с массой Б (с добавкой смеси Castament FS 10 и Castament FW 10) — соответственно ~140 и ~75 %.

Увеличение или уменьшение количества диспергирующих добавок по отношению к оптимальному количеству приводит к заметному ухудшению растекаемости масс. Различие полученных данных по оптимальному количеству диспергирующих добавок можно объяснить как природой использованных добавок, так и различной дисперсностью и морфологией тонкомолотых моноклинного ZrO_2 марки ЦрО-1 и бадделеита марки ПБ-Х0, которые входят в состав масс в количестве 30 %. По данным петрографических исследований¹, размер частиц молотого моноклинного ZrO_2 марки ЦрО-1 составляет 2—3 мкм и они характеризуются размытым очертанием, что свидетельствует о их рельефной поверхности. В то же время, частицы молотого бадделеита имеют преобладающий размер 4—6 мкм и гладкую, осколочную поверхность.

Сопоставительные исследования влияния времени выдерживания массы в эксикаторе (до 216 ч) на изменение растекаемости при вибрации в течение 30 с и прочности образующихся структур осуществляли на массах влажностью 3,5 %, содержащих бадделеитовый порошок марки ПБ-Х0 и смесь добавок Castament FS 10 и Castament FW 10 (масса Б) либо добавку Castament FS 65 (масса Б1). Смесь добавок Castament FS 10 и Castament FW 10 либо добавку Castament FS 65 вводили в количестве 0,1 % сверх 100 %. Результаты этих исследований показаны на рис. 2 и 3. На рис. 4 приведена зависимость растекаемости этих масс от времени вибрации после их выдерживания в эксикаторе на протяжении 120 ч.

Из рис. 2 видно, что растекаемость массы Б1 (с добавкой Castament FS 65) во всем исследованном времени ее выдерживания является существенно более высокой, чем массы Б (с добав-

¹ Выполнено Т. Г. Тишиной.

кой смеси Castament FS 10 и Castament FW 10) и соответственно составляет для свежеприготовленных масс 180 и 120 %. Такая растекаемость в течение определенного времени не изменяется (16 ч для массы Б и 24 ч для массы Б1). Это свидетельствует о том, что в массах первоначально образовались коагуляционные структуры и массы являются тиксотропными.

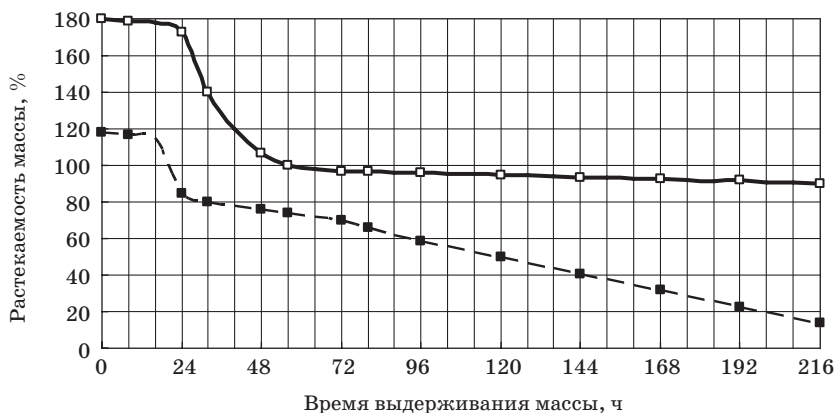


Рис. 2. Зависимость растекаемости при вибрации в течение 30 с зернистых масс влажностью 3,5 % с добавкой смеси Castament FS 10 и Castament FW 10 (---) (масса Б) и с добавкой Castament FS 65 (—) (масса Б1) от времени выдерживания массы в эксикаторе

При увеличении времени выдерживания масс Б и Б1 до 24 и 48 ч их растекаемость резко уменьшается (до 82 % для массы Б и 105 % для массы Б1), что свидетельствует о том, что в них начинают образовываться на базе коагуляционных структур более прочные конденсационные структуры. В работе [12] было показано, на примере глиноземистых и глиноземхромоксидных суспензий, что при использовании добавок Castament FS 10 и Castament FW 10 в этих суспензиях образуются конденсационные структуры за счет набухания органических полимерных веществ, из которых, как было отмечено выше, состоят указанные добавки.

Образование коагуляционно-конденсационной структуры в массе Б1 практически завершается через 48 ч. Это подтверждается тем, что при дальнейшем увеличении времени выдерживания массы до 216 ч ее растекаемость изменяется незначительно и составляет ~90 %. В массе Б образование коагуляционно-конденсационной структуры хотя через 24 ч замедляется,

но процесс структурообразования в ней не прекращается полностью даже через 216 ч (растекаемость массы составляет 18 % и продолжает снижаться).

Зависимости прочности структуры обеих масс от времени выдерживания являются противоположными их растекаемости (рис. 3). Самые низкие значения прочности структур обе массы имеют во время их максимальной растекаемости (0,07 МПа для массы Б и 0,02 МПа для массы Б1). Через 24 и 48 ч прочность структур масс Б и Б1 повышается соответственно до 0,2 и 0,1 МПа, а через 216 ч прочность структуры массы Б1 остается низкой (0,14 МПа), в то время как прочность структуры массы Б существенно повышается (до 1,0 МПа).

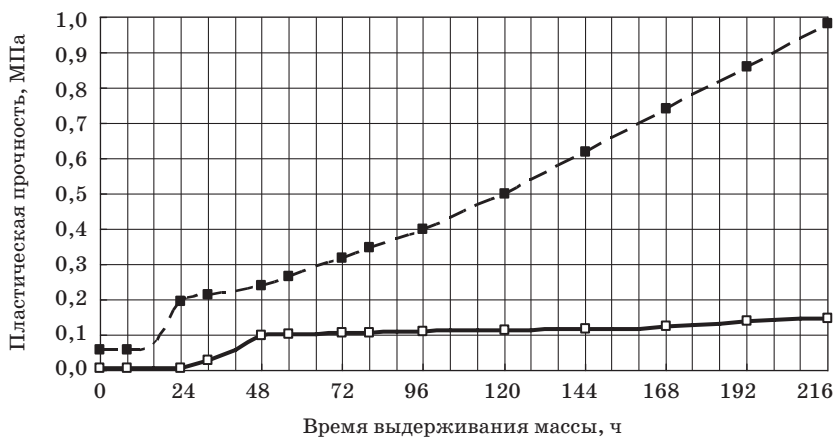


Рис. 3. Зависимость пластической прочности P_m структуры в зернистой массе влажностью 3,5 % с добавкой смеси Castament FS 10 и Castament FW 10 (---) (масса Б) и с добавкой Castament FS 65 (—) (масса Б1) от времени выдерживания массы в эксикаторе

Из рис. 4 видно, что растекаемость массы Б (с добавкой смеси Castament FS 10 и Castament FW 10) практически не зависит от времени вибрации. После 120 ч выдерживания и последующей вибрации в течение 20 мин ее растекаемость (50—57 %) осталась практически такой же, как и при вибрации на протяжении 30 с (как видно из рис. 2 и 4), что свидетельствует о том, что образовавшаяся в данной массе коагуляционно-конденсационная структура не разрушается при вибрации даже в течение 20 мин. Срок хранения этой массы составляет ~16 ч в условиях, исключающих ее высыхание.

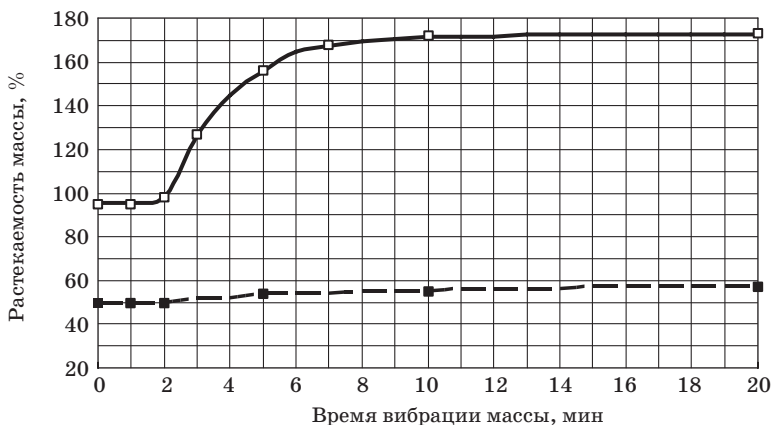


Рис. 4. Зависимость растекаемости зернистых масс влажностью 3,5 % с добавкой смеси Castament FS 10 и Castament FW 10 (---) (масса Б) и с добавкой Castament FS 65 (—) (масса Б1), выдержанных в эксикаторе в течение 120 ч, от времени вибрации

Растекаемость массы Б1 (с добавкой Castament FS 65) после 120 ч выдерживания зависит от времени вибрации. В течение первых 2 мин вибрации ее растекаемость является постоянной (~90 %), но при увеличении времени вибрации растекаемость массы резко возрастает и через 7—8 мин достигает значения ~172 %, что практически соответствует растекаемости свежеприготовленной массы (180 %). Это свидетельствует о том, что образовавшаяся в массе коагуляционно-конденсационная структура, разрушения которой, как видно из рис. 2, не наблюдается при кратковременной вибрации (в течение 30 с), при вибрации более 2 мин начинает интенсивно разрушаться, а через 7—8 мин вибрации разрушается практически полностью. Срок хранения этой массы в условиях, исключающих ее высыхание, для использования при кратковременной вибрации (30 с) не должен превышать 24 ч. Для использования массы при вибрации в течение 7—8 мин срок ее хранения в таких же условиях практически не зависит от опробованного времени выдерживания (до 216 ч).

Механизм структурообразования во времени с использованием смеси добавок Castament FS 10 и Castament FW 10 в глиноземистой и глиноземхромоксидной суспензиях изложен в работе [12]. В свежесформованных суспензиях при введении данных добавок происходит активная диспергация частиц огнеупорного материала, разрушение агрегатов, вследствие набухания диспергирующей добавки, на поверхности частиц материала

формируются аморфные оболочки. В процессе выдерживания массы данные оболочки утолщаются и происходит образование коагуляционной структуры, преимущественно через точечные контакты между частицами материала, а также образование конденсационной структуры в виде студневидного геля за счет продолжающегося поглощения воды органической основой диспергатора. Увеличение времени выдерживания приводит к все более возрастающему преобладанию конденсационной структуры над коагуляционной.

Механизм структурообразования с использованием диспергирующей добавки Castament FS 65 в диоксидциркониевых массах подлежит изучению.

Заключение

В результате выполненных в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» исследований установлено, что, независимо от вида моноклинного диоксида циркония в составе шихты, введение исследованной добавки Castament FS 65, по мере увеличения ее количества, обеспечивает повышение растекаемости массы при вибрации, которая достигает максимального значения при оптимальном количестве добавки, а при дальнейшем увеличении приводит к снижению растекаемости.

Исследовано влияние времени выдерживания в эксикаторе массы с использованием смеси добавок Castament FS 10 и Castament FW 10 и массы с использованием добавки Castament FS 65 на изменение растекаемости при вибрации, а также пластической прочности. Установлено, что в массе с использованием смеси добавок Castament FS 10 и Castament FW 10 образуется коагуляционно-конденсационная структура с увеличением ее прочности по мере увеличения времени выдерживания массы. Образующиеся в массе с введением добавки Castament FS 65 структуры являются непрочными и практически полностью разрушаются под воздействием вибрации в течение 7—8 мин даже после выдерживания массы в течение 120 ч.

Выполненные исследования позволили значительно повысить разжижение зернистой массы за счет использования новой высокоэффективной диспергирующей добавки Castament FS 65, в результате чего влажность массы для изготовления изделий из ZrO_2 , стабилизированного CaO , методом вибролитья была снижена до 3,0—3,2 % по сравнению с 4,0—4,2 % для аналогичных масс, содержащих смесь добавок Castament FS 10 и Castament FW 10.

Библиографический список

1. Вибролитые муллитокорундоцирконистые стеклоформирующие огнеупоры / В. В. Примаченко, Л. М. Колесников, Т. А. Задорожная [и др.] // Технологические и методологические исследования огнеупоров : тематич. сб. науч. тр. — М. : Металлургия, 1988. — С. 4—7.
2. Освоение производства крупногабаритных вибролитых хромоксидных огнеупоров из тонкодисперсных масс для печей производства стекловолокна / В. В. Примаченко, П. П. Криворучко, Е. Ю. Мишневa [и др.] // Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів». — Х. : Каравела, 2007. — № 107. — С. 34—38.
3. Вибролитые огнеупорные крупногабаритные изделия из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, А. Г. Караулов [и др.] // Эффективные огнеупоры на рубеже XXI столетия : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. — Х. : Каравелла, 2000. — С. 3—4.
4. Изделия из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, для областей новой техники / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, А. Г. Караулов [и др.] // Передовая керамика — третьему тысячелетию : тез. докл. междунар. конф. — К. : Вид. дім «Академперіодика» НАН України, 2001. — С. 28.
5. Вибролитые тигли из стабилизированного диоксида циркония / В. В. Примаченко, А. Г. Караулов, Т. В. Пискун [и др.] // Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів». — Х. : Каравела, 2000. — № 100. — С. 7—16.
6. Исследование влияния вида и количества разжижающих добавок на растекаемость зернистых масс из стабилизированного диоксида циркония / В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, П. А. Кущенко [и др.] // Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів». — Х. : Каравела, 2005. — № 105. — С. 84—91.
7. *Примаченко В. В.* Исследование влияния кремнийорганического ПАВ на прочность образующихся коагуляционных структур в зернистых тиксотропных массах из ZrO_2 , стабилизированного CaO / В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, П. А. Кущенко // Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів». — Х. : Каравела, 2006. — № 106. — С. 3—9.
8. Исследование влияния вида ряда диспергирующих добавок на растекаемость при вибрации зернистых масс из ZrO_2 , стабилизированного CaO / [В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик, П. А. Кущенко] // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2011. — № 111. — С. 16—20.
9. *Примаченко В. В.* Исследование процессов образования коагуляционных структур в вибролитых крупнозернистых тиксотропных массах / В. В. Примаченко // Огнеупоры. — 1994. — № 5. — С. 2—5.
10. *Дерягин Б. В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б. В. Дерягин. — М. : Наука, 1986. — 206 с.
11. *Фридрихсберг Д. А.* Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. — Л. : Химия, 1984. — 368 с.
12. Исследования микроструктуры в глиноземистых и глиноземхромоксидных суспензиях с добавками диспергаторов / В. В. Примаченко, Э. Л. Карякина, И. Г. Шулик [и др.] // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2012. — № 112. — С. 23—33.
13. Unshaped refractory products — Part 4: Determination of consistency of castables: EN 1402-4:2003 (E). — Brussels : CEN, 2003. — 10 p. — (Европейский стандарт).

Рецензент к. т. н. Костырко И. Ю.