

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

Влияние вида плавленного стабилизированного и количества моноклинного диоксида циркония на формуемость набивных диоксидциркониевых масс на фосфатной связке и свойства образцов из них

Введение

Непрерывная интенсификация технологических процессов в различных областях техники требует постоянного совершенствования существующих и создания новых высокоогнеупорных материалов, обеспечивающих эффективную и надежную эксплуатацию тепловых агрегатов и установок с температурой службы, превышающей 2000 °С. В последнее десятилетие в мировой и отечественной практике одним из актуальных вопросов в технологии производства активных марок технического углерода является необходимость дальнейшего повышения температуры в камере горения реакторов. Это обеспечит улучшение качественных характеристик технического углерода, увеличение его выхода, повышение эффективности потребления углеводородного сырья за счет достижения более полного его термического разложения [1—3]. Огнеупорные материалы, применяемые в футеровке камеры горения реакторов производства техуглерода, должны характеризоваться высокими огнеупорностью, прочностью, термостойкостью и постоянством объема.

В ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» для применения в качестве футеровочных материалов для температур службы, превышающих 2000 °С, разработано и освоено производство набивных масс на фосфатной связке из диоксида циркония, стабилизированного Y_2O_3 или CaO , с содержанием 10—30 % моноклинного ZrO_2 , обеспечивающих температуру службы до 2350 и 2450 °С соответственно [4—13]. Эти массы разрабатывались для футеровок зоны горения реакторов пиролиза нефтепродуктов для получения поликонденсированной смолы и реакторов производства технического углерода. С целью даль-

нейшего совершенствования технологии производства набивных масс на основе диоксида циркония, стабилизированного СаО, в институте выполнены исследования и получены новые плавные материалы из ZrO_2 , стабилизированного комбинированной добавкой СаО + MgO, взятых в соотношениях 4,4:1,3; 2,9:2,6; 1,5:3,9 мас. % соответственно [14; 15]. В работе [16] кратко изложены результаты исследований по получению диоксидциркониевых огнеупоров на фосфатной связке с использованием вышеупомянутых новых плавных материалов и моноклинного ZrO_2 .

Однако, для диоксидциркониевых огнеупоров на фосфатной связке на основе ZrO_2 , в том числе с использованием полученных новых плавных диоксидциркониевых материалов с комбинированной стабилизирующей добавкой СаО + MgO, еще недостаточно изучены формуемость масс, а также свойства, прежде всего термостойкость, изготовленных из них огнеупоров в зависимости от содержания в массах моноклинного ZrO_2 . В настоящей статье изложены результаты этих исследований. Для сопоставления аналогичные исследования выполнены также с использованием плавного диоксида циркония, стабилизированного только СаО (5,8 мас. %) и только MgO (5,2 мас. %).

Экспериментальная часть

При проведении исследований были использованы следующие исходные материалы: зернистые материалы плавного диоксида циркония, стабилизированного СаО, MgO и комбинированной добавкой СаО + MgO в соотношениях 4,4:1,3, 2,9:2,6 и 1,5:3,9 мас. %, изготовленные в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО»; бадделеитовый порошок марки ПБ-ХО по ТУ 1762-003-00186759-2000 производства АО «Ковдорский ГОК» (РФ) с содержанием $ZrO_2 + HfO_2$ 99,39 %; кислота ортофосфорная экстракционная по ТУ 6-05766356-037-98.

Химический состав и кажущаяся плотность плавных диоксидциркониевых материалов приведены в таблице (по данным [15]).

По данным петрографического, рентгенофазового и электронномикроскопического анализов материал 1 состоит только из кубической фазы, остальные материалы преимущественно состоят также из кубической фазы, но в них содержатся в небольших количествах моноклинная и тетрагональная фазы, причем количество последней увеличивается при увеличении содержания в материалах MgO. Тетрагональная фаза располагается в кубической матрице как в виде отдельных зерен (материалы

**Химический состав и кажущаяся плотность
плавленных диоксидциркониевых материалов**

Номер плавленого материала	Вид стабили- зирующей добавки	Содержание компонентов, мас. %								Кажу- щаяся плот- ность, г/см ³
		ZrO ₂ + HfO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	$\Delta m_{\text{прк}}$	
1	CaO	93,22	5,84	0,13	0,10	0,20	0,35	0,16	Нет	5,69
2	CaO + MgO	93,48	4,44	1,33	0,09	0,19	0,33	0,14	Нет	5,63
3	CaO + MgO	93,84	2,94	2,63	0,09	0,11	0,30	0,09	Нет	5,59
4	CaO + MgO	94,04	1,47	3,89	0,09	0,17	0,27	0,07	Нет	5,58
5	MgO	94,36	0,19	5,15	0,07	0,07	0,11	0,05	Нет	5,50

2, 4 и 5), так и участков сеткообразной структуры в виде «тканого» переплетения удлинено-эллипсоидных частиц размером $\sim 0,05 \times 0,60$ мкм (материал 3), а также небольших выделений ее на границах блоков кубической фазы (материал 4). Материал 3 отличается от остальных материалов тем, что он представляет собой мелкоблочную дефектную структуру кубического ZrO₂, в которой наблюдаются упомянутые выше участки тетрагонального ZrO₂ в виде «тканого» переплетения.

Плавленные диоксидциркониевые материалы использовали как в крупнозернистой, так и в тонкомолотой составляющей шихт. Для получения тонкомолотой составляющей шихт плавленные диоксидциркониевые материалы фракции $< 0,5$ мм и исходный бадделеитовый порошок (моноклинный ZrO₂) измельчали в вибромельнице до максимального размера зерна соответственно не более 88 и 10 мкм.

Для проведения исследований на основе каждого из пяти плавленных материалов были приготовлены по 5 шихт (всего 25 составов). Шихты отличались между собой количеством тонкоизмельченного бадделеита — 0, 10, 20, 30 и 40 мас. %.

Увлажнение шихт осуществляли 80 %-ной ортофосфорной кислотой, вводимой в количестве 4,5 % сверх 100 % шихты (2,6 % по P₂O₅). Формование образцов диаметром 36 и высотой 36 и 50 мм производили на гидравлическом прессе при удельном давлении прессования 100 Н/мм². Свежесформованные образцы взвешивали, замеряли и определяли расчетным путем их кажущуюся плотность. Формуемость масс оценивали по показателю кажущейся плотности свежесформованных образцов.

Обжиг образцов производили при 1580 и 1750 °С в промышленных газопламенных печах.

Определение показателей свойств осуществляли согласно стандартам Украины: открытую пористость и кажущуюся плотность образцов — по ГОСТ 2409—95. Термостойкость образцов (1300 °С — воздух) определяли методом теплосмен до потери 20 % массы образцов (диаметр 36, высота 50 мм) по разработанной в институте методике; изменение линейных размеров после термообработки — путем замера образцов до и после термообработки.

Результаты и их обсуждение

Зависимость кажущейся плотности свежесформованных, обожженных при 1580 и 1750 °С образцов от вида плавленого стабилизированного ZrO_2 и количества моноклинового ZrO_2 приведена на рис. 1.

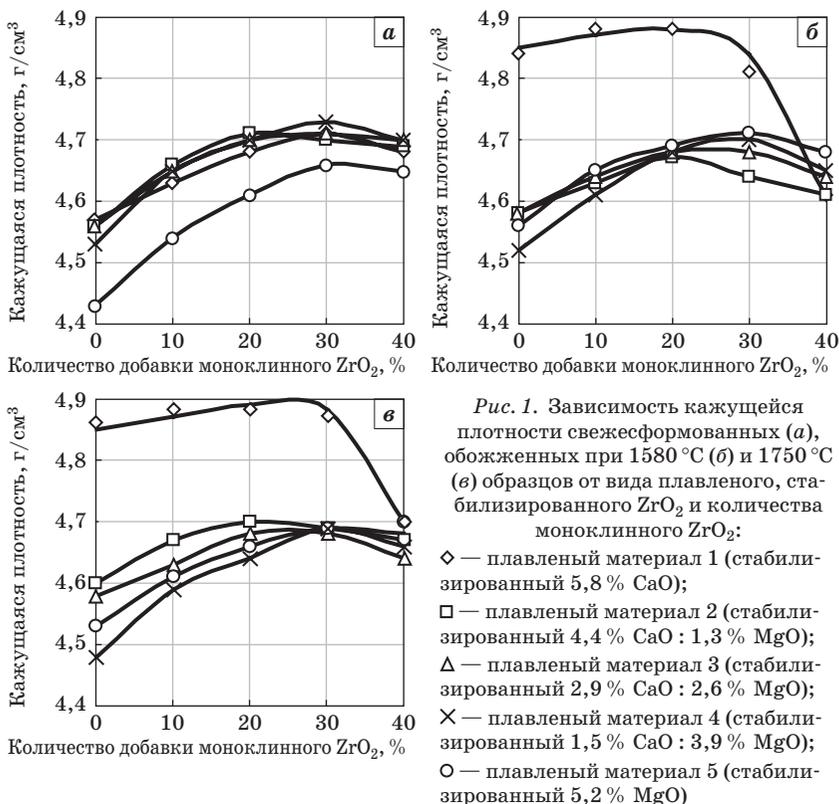


Рис. 1. Зависимость кажущейся плотности свежесформованных (а), обожженных при 1580 °С (б) и 1750 °С (в) образцов от вида плавленого, стабилизированного ZrO_2 и количества моноклинового ZrO_2 :

Из рис. 1, а видно, что кажущаяся плотность всех свежесформованных образцов, независимо от вида стабилизированного ZrO_2 , увеличивается при увеличении содержания в них тонкодисперсного (<10 мкм) моноклинного ZrO_2 до 20—30 % вместо менее дисперсного (< 88 мкм) плавленного стабилизированного ZrO_2 . Дальнейшее увеличение содержания моноклинного ZrO_2 до 40 % приводит к снижению кажущейся плотности всех свежесформованных образцов. Увеличение кажущейся плотности свежесформованных образцов можно объяснить улучшением формуемости масс за счет улучшения упаковки в них частиц благодаря более оптимальному соотношению в массах между значительно более дисперсным моноклинным ZrO_2 и менее дисперсным плавленным стабилизированным ZrO_2 . Снижение кажущейся плотности этих образцов с увеличением количества моноклинного ZrO_2 до 40 % можно объяснить ухудшением упаковки частиц в массах. Кажущаяся плотность свежесформованных образцов практически не зависит от вида плавленного стабилизированного ZrO_2 при всех количествах моноклинного ZrO_2 в массах. Исключение составляют образцы на основе плавленного ZrO_2 , стабилизированного только 5,2 мас. % MgO . Их кажущаяся плотность ниже, чем остальных образцов, при всех количествах моноклинного ZrO_2 . Это связано с более низкой кажущейся плотностью использованного плавленного ZrO_2 , стабилизированного 5,2 % MgO ($5,50$ г/см³), по сравнению с остальными использованными видами ZrO_2 ($5,58—5,69$ г/см³).

Кажущаяся плотность всех обожженных при 1580 и 1750 °С образцов, так же как и свежесформованных, независимо от вида стабилизированного ZrO_2 повышается при увеличении содержания в образцах моноклинного ZrO_2 до 20—30 %, а при 40 % снижается. Это связано со снижением кажущейся плотности свежесформованных образцов при содержании в них моноклинного ZrO_2 более 30 % и, вследствие этого, ухудшением их спекаемости в обжиге. Кажущаяся плотность обожженных образцов с комбинированной стабилизирующей добавкой остается практически такой же, как и свежесформованных, при всех исследованных количествах в них моноклинного ZrO_2 , т. е. они не претерпевают заметных линейных изменений в обжиге, что видно из рис. 2.

Обожженные образцы на основе ZrO_2 , стабилизированного только 5,8 % CaO и только 5,2 % MgO , имеют существенно более высокую кажущуюся плотность по сравнению со свежесформованными (особенно образцы с 5,8 % CaO), что свидетельствует об их интенсивном спекании и увязывается с усадкой при обжи-

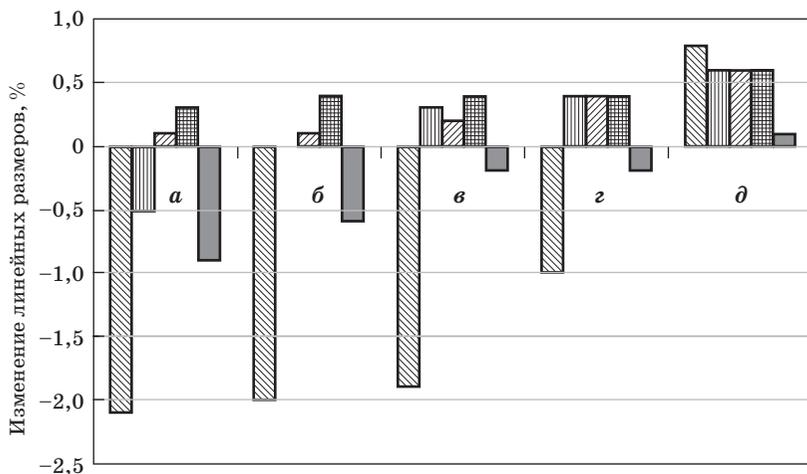


Рис. 2. Зависимость изменения линейных размеров образцов после обжига при температуре 1580 °С от вида плавленного стабилизированного ZrO_2 и количества моноклинного ZrO_2 (а — 0 %, б — 10 %, в — 20 %, г — 30 %, д — 40 %):

- ▨ — плавленный материал 1 (стабилизированный 5,8 % CaO);
- ▧ — плавленный материал 2 (стабилизированный 4,4 % CaO : 1,3 % MgO);
- ▩ — плавленный материал 3 (стабилизированный 2,9 % CaO : 2,6 % MgO);
- — плавленный материал 4 (стабилизированный 1,5 % CaO : 3,9 % MgO);
- — плавленный материал 5 (стабилизированный 5,2 % MgO)

ге (рис. 2). Кажущаяся плотность всех обожженных образцов практически не зависит от принятых температур их обжига (1580 и 1750 °С).

Зависимость открытой пористости обожженных образцов от вида стабилизированного ZrO_2 и количества моноклинного ZrO_2 (рис. 3) является противоположной зависимости их кажущейся плотности от указанных факторов. Все образцы, независимо от вида использованного стабилизированного ZrO_2 , самую низкую открытую пористость (< 15—16 %) имеют при содержании в них 20—30 % моноклинного ZrO_2 . Открытая пористость, как и кажущаяся плотность обожженных образцов, практически не зависит от принятых температур их обжига (1580 и 1750 °С). Существенно более низкую открытую пористость имеют образцы на основе ZrO_2 , стабилизированного только 5,8 % CaO.

Предел прочности при сжатии обожженных образцов не имеет такой четкой зависимости от вида стабилизированного ZrO_2

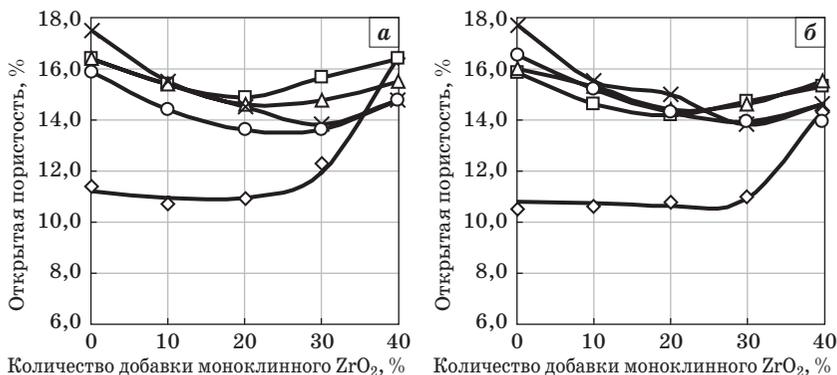


Рис. 3. Зависимость открытой пористости образцов после обжига при температурах 1580 °C (а) и 1750 °C (б) от вида плавленого, стабилизированного ZrO₂ и количества моноклинного ZrO₂:

- ◇ — плавленый материал 1 (стабилизированный 5,8 % CaO);
- — плавленый материал 2 (стабилизированный 4,4 % CaO : 1,3 % MgO);
- △ — плавленый материал 3 (стабилизированный 2,9 % CaO : 2,6 % MgO);
- × — плавленый материал 4 (стабилизированный 1,5 % CaO : 3,9 % MgO);
- — плавленый материал 5 (стабилизированный 5,2 % MgO)

и количества в них моноклинного ZrO₂ (рис. 4), как кажущаяся плотность и открытая пористость. Однако при содержании в образцах 40 % моноклинного ZrO₂ предел прочности при сжатии образцов является самым низким для всех опробованных видов стабилизированного ZrO₂ и всех опробованных количеств моноклинного ZrO₂. Хотя образцы на основе ZrO₂, стабилизированного комбинированной добавкой, имеют более низкие значения кажущейся плотности и более высокие значения открытой пористости по сравнению с образцами на основе ZrO₂, стабилизированного только 5,8 % CaO, их предел прочности при сжатии является высоким (>30 Н/мм²) и практически таким же, как и у образцов с 5,8 % оксида кальция. Это можно объяснить тем, что, как отмечалось выше, фазовый состав и структура диоксида циркония, стабилизированного комбинированной добавкой, существенно отличаются от фазового состава и структуры диоксида циркония, стабилизированного только 5,8 % CaO.

Самые низкие значения предела прочности при сжатии имеют образцы на основе диоксида циркония, стабилизированного только 5,2 % MgO.

Для образцов, обожженных при температуре 1580 °C, была определена их термостойкость (1300 °C — воздух) (рис. 5).

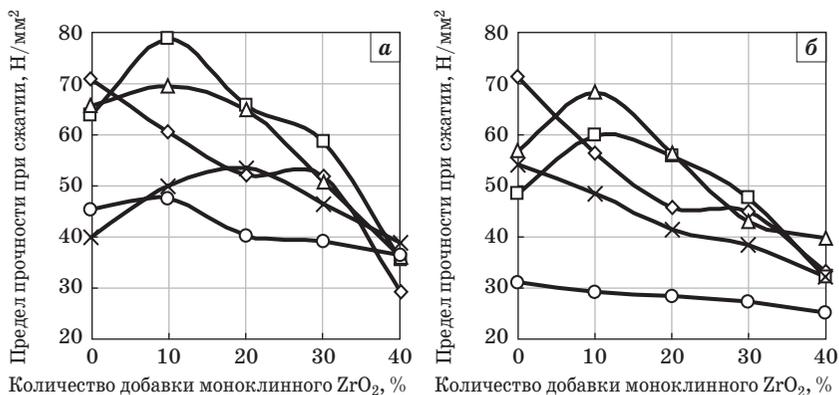


Рис. 4. Зависимость предела прочности при сжатии образцов после термообработки при температурах 1580 °С (а) и 1750 °С (б) от вида плавленного, стабилизированного ZrO_2 и количества моноклинного ZrO_2 :

- ◇ — плавленный материал 1 (стабилизированный 5,8 % CaO);
- — плавленный материал 2 (стабилизированный 4,4 % CaO : 1,3 % MgO);
- △ — плавленный материал 3 (стабилизированный 2,9 % CaO : 2,6 % MgO);
- × — плавленный материал 4 (стабилизированный 1,5 % CaO : 3,9 % MgO);
- — плавленный материал 5 (стабилизированный 5,2 % MgO)

Как следует из данных, приведенных на рис. 5, термостойкость образцов (1300 °С — воздух) на основе ZrO_2 , стабилизированного только 5,8 % CaO, практически не зависит от содержания в образцах моноклинного ZrO_2 и составляет 3—4 теплосмены. Термостойкость образцов на основе ZrO_2 , стабилизированного комбинированной добавкой и 5,2 % MgO, определенная по тому же режиму 1300 °С — воздух, зависит от количества в них моноклинного ZrO_2 , причем термостойкость образцов со всеми комбинированными добавками при всех опробованных содержаниях моноклинного ZrO_2 является существенно более высокой, чем с 5,2 % MgO. Наиболее высокой термостойкостью характеризуются образцы на основе ZrO_2 , стабилизированного комбинированной добавкой, содержащей 2,9 % CaO и 2,6 % MgO, при введении в их состав 20 % моноклинного ZrO_2 (15 теплосмен). Это обусловлено, по-видимому, более высокой термостойкостью собственно зерен указанного плавленного материала за счет особенностей, как отмечено выше, его структуры.

На основании выполненных исследований установлено, что после обжига наиболее высокими показателями свойств характеризуются образцы из ZrO_2 , стабилизированного 2,9 % CaO + 2,6 % MgO с добавкой 20 % моноклинного ZrO_2 : открытая

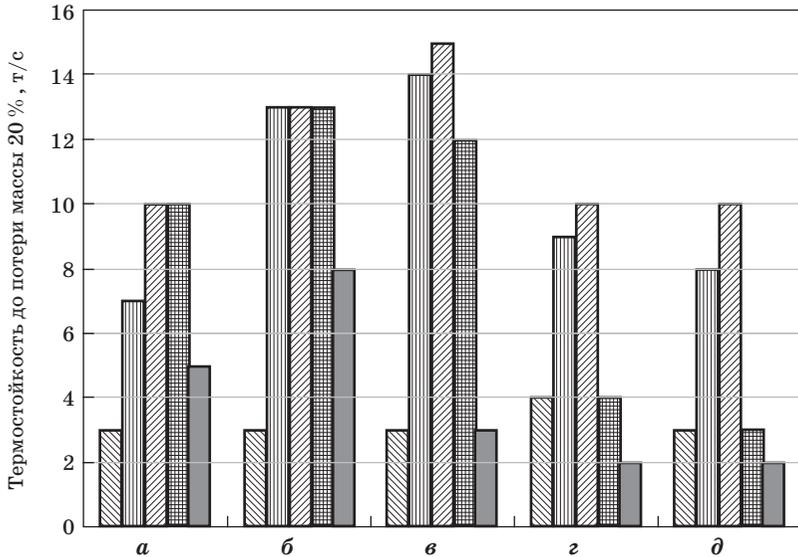


Рис. 5. Зависимость термостойкости до потери веса 20 % (1300 °С — воздух) образцов после обжига при температуре 1580 °С от вида плавленного стабилизированного ZrO_2 и количества моноклинного ZrO_2 (а — 0 %, б — 10 %, в — 20 %, г — 30 %, д — 40 %):

- ▨ — плавленный материал 1 (стабилизированный 5,8 % CaO);
- ▧ — плавленный материал 2 (стабилизированный 4,4 % CaO : 1,3 % MgO);
- ▩ — плавленный материал 3 (стабилизированный 2,9 % CaO : 2,6 % MgO);
- — плавленный материал 4 (стабилизированный 1,5 % CaO : 3,9 % MgO);
- — плавленный материал 5 (стабилизированный 5,2 % MgO)

пористость 14,3—14,8 %; кажущаяся плотность 4,67—4,69 г/см³; предел прочности при сжатии 62—68 Н/мм²; термостойкость (1300 °С — воздух) 15 теплосмен, рост 0,2 %.

В результате проведенных работ разработана технология изготовления массы на основе нового материала из ZrO_2 , стабилизированного комбинированной добавкой 2,9 % CaO + 2,6 % MgO. Из смеси порошков этого материала на одном из предприятий производства технического углерода РФ изготовлены крупногабаритные фасонные изделия на фосфатной связке, которые установлены в 2015 году в камеру горения реактора производства технического углерода и продолжают эксплуатироваться до настоящего времени.

Заключение

Изучено влияние вида плавленного ZrO_2 , стабилизированного комбинированной добавкой, состоящей из CaO и MgO , а также стабилизированного только CaO или MgO , и количества моноклинного диоксида циркония на формуемость диоксидциркониевых масс на фосфатной связке и свойства обожженных образцов. Установлено, что кажущаяся плотность свежеформованных образцов в зависимости от вида стабилизированного ZrO_2 является максимальной при содержании в массах 20—30 % моноклинного ZrO_2 . После высокотемпературного обжига наиболее высокими показателями по комплексу свойств характеризуются образцы из массы на основе ZrO_2 , стабилизированного комбинированной добавкой, состоящей из 2,9 % CaO и 2,6 % MgO , с 20 % моноклинного ZrO_2 : открытая пористость 14,3—14,8 %, кажущаяся плотность 4,67—4,69 г/см³, предел прочности при сжатии 62—68 Н/мм², термостойкость (1300 °С — воздух) 15 теплосмен, линейный рост 0,2 %. В результате выполненных исследований разработана технология изготовления и освоено производство смеси порошков для набивной массы на основе нового плавленного материала из ZrO_2 , стабилизированного комбинированной добавкой, состоящей из 2,9 % CaO и 2,6 % MgO . Опытная партия смеси порошков поставлена одному из предприятий РФ, на котором из нее изготовлены крупногабаритные фасонные изделия на фосфатной связке. Опытные изделия установлены в 2015 году в камеру горения реактора производства технического углерода и продолжают эксплуатироваться до настоящего времени.

Библиографический список

1. *Ивановский В. И.* Технический углерод. Процессы и аппараты / В. И. Ивановский. — Омск : ОАО «Техуглерод», 2004. — 228 с.
2. *Орлов В. Ю.* Производство и использование технического углерода для резин / В. Ю. Орлов, А. М. Комаров, Л. А. Ляпина. — Ярославль : Научное издание, 2002. — 511 с.
3. *Sperber J.* Focus on 4000 °F / J. Sperber, D. Schweez // Refractories worldforum. — 2015. — Vol. 7, iss. 2. — P. 48—50.
4. Набивные массы из двуокиси циркония на ортофосфорной кислоте / А. Г. Караулов, А. А. Гребенюк, Т. Е. Сударкина [и др.] // Огнеупоры. — 1974. — № 3. — С. 55—60.
5. Набивные массы на основе двуокиси циркония и испытание их в индукционных печах / [А. Г. Караулов, И. Н. Рудяк, Т. Ф. Грушевая, В. И. Парашенко] // Огнеупоры. — 1974. — № 4. — С. 39—42.
6. *Караулов А. Г.* Набивные массы из двуокиси циркония на ортофосфорной кислоте / А. Г. Караулов // Огнеупоры. — 1975. — № 7. — С. 40—46.

7. Исследования свойств набивных масс на основе электроплавленной и спеченной двуокиси циркония / А. Г. Караулов, А. А. Гребенюк, В. М. Шарова [и др.] // Огнеупоры. — 1977. — № 7. — С. 48—53.

8. Rammed mix from zirconium dioxide stabilized by yttrium / [V. V. Primachenko, V. V. Martynenko, A. G. Karaulov, I. G. Shulik] // Proc. UNITECR-2003 Congress. ECO Refractory for the Earth, Osaka (Japan), 19—22 Oct. 2003. — Osaka (Japan), 2003. — P. 221—224.

9. Разработка и применение набивной массы из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, на фосфатной связке / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик [и др.] // Новые огнеупоры. — 2004. — № 4. — С. 68.

10. Применение циркониевых огнеупоров в футеровке реакторов производства технического углерода / В. В. Ивановский, Г. В. Бабич, В. В. Примаченко [и др.] // Технология и применение огнеупоров и техн. керамики в пром-сти : междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 26—27 апр. 2005 : тез. докл. — X. : Каравелла, 2005. — С. 8—9.

11. Ramming mix and products from zirconium oxide stabilized by yttrium oxide used for lining high temperature reactors / [V. V. Primachenko, V. V. Martynenko, I. G. Shulik, T. G. Galchenko] // Proc. 48-th Int. Coll. on Refractories, Eurogress Aachen, 28—29 Sept. 2005. — P. 134—137.

12. Пат. 74643 Україна, МПК (2006) C04B35/48. Високовогнетривка маса / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик ; заявник і патентовласник ВАТ «УкрНДІВ ім. А. С. Бережного». — № 20031211107 ; заявл. 08.12.2003 ; опубл. 16.01.2006.

13. Диоксидцирконийкорундовая набивная масса для реакторов производства техуглерода / В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, Т. Г. Гальченко [и др.] // Технология и применение огнеупоров и техн. керамики в пром-сти : междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 28—29 апр. 2009 : тез. докл. — X. : Каравелла, 2009. — С. 19—20.

14. Получение плавленного диоксида циркония, стабилизированного комбинированными добавками оксидов кальция и магния / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик [и др.] // Технология и применение огнеупоров и техн. керамики в пром-сти : междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 29—30 апр. 2014 : тез. докл. — X. : Оригинал, 2014. — С. 6—7.

15. Исследование состава и структуры плавленного диоксида циркония, стабилизированного СаО или MgO, а также комбинированной добавкой, состоящей из СаО и MgO / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик [и др.] // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — X. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2015. — № 115. — С. 3—15.

16. Влияние стабилизирующей комбинированной добавки с разным соотношением СаО и MgO на свойства образцов из диоксида циркония на фосфатной связке / [В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик, Д. А. Шшковский] // Технология и применение огнеупоров и техн. керамики в пром-сти : междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 28—29 апр. 2015 : тез. докл. — X. : Оригинал, 2015. — С. 3—4.

Рецензент канд. техн. наук Кущенко К. И.