

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

Освоение усовершенствованной технологии изготовления вибролитых фасонных изделий из плавленного ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3

Введение

Для выполнения футеровки реакторов производства технического углерода с температурой эксплуатации выше $2000\text{ }^\circ\text{C}$ традиционно используются неформованные огнеупоры на основе плавленного ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 [1—4]. Технология таких масс на фосфатной связке с максимальным размером зерна 5 мм была разработана и успешно внедрена в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» [3—4]. В связи с тем, что из данных масс у потребителя методом трамбования изготавливаются фасонные изделия, для выполнения в последующем футеровки реактора, в институте были проведены исследования по разработке технологии обожженных вибролитых фасонных изделий из плавленного ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 [5].

Разработанная и внедренная в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» ранее технология вибролитых тиглей на основе ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , предусматривает формование указанных изделий методом вибролитья из масс с максимальным размером зерна 1 мм, а также использование в качестве разжижающих добавок ГКЖ-11 либо триэтанолamina [6—8]. В дальнейшем в институте была доработана технология вибролитых фасонных изделий из плавленного ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , с использованием более современных разжижающих добавок — смеси диспергирующих добавок Castament FS-10 и Castament FW-10 (производства фирмы «BASF — The Chemical Company» (Германия)) и вибролитых масс с размером зерна 5 мм. В настоящей работе изложены результаты освоения усовершенствованной технологии вибролитых фасонных изделий из плавленного ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 .

Использованные материалы и подготовка

При освоении технологии использовали плавленный диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, полученный в условиях ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», с содержанием $ZrO_2 + HfO_2$ — 89,7%, Y_2O_3 — 10,0 % и примесей в плавленном материале менее 0,3 %, а также моноклинный диоксид циркония.

Плавленный ZrO_2 , стабилизированный ~ 10 % Y_2O_3 , характеризуется кажущейся плотностью 5,99—6,02 г/см³. Фазовый состав¹ полученного материала, определенный на дифрактометре ДРОН-2,5 в излучении $Cu-K_{\alpha}$ (с Ni-фильтром), представлен ~ 100 % кубического твердого раствора Y_2O_3 в ZrO_2 .

Часть полученных после дробления и отсева на заданные фракции плавленных порошков ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , и порошок моноклинного диоксида циркония подвергали тонкому помолу в вибрационной мельнице для получения тонкомолотой составляющей шихты.

В качестве диспергирующих добавок при освоении технологии использовали смесь порошкообразных добавок Castament FS-10 и Castament FW-10, которые вводили сверх 100 % веса сухой смеси. Соотношение добавок в смеси и их количество 0,2 % были выбраны на основании ранее выполненных исследований [5].

Определение растекаемости при вибрации формовочной зернистой массы осуществляли с использованием методики EN 1402-4: 2003 (E) [9] определения консистенции бетонов для неформованных огнеупорных материалов.

Химический состав и свойства изделий определяли согласно действующим ДСТУ и ГОСТ.

Освоение усовершенствованной технологии

Освоение усовершенствованной технологии вибролитых фасонных изделий из плавленного ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , осуществляли при выпуске опытной партии фасонных изделий на опытном производстве ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО».

Для изготовления опытных изделий использовали порошки с максимальным размером зерна 5 мм плавленного ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , различных фракций, а также тонкомолотую составляющую шихты, состоящую в заданном соотношении из молотых плавленного ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , и моноклинного ZrO_2 .

¹ Выполнен В. В. Варгановым.

Смешение порошков указанных фракций с тонкомолотой составляющей в заданном соотношении осуществляли в смесителе в течение 3 мин, затем вводили смесь диспергирующих порошкообразных добавок Castament и далее перемешивали еще 5 мин, после чего массу увлажняли водой при перемешивании. Влажность формовочной массы для изготовления фасонных изделий составила 3,1 %. Полученную массу подавали на формование изделий.

Растекаемость полученной зернистой массы при влажности 3,1 % составляла более 150 %, что свидетельствует о ее хорошей подвижности при вибрации.

Формование опытных фасонных изделий и образцов-свидетелей осуществляли методом вибролитья на виброплощадке с магнитной плитой при следующих параметрах вибрации: частота колебаний 50 Гц, амплитуда колебаний 0,5 мм. Изделия изготавливали особо сложной конфигурации габаритами 180×250×200 мм в разборные гипсовые формы. Образцы-свидетели изготавливали в разборные гипсовые формы следующих размеров: диаметром и высотой 36 мм, а также диаметром 36 и высотой 50 мм. Высвобождение изделий и образцов из форм осуществляли после набора прочности сырца не позднее 2 ч с момента заливки.

Сформованные изделия и образцы-свидетели подвергали сушке в естественных условиях в течение 1 суток, а затем в камерном сушиле еще 1 сутки. Обжиг изделий и образцов-свидетелей проводили в газопламенной печи периодического действия при максимальной температуре обжига 1750 °С на подсыпке из ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 .

Фазовый состав обожженных изделий из ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , представлен ~ 90 % кубической фазы и ~ 10 % моноклинной фазы. Свойства изделий после обжига, определенные на образцах-свидетелях, приведены в таблице.

Таблица

Свойства вибролитых изделий из ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , после обжига

Наименование показателя	Опытные фасонные изделия	Норма для изделий по ТУ У 26.2-00190503-332:2010 для марки ЦИС-1Т
Массовая доля, % :		
$ZrO_2 + HfO_2$, в пределах	90,8	87—91
Y_2O_3 , в пределах	8,8	8—11
Fe_2O_3 , не более	0,14	0,3
Пористость открытая, %, не более	15,2—15,4	23
Предел прочности при сжатии, Н/мм ² , не менее	68—74	55

Как видно из таблицы, изготовленные при освоении технологии вибролитые фасонные изделия из ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , по всем показателям свойств соответствуют требованиям ТУ У 26.2-00190503-332:2010 для вибролитых изделий марки ЦИС-1Т.

Заключение

В результате выполненной работы в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» при выпуске опытной партии освоена усовершенствованная технология вибролитых фасонных изделий из плавленого ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , с использованием смеси диспергирующих добавок Castament FS-10 и Castament FW-10. Изготовленные изделия характеризуются высокими показателями свойств.

Библиографический список

1. UNITEC CERAMICS the zirconia specialists. Catalog of the company The UCM Group Plc. — Stafford, 2007. — 8 p.

2. Влияние количества добавки глинозема на свойства диоксидциркониевой набивной массы / В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, Т. Г. Гальченко [и др.] // 36. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». — Х. : Каравела, 2009. — № 109. — С. 54—63.

3. Rammed mix from zirconium dioxide stabilized by yttrium oxide / V. V. Primachenko, V. V. Martynenko, A. G. Karaulov [etc.] // Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories UNITECR'03, 2003. — P. 221—224.

4. 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 [etc.] // Stahl und Eisen. — 2005. — № 9 Special. — P. 134—137.

5. The influence of type and quantity of dispersing additives on the properties of vibrocast grain masses and products from Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 [Електронний ресурс] / V. V. Martynenko, V. V. Primachenko, I. G. Shulik [etc.] // Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories UNITECR'11, 2011. — 1-B2-1 (CD-ROM).

6. Вибролитые огнеупорные крупногабаритные изделия из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, А. Г. Караулов [и др.] // Междунар. науч.-техн. конф. «Эффективные огнеупоры на рубеже XXI столетия», 25—26 апр. 2000, г. Харьков. : тез. докл. — Х. : Каравела, 2000. — С. 3—4.

7. 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., 2001, г. Киев. — К. : Академперіодика, 2001. — С. 28.

8. 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.] // 36. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів». — Х. : Каравела, 2005. — № 105. — С. 84—91.

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

Рецензент к. т. н. Солошенко Л. Н.