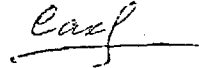


На правах рукописи

Сакулина Ирина Владимировна



Огнеупоры из диоксида циркония для металлургии

Специальность 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2006

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)".

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор Страхов Вячеслав Иванович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Орданьян Суяяс Семенович

доктор химических наук Тихонов Петр Алексеевич

Ведущая организация: ФГУП ФНПЦ «ЦНИИМ», Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится «19» декабря 2006 г. в «15»³⁰ часов на заседании совета Д 212.230.07 при Санкт-Петербургском государственном Технологическом институте (технический университет) по адресу 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет).

Отзывы и замечания в одном экземпляре, заверенные печатью просим направлять по адресу 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26. Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый Совет.

Автореферат разослан «15» ноября 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета:

канд. техн. наук, доцент



И.Б. Пантелеев

Актуальность темы. В связи с появлением новых технологических процессов в черной металлургии производство и применение огнеупорных изделий из ZrO_2 непрерывно увеличивается. Циркониевые огнеупоры перспективны для эксплуатации в установках внешнего вакуумирования стали, для изготовления стаканов - дозаторов промежуточного ковша машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ), для плит скользящих затворов при бесстопорной разливке стали. Высокие показатели технических свойств - прочности, в том числе и при нагревании, шлако- и металлоустойчивости, стабильность в вакууме, в окислительной и восстановительной атмосферах огнеупоров из ZrO_2 позволяют резко улучшить качество выплавляемого металла и увеличить длительность эксплуатации оборудования.

Одной из основных причин преждевременного износа огнеупоров под действием расплавленной стали является коррозия изделий, которой, как правило, предшествует процесс взаимодействия компонентов огнеупоров и компонентов шлака и оксидных включений в металле. При эксплуатации изделия из ZrO_2 часто находятся в постоянном контакте и с другими видами огнеупоров. Вопрос об их взаимодействии с циркониевыми огнеупорами в литературе слабо освещен. Таким образом, весьма актуальным является выяснение сущности и степени взаимодействия циркониевых материалов с оксидными огнеупорами других разновидностей (периклазовыми, корундовыми, алумосиликатными, кремнеземистыми), равно как и с металлургическими шлаками, их основными компонентами при высоких температурах.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы "Интеграция науки и высшего образования России на 2002 – 2006 г." и аналитической ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы (2006 – 2008 годы)".

Цели и задачи работы:

1. Исследование сущности и определение степени взаимодействия между компонентами систем стабилизированный $ZrO_2 - MgO (Al_2O_3, SiO_2)$.
2. Изучение устойчивости огнеупоров из ZrO_2 , стабилизированного MgO и сочетанием оксидов магния и р. з. э., к воздействию шлаков различной основности и их компонентов.
3. Изучение характера изменения показателей технических свойств циркониевых огнеупоров под действием компонентов других видов оксидных огнеупоров и шлакующих реагентов.
4. Определение термического старения циркониевых материалов в присутствии шлаков и их компонентов.
5. Создание физико-химических и технологических параметров изготовления изделий из ZrO_2 , пригодных для эксплуатации при разливке стали.

Научная новизна работы. Определены фазовые преобразования в композициях ZrO_2 , стабилизированный частично или полностью в кубической форме, - $MgO (Al_2O_3, SiO_2, MKC)$, при высоких температурах. Показано, что продолжительность контактирования циркониевых огнеупоров с периклазовыми, корундовыми, алюмосиликатными и кремнеземистыми материалами при температурах до $1700^\circ C$ определяется их химическим и фазовым составом.

Получены данные о характере влияния металлургических шлаков, их отдельных компонентов на сущность процессов, вызывающих перерождение огнеупоров из ZrO_2 различного химического и фазового состава при температурах $1500 - 1680^\circ C$.

Впервые экспериментально показана возможность резкого замедления скорости термического старения кубического ZrO_2 при длительном воздействии температуры $1200^\circ C$ за счет присутствия Fe_2O_3 , реагентов основного химического характера.

Практическая ценность работы. На основании детального изучения характера изменения показателей главнейших технических свойств изделий из полностью и частично стабилизированного ZrO_2 в кубической форме (плотности, прочности, термостойкости, химической стойкости) в присутствии MgO , Al_2O_3 , МКС и SiO_2 обоснована возможность их контактирования при высоких – до $1700^\circ C$ – температурах с периклазовыми, корундовыми, алюмосиликатными, кремнеземистыми огнеупорами.

Разработаны технологические параметры производства плотных изделий из частично стабилизированного ZrO_2 , пригодных для успешной эксплуатации при непрерывной разливке стали в качестве стаканов – дозаторов МНЛЗ.

Технология передана для промышленного освоения ОАО “Боровичский комбинат огнеупоров”. Комбинатом выпущена партия изделий (стаканов – дозаторов) циркониевого состава для ООО “Новоросметалл” с открытой пористостью 10 – 15 %, испытания которых свидетельствовали о возможности с их помощью разливать не менее 7 плавов подряд стали марки 5 SP/PS. Изделия не уступают по своему качеству импортным огнеупорам.

Апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и тезисы 1-ого доклада.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Фазовые преобразования в композициях $ZrO_2 - MgO (Al_2O_3, SiO_2, МКС)$.
2. Выявленная зависимость технических свойств материалов из ZrO_2 от степени его взаимодействия с MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , МКС.
3. Данные об изменении фазового состава и важнейших технических свойств материалов из ZrO_2 при взаимодействии с металлургическими шлаками и их основными компонентами.
4. Влияние длительного термического воздействия на изменение фазового состава и свойств изделий из ZrO_2 , содержащих оксидные реагенты.
5. Технологические параметры производства изделий из диоксида циркония, предназначенных для непрерывной разливки стали.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражена практическая значимость исследования, определены цели и задачи работы.

В аналитическом обзоре литературы изложена краткая характеристика свойств диоксида циркония, его способность к полиморфным превращениям; отмечены способы стабилизации высокотемпературной формы ZrO_2 ; рассмотрены диаграммы состояния некоторых систем диоксид циркония – стабилизирующий оксид; проанализировано влияние вида стабилизирующей добавки и режима стабилизации кубического ZrO_2 на технические свойства огнеупоров; дана оценка устойчивости кубических твердых растворов на основе ZrO_2 к длительному термическому воздействию, подчеркнута, что успешная эксплуатация циркониевых огнеупоров определяется устойчивостью кубического ZrO_2 в контакте с другими видами огнеупоров.

В первой главе приведены характеристики исходных материалов с описанием подготовки их к исследованию. В частности, в качестве исходных материалов использовали бадделитовый концентрат различных марок, плавненный периклаз с содержанием MgO не менее 97 %, оксид магния, кремнезем и оксид алюминия марки "ч", корунд, оксид европия по ГОСТ 48 – 199 – 81, оксид неодима, оксид иттрия марки Ит-3, шлакообразующая смесь КП ОАО "Северсталь".

Во второй главе рассмотрены методы исследований, используемые для получения объективной информации о последовательности твердофазовых реакций в изучаемых системах, структуре и свойствах разрабатываемых материалов, определении оптимальных технологических параметров изготовления изделий для эксплуатации в металлургии.

В третьей главе приведены экспериментальные данные о твердофазовом взаимодействии при высоких температурах MgO , Al_2O_3 , SiO_2 - компонентов периклазовых, корундовых, аллюмосиликатных и кремнеземистых огнеупоров с материалами на основе ZrO_2 .

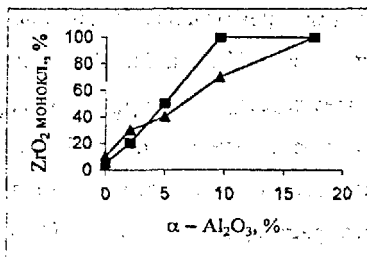
Кубический ZrO_2 стабилизировали полностью или частично оксидами магния, европия, неодима и иттрия. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствовали о том, что оксид европия, как и Y_2O_3 и Nd_2O_3 , является весьма эффективным стабилизатором высокотемпературной формы ZrO_2 , уже при добавке 8 мол. % Eu_2O_3 в образцах после обжига при $1750^\circ C$ не обнаруживается моноклинная фаза. Материал в этом случае состоял из твердых растворов двух типов: кубического твердого раствора на основе ZrO_2 типа флюорита (CaF_2) и кубического твердого раствора на основе цирконата европия ($Eu_2Zr_2O_7$) типа пирохлора.

В присутствии даже небольшого – 2,1 мас. % - количества периклаза в смеси с частично стабилизированным циркониево-магниевым материалом при $1600^\circ C$ происходит полная стабилизация кубического твердого раствора ZrO_2 - MgO с кристаллической решеткой типа флюорита, тогда как воздействие Al_2O_3 и SiO_2 вызывает распад кубического ZrO_2 (рис. 1).

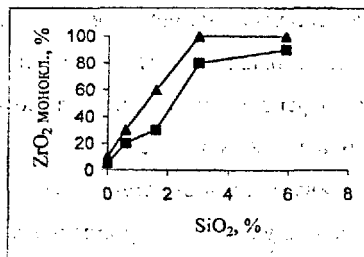
Менее плотная γ - форма оксида алюминия активнее реагирует с циркониево-магниевым кубическим твердым раствором, чем корунд, в результате чего кубический ZrO_2 , синтезированный при $1500^\circ C$, полностью распадается при содержании в шихте уже 5 % γ - Al_2O_3 .

Циркониево-европиевый кубический твердый раствор отличается устойчивостью к воздействию как MgO , так и Al_2O_3 при высоких температурах. В отличие от них, кремнезем заметно реагирует с циркониево-европиевыми материалами: степень дестабилизации кубического ZrO_2 в этом случае достигает 10 %. Судя по результатам микроскопических исследований, взаимодействие SiO_2 и Al_2O_3 с кубическим ZrO_2 происходит лишь на поверхности зерен последних.

Из числа исследованных материалов кубический ZrO_2 , стабилизированный полностью добавкой 12 мол. % Nd_2O_3 , обладает весьма высокой устойчивостью при $1600 - 1680^\circ C$ в присутствии как корунда, так и γ - Al_2O_3 : после воздействия таких температур не отмечено появление даже следов моноклинного ZrO_2 .



а



б

- - при температуре синтеза кубического твердого раствора 88 мол. % ZrO₂ + 12 мол. % MgO 1500°C;
- ▲ - при температуре синтеза кубического твердого раствора 88 мол. % ZrO₂ + 12 мол. % MgO 1750°C

Рисунок 1 - Содержание моноклинного ZrO₂ в образцах, обожженных при 1600°C, с различной концентрацией Al₂O₃ и SiO₂ в шихте

Корунд слабо реагирует с частично стабилизированным циркониево-неодимовым материалом: количество нестабилизированного диоксида циркония возрастает с 15 – 20 до 20 – 30 %. Напротив того, более активный γ - Al₂O₃ энергично реагирует с Nd₂O₃ кубической фазы, в результате чего в присутствии 5,8 мас. % глинозема содержание этой фазы при 1600°C резко – с 85 до 15 % - уменьшается, и эта фаза полностью исчезает при 1680°C.

В отличие от γ - Al₂O₃, а тем более α - Al₂O₃, кремнезем пассивен к взаимодействию с частично стабилизированным циркониево-неодимовым кубическим твердым раствором: хотя в присутствии SiO₂ количество моноклинной фазы и увеличивается в образцах в 1,5 – 2 раза, но не превышает 30 %. Следует отметить, что присутствие в исходном циркониево-неодимовом материале нестабилизированного ZrO₂ не изменяет умеренного (на поверхности зерен) взаимодействия кубического ZrO₂ с кремнеземом.

В работе детально изучено влияние присутствия периклаза, Al₂O₃ различной активности, SiO₂, материала муллитокорундового состава на изменение показателей технических свойств изделий из ZrO₂.

Установлено, что изменение главнейших технических свойств изделий из ZrO_2 , частично или полностью стабилизированного в высокотемпературной форме, определяется видом стабилизирующей добавки, составом контактирующего оксидного материала. Повышенной прочностью при сжатии обладает циркониево-магнийевый кубический твердый раствор с небольшим содержанием корунда. Наряду с кубическим ZrO_2 в составе материала в данном случае появляется до 20 % моноклинного диоксида циркония. Такие фазовые соотношения обеспечивают циркониевым изделиям повышенные показатели прочности и термостойкости (табл. 1)

Отмечается низкая спекаемость при 1600 – 1680°C циркониево-европиевого и циркониево-неодимового материалов даже при высокой степени дисперсности исходных порошков (удельная поверхность около 3000 cm^2/g). У циркониево-неодимового материала повышение температуры обжига вызывает более интенсивное уплотнение, чем у образцов композиций $ZrO_2 - Eu_2O_3$. Отчетливо прослеживается общая закономерность - присутствие корунда, периклаза или кремнезема в структуре обеспечивает изделиям при одной и той же низкой степени спекания повышенную прочность. Связано это с тем, что в присутствии этих оксидов не происходит коренного изменения фазовых соотношений в изделиях.

Следует отметить, что такое поведение циркониевых материалов в присутствии основных компонентов - периклазовых, корундовых, алюмосиликатных и кремнеземистых огнеупоров позволяет прогнозировать успешную их эксплуатацию в контакте с последними. Экспериментальные данные об устойчивости ZrO_2 , стабилизированного Eu_2O_3 , к резким колебаниям температуры, свидетельствуют о том, что образцы, содержащие периклаз, выдерживают не более 2 – 4 теплосмен до появления трещин, что связано с высокими значениями коэффициента термического расширения и кубического ZrO_2 ($10-12 \cdot 10^{-6} 1/^\circ C$); и периклаза (до $14 \cdot 10^{-6} 1/^\circ C$). Появление в изделиях после воздействия Al_2O_3 до 20 % моноклинного диоксида циркония обеспечивает им высокую термостойкость (> 10 теплосмен). По этой же

причине наблюдается повышение термостойкости образцов, состоящих из полностью стабилизированного ZrO_2 и кремнезема – и в этом случае происходит умеренная дестабилизация циркониево-свлопиевого твердого раствора.

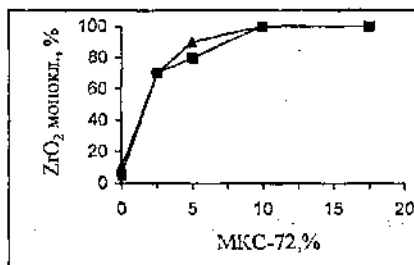
Таблица 1 - Свойства образцов из ZrO_2 , стабилизированного оксидом свлопия и оксидом неодима

Содержание в пикте, мас. %					Открытая пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Термостойкость, температур до появления трещин
ZrO_2 , стаб. 8 мол.% Eu_2O_3	$\alpha - Al_2O_3$	$\gamma - Al_2O_3$	MgO	SiO_2			
100	-	-	-	-	27,4	20	4
94,2	5,8	-	-	-	29,3	91	> 10
94,2	-	5,8	-	-	29,5	85	> 10
94,2	-	-	5,8	-	30,2	96	3
96,6	-	-	-	3,4	29,4	68	6

Образцы из циркониево-магниевого кубического твердого раствора под действием муллитокорундового материала (МКС – 72) при высоких температурах интенсивно изменяют свой фазовый состав (рис. 2) и подвергаются дополнительному спеканию (открытая пористость уже в присутствии 2,1 % МКС – 72 понижается с 22,8 – 25,1 до 9,1 – 16,6 %)

В четвертой главе приведены результаты исследования сущности и определения степени взаимодействия при высоких температурах циркониевых материалов различного химического и фазового состава со шлаками различной основности, их компонентами, а также сочетаниями шлакующих компонентов.

Из всех рассмотренных составов циркониевых материалов наибольшей устойчивостью к воздействию Fe_2O_3 в интервале 1200-1750°C обладает кубический ZrO_2 , стабилизированный 8 мол. % Y_2O_3 . В образцах не



- - при температуре синтеза кубического твердого раствора 88 мол. % ZrO_2 + 12 мол. % MgO 1500°C;
- ▲ - при температуре синтеза кубического твердого раствора 88 мол. % ZrO_2 + 12 мол. % MgO 1750°C

Рисунок 2 - Содержание моноклинного ZrO_2 в образцах, обожженных при 1600°C, с различной концентрацией МКС - 72 в шихте

образуется ферроиттриевый грапат – наиболее вероятное соединение в системе $Y_2O_3 - Fe_2O_3$, межплоскостные расстояния кристаллической решетки кубического ZrO_2 практически не изменяются.

К числу устойчивых к воздействию оксида железа при высоких температурах относится циркониево-кальциевый кубический твердый раствор, стабилизированный при 1750°C минимальным - 12 мол. % - количеством CaO . Оксид железа не вызывает разрушение циркониево-кальциевого кубического твердого раствора и при очень высокой температуре (1750°C), в образцах и в этом случае отсутствуют даже следы моноклинного ZrO_2 .

Экспериментальные исследования устойчивости частично стабилизированного ZrO_2 к воздействию Fe_2O_3 проводили на примере материалов, состоящих из смесей циркониево – иттриевого кубического твердого раствора и моноклинного ZrO_2 , циркониево-магниевого кубического твердого раствора и моноклинного ZrO_2 , а также из смеси кубического ZrO_2 , стабилизированного сочетанием $Y_2O_3 + MgO$, и моноклинного ZrO_2 .

Показано, что в присутствии Fe_2O_3 процесс стабилизации дополнительного количества $ZrO_2 - Y_2O_3$ в высокотемпературной форме

заметно интенсифицируется, если концентрация оксида железа в исходной шихте превышает 3 % (табл. 2). В образцах, содержащих Fe_2O_3 , происходит активное перераспределение иона - стабилизатора между кубическим и тетрагональным ZrO_2 , в результате чего содержание последней фазы уменьшается.

Таблица 2 - Содержание моноклинной фазы в образцах композиций ZrO_2 , стабилизированный 3,8 %(мол.) Y_2O_3 , - Fe_2O_3

Температура обжига образцов, °С	Содержание в шихте Fe_2O_3 , мас.%					
	-	1,6	3,1	4,5	6,0	7,4
1200	40-45	55	55-60	45-50	45	45
1400	40	40	35-40	30	30	30
1750	15	15	15	10	10	10

Данные, приведенные в табл. 3, свидетельствуют о том, что оксид железа при высоких температурах весьма активно способствует стабилизации дополнительного количества ZrO_2 в кубической модификации.

Таблица 3 - Фазовый состав образцов композиций частично стабилизированный $ZrO_2 - Fe_2O_3$, обожженных при 1500 - 1650 °С

Содержание в шихте, мас. %			Темп-ра обжига, °С	Содержание фаз, %	
ZrO_2 , стаб. 7,9 мол. % MgO	ZrO_2 , стаб. смесью 8,7 мол. % MgO + 1 мол. % Y_2O_3	Fe_2O_3		ZrO_2 мон.	ZrO_2 куб.
100	-	-	1500	30	70
			1650	20	80
87	-	13	1500	-	100
			1650	-	100
-	100	-	1500	15	85
			1650	5	95
-	87	13	1500	-	100
			1650	-	100

В отличие от Fe_2O_3 кремнезем и кислые шлаки (табл. 4) весьма энергично взаимодействуют при 1500 – 1650°С с частично стабилизированным ZrO_2 , в результате чего происходит полное разрушение кубической фазы.

Основные шлаки, напротив, при высоких температурах обеспечивают связывание дополнительного количества тетрагонального ZrO_2 в кубический твердый раствор за счет его взаимодействия с CaO шлака (табл. 5).

Таблица 4 – Химический состав шлаков

№ шлака	Содержание, %							
	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	MnO	K_2O	SO_3
1	39,2	41,7	4,7	2,5	0,5	10,6	0,3	0,3
2	25,1	62,7	3,0	1,6	0,3	6,8	0,2	0,2
3	58,0	15,0	27,0	-	-	-	-	-
4	10,0	69,0	21,0	-	-	-	-	-

В пятой главе на основании полученных экспериментальных данных детально проанализировано влияние Fe_2O_3 , SiO_2 , трех- и многокомпонентных металлургических шлаков на устойчивость ZrO_2 , частично стабилизированного 7,9 мол. % MgO и смесью 8,7 мол. % MgO + 1 мол. % Y_2O_3 , в условиях длительного – 100 часов – воздействия температуры 1200°С, т. е. наиболее опасной для кубического ZrO_2 . Данные, приведенные в табл. 5, иллюстрируют отмеченное выше: Fe_2O_3 в циркониевых материалах не интенсифицирует термическое старение кубической формы ZrO_2 , а скорее напротив – повышает устойчивость кубических твердых растворов $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ и $\text{ZrO}_2 - \text{MgO} - \text{Y}_2\text{O}_3$. Весьма высокой устойчивостью к старению отличается кубический ZrO_2 систем $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ и $\text{ZrO}_2 - \text{MgO} - \text{Y}_2\text{O}_3$ в присутствии металлургических шлаков с высокой основностью. При умеренной основности шлака (около 1) весьма эффективно применение комбинированной стабилизирующей добавки – 8,7 мол. % MgO + 1 мол. % Y_2O_3 (см. табл. 5): даже в присутствии 13 % шлака 1 в образцах после 100 часов отжига при 1200°С появилось только 10 % моноклинной фазы.

Таблица 5. – Изменение степени стабилизации кубического ZrO_2 в образцах систем $ZrO_2 - MgO$ и $ZrO_2 - MgO - Y_2O_3$, содержащих металлургические шлаки и их отдельные компоненты, при отжиге в течение 100 часов при $1200^\circ C$

№ смеси	Состав смеси, %		Содержание кубического ZrO_2 , %	
	ZrO_2	Реагент	до отжига	после отжига
1	100	-	80/95	70/75
2	87	13 Fe_2O_3	100/100	80/90
3	87	13 SiO_2	0/0	0/0
4	87	13 шлак 4	100/100	100/100
5	87	13 шлак 3	15/0	0/0
6	87	13 шлак 1	90/100	25/90
7	87	13 шлак 2	100/100	95/100

Числитель - ZrO_2 стабилизирован 7,9 мол. % MgO ;

знаменатель - ZrO_2 стабилизирован 8,7 мол. % MgO + 1 мол. % Y_2O_3

Экспериментально установлено, что в условиях длительного – до 100 часов – воздействия температуры $1200^\circ C$ в присутствии Fe_2O_3 , основных шлакующих реагентов не происходит коренное изменение показателей плотности и прочности изделий, что позволяет прогнозировать длительную успешную эксплуатацию дозирующих устройств МНЛЗ из материалов систем $ZrO_2 - MgO$, $ZrO_2 - MgO - Y_2O_3$.

В шестой главе приведены разработанные физико – химические и технологические параметры изготовления изделий (стаканов – дозаторов) для разлива стали из частично стабилизированного диоксида циркония, которые базируются на использовании предварительно стабилизированного в высокотемпературной форме ZrO_2 и нестабилизированного ZrO_2 .

К числу основных параметров относятся:

1. Приготовление смесей совместного помола. Составы смесей:

№ 1 - бадделит зернистый – 95,5 %, MgO - 4,5 %;

№ 2 - бадделит зернистый – 92,7 %, MgO – 5 %, Y_2O_3 – 3,3 %.

2. Приготовление массы. Увлажнение производится раствором 10 %-ного поливинилового спирта, влажность 6,5 – 7 %.

3. Прессование брикета при удельном давлении 50 МПа.
4. Сушка брикета до остаточной влажности не более 0,5 %.
5. Обжиг брикетов при двух температурах - 1500 и 1750°C.
6. Переработка брикета – дробление до кусков 20 – 40 мм, помол в шаровой мельнице до получения фракции 1- 0 мм.

7. Изготовление изделий.

Сырье:

- ZrO_2 , стабилизированный оксидом магния ($t_{обж}=1500^\circ C$) фр. 1 – 0 мм;
- ZrO_2 , стабилизированный оксидом магния ($t_{обж}=1750^\circ C$) фр. 1 – 0 мм;
- ZrO_2 , стабилизированный смесью оксида магния и оксида иттрия ($t_{обж}=1500^\circ C$) фр. 1 – 0 мм;
- ZrO_2 , стабилизированный смесью оксида магния и оксида иттрия ($t_{обж}=1750^\circ C$) фр. 1 – 0 мм;
- бадделит естественной зернистости, подвергнутый помолу в вибромельнице до получения порошка фр. 0,063 – 0 мм.

8. Приготовление шихт.

Приготовление шихт осуществляется в вибромельнице.

Шихта для изготовления изделий “общего” назначения (для разливки спокойной стали):

- ZrO_2 (стаб. MgO, $t_{обж}=1500^\circ C$) - 30 %,
- ZrO_2 (стаб. MgO, $t_{обж}=1750^\circ C$) - 30 %,
- бадделит вибромолотый - 40 %.

Шихта для изготовления изделий для разливки наиболее агрессивных марок стали (кипящей и марганцовистой):

- ZrO_2 (стаб. смесью MgO + Y_2O_3 , $t_{обж}=1500^\circ C$) - 30 %,
- ZrO_2 (стаб. смесью MgO + Y_2O_3 , $t_{обж}=1750^\circ C$) - 30 %,
- бадделит вибромолотый - 40 %.

9. Приготовление массы.

Приготовление массы осуществляется в Z-образном смесителе, увлажнение 5 %-ным раствором ПВС. Влажность массы 6,5 – 7 %, масса перед прессованием подвергается вылеживанию в течение не менее 7 суток.

10. Прессование изделий осуществляется при удельном давлении 100 МПа. Сформованные изделия сушат в естественных условиях в течение 3 – 4 суток.

11. Обжиг изделий осуществляется при 1750°C по разработанному режиму.

Разработанные технологические параметры, обеспечивающие получение плотных (с открытой пористостью 10 – 15 %) изделий, переданы для промышленного освоения ОАО “Боровичский комбинат огнеупоров”. На комбинате изготовлены партии изделий (стаканов – дозаторов) (табл. 6), испытания которых в ООО “Новоросметалл” обеспечили разливку не менее 7 плавок подряд стали марки 5 SP/PS. Результаты испытаний свидетельствовали о том, что предлагаемые стаканы - дозаторы по своим свойствам не уступают применяемым в настоящее время импортным огнеупорам из ZrO_2 .

Таблица 6 - Физико – химические показатели изделий

№ сост.	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Химический состав, %						
			ZrO ₂ + HfO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
1	11,2 – 12,9	5010 - 5030	94,6	3,95	0,35	0,63	0,11	0,09	-
2	13,3 – 15,8	4880 - 4980	92,1	4,08	0,27	0,61	0,11	0,09	2,74

ВЫВОДЫ

1. Получены экспериментальные данные о сущности и степени взаимодействия кубического и частично стабилизированного ZrO_2 с основными

компонентами периклазовых, корундовых, алюмосиликатных и кремнеземистых огнеупоров.

2. Установлено, что независимо от фазового и химического состава циркониевых огнеупоров их взаимодействие с периклазом заключается в частичном (до 7 – 8 мол. %) растворении MgO в ZrO_2 , в результате чего происходит либо увеличение доли кубической фазы в изделиях, либо синтезируется кубический ZrO_2 , стабилизированный смесью MgO и оксида р.з.э. или Y .

3. Циркониево-магниево-кубические твердые растворы подвержены при высоких температурах распаду в присутствии Al_2O_3 и SiO_2 . Из указанных оксидов только кремнезем заметно реагирует с циркониево-европейскими кубическими твердыми растворами: степень их дестабилизации достигает 10 %. Устойчивость циркониево-неодимовых материалов к воздействию Al_2O_3 определяется полиморфным состоянием оксида алюминия, степенью стабилизации кубического ZrO_2 , воздействующей температурой. В отличие от корунда $\gamma-Al_2O_3$ весьма активно реагирует с циркониево-неодимовыми материалами, значительно интенсивнее происходит распад кубической фазы ZrO_2 в присутствии Al_2O_3 , если она стабилизирована оксидом неодима частично. Циркониево-неодимовые кубические твердые растворы уступают циркониево-европейским по устойчивости к воздействию SiO_2 при высоких температурах.

4. Установлено, что изменение главных технических свойств изделий из ZrO_2 , частично или полностью стабилизированного в высокотемпературной форме, определяется видом стабилизирующего оксида, составом контактирующего оксидного материала.

Эксплуатация изделий из циркониево-магниево-кубических твердых растворов может длительно осуществляться при контактировании с периклазовыми огнеупорами, более ограниченный срок успешного сосуществования у огнеупоров системы $ZrO_2 - MgO$ с корундовыми, алюмосиликатными и кремнеземистыми материалами.

В отличие от циркониево-магниевого материалов циркониево-неодимовые и циркониево-европиевые обладают низкой скоростью старения при высоких температурах, в присутствии основных компонентов корундовых и кремнеземистых огнеупоров.

5. Определено влияние воздействия при высоких температурах металлургических шлаков различной основности, отдельных их компонентов на изменение показателей технических свойств изделий из частично стабилизированного ZrO_2 . Установлено, что реакции между компонентами шлака и огнеупора с образованием соединений, как правило, тормозят дополнительное уплотнение изделий. Если это взаимодействие сопровождается образованием твердых растворов, следует ожидать активного дополнительного спекания материалов.

6. Получены данные о достаточно высокой устойчивости к старению при длительном – в течение до 100 часов – воздействии температуры $1200^{\circ}C$ (наиболее опасной) кубических твердых растворов $ZrO_2 - MgO$ в присутствии Fe_2O_3 , шлаков с высокой основностью (содержащих до 68 % CaO). Термическое старение циркониево-магниевого материалов также резко тормозится при частичной замене в составе кубического ZrO_2 иона магния на ион иттрия.

7. Разработаны физико-химические и технологические параметры изготовления плотных изделий из диоксида циркония повышенной термостойкости и прочности, пригодных для эксплуатации в металлургии – при разливке стали.

Технология производства стаканов – дозаторов из ZrO_2 , частично стабилизированного в кубической форме MgO и смесью $MgO + Y_2O_3$, освоена ОАО “Боровичский комбинат огнеупоров”. Изделия обоих составов с открытой пористостью 10 – 15 % успешно выдерживают разливку не менее 7 шлаков подряд стали марки 5 SP/PS на ООО “Новоросметалл”, и тем самым не уступают импортным циркониевым огнеупорам.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Изменение фазового состава и свойств изделий системы $ZrO_2 - MgO$ в присутствии некоторых оксидных материалов / Иванова И.В., Страхов В.И.: Ред. Ж. Прикл. Химии РАН. - СПб., 2004. - 11 с., табл. 2, рис. 2: Библиогр. 7 назв. - Деп. в ВИНТИ № 1893 - В2004 30.11.2004.
2. Страхов В.И., Иванова И.В. Изменение свойств изделий из ZrO_2 в присутствии MgO , Al_2O_3 , SiO_2 // IX Всероссийская конференция по проблемам науки и высшей школы «Фундаментальные исследования в технических университетах»: тез. докл. - СПб.: Изд. СПбГПУ, - 2005.- С. 314.
3. Иванова И.В., Страхов В.И. Об устойчивости циркониево-магниевого твердых растворов к воздействию некоторых оксидов. // Социально-экономические концепции вузовской науки региона / Сб. научных трудов, VIII Вишняковские чтения. Под ред. В.Н. Скворцова. - Бокситогорск. - 2005. - С. 194-201.
4. Иванова И.В., Страхов В.И. О взаимодействии кубического ZrO_2 с оксидами магния, алюминия, кремния // Новые огнеупоры. - 2005. - № 9. - С. 40-44.
5. Страхов В.И. и др. Фазовые преобразования в композициях стабилизированный $ZrO_2 - Fe_2O_3$ / В.И. Страхов, И.В. Иванова, А.И. Арсирий, К.Р. Велкова, В.П. Мигаль, С.И. Гершкович // Огнеупоры и техническая керамика. - 2006. - № 1. - С. 2-8.

10.11.06 г. Зак.186-80 РТП ИК «Синтез» Московский пр., 26

