

*Канд. техн. наук В. В. Мартыненко,  
д-р техн. наук В. В. Примаченко, канд. техн. наук И. Г. Шулик,  
канд. техн. наук Т. Г. Гальченко, Т. Г. Тишина,  
канд. техн. наук В. В. Варганов  
(АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного», г. Харьков, Украина)*

## **Исследование зависимости свойств образцов из диоксида циркония, стабилизированного СаО, на фосфатной связке от содержания $P_2O_5$ и температуры термообработки**

### **Введение**

Для футеровки зоны горения высокотемпературных промышленных агрегатов, в т. ч. реакторов производства технического углерода, реакторов пиролиза нефтепродуктов, в АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» разработана набивная масса из диоксида циркония, стабилизированного СаО или  $Y_2O_3$ , на фосфатной связке [1—7]. Эти набивные массы успешно служат в указанных тепловых агрегатах, обеспечивая температуру службы до 2350 и 2450 °С соответственно. Футеровку зоны горения этих промышленных агрегатов выполняют из необожженных изделий на фосфатной связке, изготавливаемых непосредственно у потребителя из поставляемой АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» сухой диоксидциркониевой смеси. Фосфатную связку (ортофосфорную кислоту) вводят в сухую смесь у потребителя. Изделия формуют способом трамбования с последующей их термообработкой при температуре 200 или 400 °С, что определяется оборудованием, имеющимся на промышленных предприятиях-потребителях диоксидциркониевой сухой смеси.

На практике промышленные реакторы производства технического углерода после завершения футеровочных работ выводят на рабочий режим с обязательной выдержкой в диапазоне температур 1200—1300 °С в течение ~1—2 суток. Как известно [8—10], указанные температуры являются критическими для диоксида циркония, т. к. именно в диапазоне температур 1000—1200 °С происходят полиморфные превращения  $ZrO_2$ , сопровождающиеся изменением объема огнеупора. Эти процессы фазовых переходов  $ZrO_2$  приводят к разрыхлению структуры огнеупора, последующему его разрушению и в конечном итоге —

к сокращению срока его службы и продолжительности эксплуатации высокотемпературного промышленного агрегата.

Исходя из вышеизложенного, с целью дальнейшего совершенствования технологии изготовления массы из  $ZrO_2$ , стабилизированного  $CaO$ , и изделий из нее на фосфатной связке, в институте выполнены дополнительные исследования влияния содержания  $P_2O_5$  и температуры термообработки на основные показатели свойств образцов из указанной массы.

В настоящей статье изложены результаты этих исследований.

## Экспериментальная часть

При проведении исследований использовали следующие исходные материалы: бадделеитовый порошок марки ПБ-0 по ТУ 1762-003-00186759-2000 с изм. № 1—7 производства АО «Ковдорский ГОК» (РФ) и плавленный диоксид циркония, стабилизированный  $CaO$ , изготовленный в АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного». В качестве технологической связки использовали экстракционную ортофосфорную кислоту (80 %-ную) по ТУ-6-05766356-037-98.

Химический состав исходных материалов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исходных материалов

Наименование материала	Массовая доля, %							
	$ZrO_2 + HfO_2$	CaO	MgO	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$TiO_2$	$\Delta m_{прк}$
Бадделеитовый порошок марки ПБ-0	98,90	0,075	0,031	0,063	0,292	0,005	0,0051	0,156
Плавленный $ZrO_2$ , стабилизированный $CaO$	93,44	5,85	0,12	0,09	0,11	0,30	0,09	Нет

Плавленный стабилизированный диоксид циркония использовали как в крупнозернистой, так и в тонкомолотой составляющей частях массы. Для получения тонкомолотой составляющей плавленный стабилизированный диоксид циркония фракции менее 0,5 мм и исходный бадделеитовый порошок (моноклинный  $ZrO_2$ ) измельчали отдельно в вибромельнице до достижения размера частиц соответственно  $\sim 4-100$  мкм и  $\sim 4-30$  мкм.

При проведении лабораторно-технологических исследований за базовый был принят состав разработанной институтом вышеупомянутой набивной массы из диоксида циркония, стабилизированного  $CaO$ .

Формовочные массы для проведения исследований готовили путем смешения крупнозернистой части из плавленого стабилизированного  $ZrO_2$  с тонкомолотой составляющей, слагающей плавленым стабилизированным  $ZrO_2$  и моноклинным  $ZrO_2$  (содержание моноклинного  $ZrO_2$  в образцах составляет 30 %), и последующего их увлажнения водным раствором ортофосфорной кислоты, который вводили в количестве, обеспечивающем содержание  $P_2O_5$  в массах 0,8; 1,4; 2,0 и 2,6 % (составы 1, 2, 3 и 4 — базовый состав) соответственно. Фактическая влажность этих масс составляла 4,5 %. Формование образцов в виде цилиндра диаметром и высотой 36 мм осуществляли на гидравлическом прессе при удельном давлении прессования 100 Н/мм<sup>2</sup>, после чего образцы сушили при температуре 110 °С в течение 2 ч, затем термообработывали при температурах 200, 400, 1000, 1200, 1400, 1580, 1750 и 2000 °С. Термообработку образцов при 200, 400, 1000, 1200 и 1400 °С проводили в лабораторной муфельной печи с выдержкой при конечной температуре в течение 2 ч. Температура 200 и 400 °С выбрана, исходя из реальной температуры термообработки необожженных диоксидциркониевых изделий на промышленных предприятиях. Обжиг образцов при температуре 1580 °С проводили в газопламенной печи периодического действия опытного производства института, при 1750 °С — в лабораторной криптоловой печи с выдержкой при конечной температуре в течение 2 ч, при 2000 °С — в печи Таммана с выдержкой при этой температуре в течение 1 ч.

На образцах, термообработанных при температурах 200, 400, 1000, 1200, 1400 °С, определяли изменение линейных размеров, открытую пористость, предел прочности при сжатии, а после высокотемпературного обжига образцов при 1580, 1750 и 2000 °С наряду с вышеперечисленными свойствами определяли также содержание  $P_2O_5$  в них.

Влажность формовочной массы определяли по ГОСТ 28584—90, изменение линейных размеров образцов после термообработки и высокотемпературного обжига — путем замера образцов до и после их термообработки, открытую пористость образцов — по ГОСТ 2409—95 (ИСО 5017-88), предел прочности при сжатии — по ГОСТ 4071.1—94 (ИСО 10059-1-92), содержание  $P_2O_5$  — по ГОСТ 13997.12—84 и ГОСТ 2642.10—86.

Петрографические исследования структуры образцов проводили под микроскопом NU-2E на полированных аншлифах в отраженном свете.

Фазовый состав образцов определяли как петрографическим методом, так и рентгенографическим на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 в излучении  $\text{CuK}_\alpha$ -анода с никелевым фильтром.

## Результаты и их обсуждение

Зависимость изменения открытой пористости и предела прочности при сжатии образцов от содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  и температуры термообработки приведена на рис. 1, 2. Изменение линейных размеров образцов от содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  и от температуры термообработки приведено в табл. 2, в которой также приведено содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в необожженных образцах и после высокотемпературного обжига при 1580, 1750 и 2000 °С.

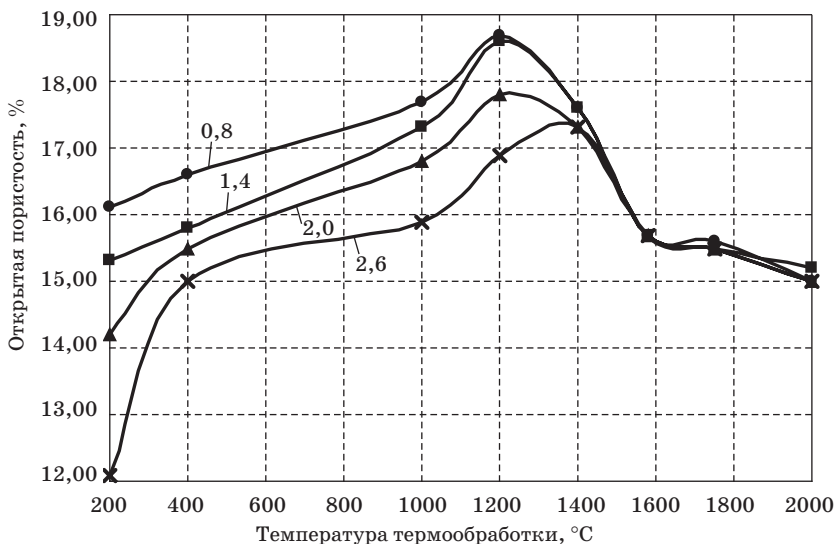


Рис. 1. Зависимость открытой пористости образцов из диоксида циркония, стабилизированного СаО, на фосфатной связке от содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  и температуры термообработки: цифры на кривых (0,8; 1,4; 2,0 и 2,6) — содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в мас. % в образцах составов 1, 2, 3 и 4 соответственно

Полученные экспериментальные данные, приведенные на рис. 1, показывают, что с увеличением содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  от 0,8 до 2,6 % открытая пористость образцов, термообработанных при 200 °С, уменьшается от 16,1 до 12,1 %. Предел прочности при сжатии образцов (рис. 2) закономерно увеличивается от 27 до 71 Н/мм<sup>2</sup>.

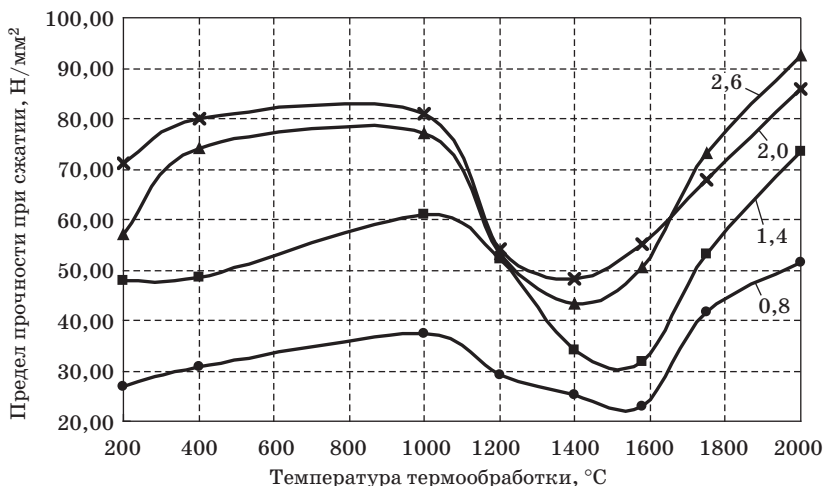


Рис. 2. Залежність межі міцності при стисненні образців з діоксида цирконія, стабілізованого СаО, на фосфатній зв'язці від вмісту  $P_2O_5$  та температури термообробки: цифри на кривих (0,8; 1,4; 2,0 і 2,6) — вміст  $P_2O_5$  в мас. % в образцях складів 1, 2, 3 і 4 відповідно

Таблиця 2

Залежність зміни лінійних розмірів образців від вмісту  $P_2O_5$  та температури їх термообробки, а також вмісту  $P_2O_5$  в необожжених образцях з  $ZrO_2$ , стабілізованого СаО, і після їх обжига

Найменування своєв	Номер складу	Необож. образці	Температура термообробки, °C							
			200	400	1000	1200	1400	1580	1750	2000
Зміна лінійних розмірів, $\frac{\Delta l}{l}, \% ^*$	1	—	0	0	0	+0,4	+0,2	-0,6	-0,6	-1,3
	2	—	0	0	0	+0,5	+0,4	-0,6	-0,6	-1,3
	3	—	0	0	0	+0,5	+0,4	-0,5	-0,5	-1,1
	4	—	0	0	0	+0,6	+0,8	-0,3	-0,3	-0,9
Вміст $P_2O_5, \%$	1	0,8	Не визначали					0,81	0,69	0,57
	2	1,4	Не визначали					1,40	1,24	1,10
	3	2,0	Не визначали					2,04	1,75	1,62
	4	2,6	Не визначали					2,57	2,37	2,25

\* (+) — ріст, (-) — усадка образців.

При підвищенні температури термообробки до 400 °C і з ростом вмісту  $P_2O_5$  від 0,8 до 2,6 % у всіх образців відзначається збільшення на  $\sim 0,5$ — $2,98$  % відкритої пористості. У образців формується достатньо міцна структура, о ч

свидетельствуют их значения предела прочности при сжатии, возрастающие от 30,7 до 80,0 Н/мм<sup>2</sup> по мере повышения содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Дальнейшее повышение температуры термообработки до 1000 °С по мере увеличения содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в образцах приводит к дальнейшему росту на 2,6—4,8 % открытой пористости образцов, но изменения линейных размеров образцов еще не происходит. Прочность образцов составов 1 и 2 незначительно увеличивается, а составов 3 и 4 практически не изменяется.

Повышение температуры термообработки от 1000 до 1200 °С приводит к увеличению открытой пористости (на ~ 1,0 %) образцов каждого состава и уменьшению их прочности от 37,4—81,0 до 29,3—54,0 Н/мм<sup>2</sup>. Это объясняется тем, что при 1000 °С начинается, как известно [8—10], процесс дестабилизации кубического ZrO<sub>2</sub>, наиболее интенсивно он протекает при 1200 °С и приводит к некоторому разрыхлению структуры вследствие роста образцов, составляющего от +0,4 до +0,6 % (в зависимости от содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Дальнейшее повышение температуры термообработки до 1400 °С приводит к некоторому снижению открытой пористости образцов составов 1—3 за счет прекращения их разрыхления (рост образцов уменьшается от 0,4—0,5 до 0,2—0,4 %). Открытая пористость всех образцов, обожженных при 1400 °С, является практически одинаковой. Исключение составляют образцы, содержащие максимальное количество P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (2,6 %), открытая пористость которых незначительно увеличивается от 16,9 (после термообработки при 1200 °С) до 17,3 % за счет продолжающегося их разрыхления (рост образцов увеличивается от 0,6 до 0,8 %). Вместе с тем, для всех образцов характерно падение прочности, значения которой на ~ 10 % (отн.) ниже аналогичного показателя образцов, термообработанных при температуре 1200 °С, что обусловлено все еще продолжающимся процессом дестабилизации кубического ZrO<sub>2</sub>.

После термообработки образцов при температуре 1580 °С вследствие спекания с усадкой образцов от -0,6 до -0,3 % (в зависимости от содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) их открытая пористость снижается на ~ 2 % и все образцы характеризуются, как и при температуре обжига 1400 °С, равными ее значениями. Прочность образцов составов 1 и 2 находится практически на том же уровне, что и при 1400 °С, а образцов составов 3 и 4 увеличивается по сравнению с этим показателем образцов, обожженных при температуре 1400 °С.

Дальнейшее повышение температуры термообработки до 1750 °С не приводит к изменению усадки и открытой пористости образцов по сравнению с этими показателями образцов после обжига при 1580 °С, прочность же образцов увеличивается, причем возрастают также значения предела прочности при сжатии (рис. 2) всех образцов по мере увеличения  $P_2O_5$  от 0,8 до 2,6 %.

При повышении температуры термообработки до 2000 °С резко увеличивается усадка образцов (более чем в 2 раза для образцов с содержанием  $P_2O_5$  0,8; 1,4 и 2,0 % и в 3 раза — для образцов, содержащих 2,6 %  $P_2O_5$ ), что связано со спеканием образцов и протеканием в них процесса повторной стабилизации  $ZrO_2$ . Открытая пористость образцов снижается, хотя и незначительно, а их прочность увеличивается. Прочность образцов, содержащих 2,0 %  $P_2O_5$ , до температуры обжига ~ 1700—1750 °С ниже аналогичного показателя образцов, содержащих 2,6 %  $P_2O_5$ . Однако, начиная с указанного температурного интервала (1700—1750 °С), значения прочности образцов, содержащих 2,0 %  $P_2O_5$ , несколько превышают значения прочности образцов, содержащих 2,6 %  $P_2O_5$ , и поэтому, а также учитывая, что открытая пористость образцов этих двух составов является, как показано выше, начиная с температуры обжига 1400 °С, одинаковой, содержание  $P_2O_5$  2,0 % следует считать оптимальным.

Зависимость фазового состава и структуры образцов из диоксида циркония, стабилизированного СаО, на фосфатной связке от температуры термообработки и содержания  $P_2O_5$  приведена в табл. 3.

Проведенными петрографическими исследованиями микроструктуры образцов, содержащих оптимальное количество связки 2,0 % по  $P_2O_5$  (состав 3), после термообработки при 200 и 400 °С установлено, что их микроструктура подобна и представлена обломками зерен заполнителя, состоящими из кубического  $ZrO_2$ , и тонкодисперсной связкой. Тонкодисперсная связка состоит преимущественно из мелких зерен моноклинного  $ZrO_2$  размером ~ 4—30 мкм и угловатых зерен размером ~ 4—100 мкм кубического  $ZrO_2$ . В тонкодисперсной связке частицы сцементированы тончайшими пленками, по-видимому, продуктов распада  $H_3PO_4$ . Отличие структуры образцов, термообработанных при 400 °С, заключается в отсутствии гидратных форм фосфатов и образовании дегидратированных фосфатов, которые формируют на частицах тонкодисперсной связки образцов тончайшие бесцветные пленки, выполняющие роль связки и упрочняющие образцы [11, 12]. Фазовый состав<sup>1</sup> этих образцов одинаковый

<sup>1</sup> Приведены средние значения.

Таблиця 3

Влияние температуры термообработки на фазовый состав и структуру образцов из диоксида циркония, стабилизированного СаО, содержащих оптимальное количество 2,0 %  $P_2O_5$  (состав 3)

Температура обжига, °С	Содержание фосфорной кислоты по $P_2O_5$ в шихте, %	Фазовый состав, %*				Структура		
		ZrO <sub>2</sub> кубическая фаза	ZrO <sub>2</sub> моноклиническая фаза	Показатель светопропускания, (N) стеклофазы	Стеклофаза, %	Размер зерен моноклинической фазы ZrO <sub>2</sub> , мкм	Ширина каемок моноклинической фазы ZrO <sub>2</sub> , мкм**	
200	2,0	$\sim \frac{69-70}{70}$	$\sim \frac{30-31}{30}$	—	Следы	—	—	
400	Не опр.	$\sim \frac{69-70}{70}$	$\sim \frac{30-31}{30}$	—	Следы	—	—	
1000	Не опр.	$\sim \frac{67-68}{67}$	$\sim \frac{32-33}{33}$	1,540 ± 0,01	Следы	< 4—10	—	
1200	Не опр.	$\sim \frac{40-46}{45}$	$\sim \frac{53-57}{55}$	1,545 ± 0,01	~ 1—3	< 4—10	< 15—50 80	
1400	Не опр.	$\sim \frac{32-37}{38}$	$\sim \frac{59-65}{62}$	1,560 ± 0,01	~ 3—4	~ 8—12	~ 30—80 250	
1580	2,04	$\sim \frac{28-33}{34}$	$\sim \frac{63-69}{66}$	1,595 ± 0,01	~ 3—4	~ 8—15	~ 50—100 230	
1750	1,75	$\sim \frac{25-31}{30}$	$\sim \frac{68-72}{70}$	1,550 ± 0,03	~ 1—3	~ 10—25	~ 80—120 250	
2000	1,62	$\sim \frac{60-65}{60}$	$\sim \frac{35-40}{40}$	—	—	~ 15—50	~ 50—120 200	

\* Фазовый состав определяли петрографическим (в числителе) и рентгенофазовым (в знаменателе) методами.

\*\* Ширина каемок моноклинической фазы ZrO<sub>2</sub>; в числителе — среднее значение; в знаменателе — максимальное.



и слагается из кубического ( $\sim 70\%$ ) и моноклинного ( $\sim 30\%$ )  $ZrO_2$ .

Микроструктура этих образцов после термообработки при  $1000^\circ C$  подобна структуре образцов, термообработанных при температуре  $400^\circ C$ . Отличие заключается в незначительном увеличении (на  $\sim 2\text{--}3\%$ ) количества моноклинного диоксида циркония, образующегося вследствие начала процесса дестабилизации кубического твердого раствора  $ZrO_2$ . Между кристаллами моноклинного  $ZrO_2$  в незначительном количестве ( $< 1\%$ ) наблюдаются пленочки, содержащие изотропные выделения с  $N_{cp} \sim 1,540 \pm 0,01$  размером  $< 4$  мкм, что соответствует стеклофазе состава  $CaO \cdot P_2O_5$ . Фазовый состав этих образцов слагается  $\sim 67\%$  кубического и  $\sim 33\%$  моноклинного  $ZrO_2$ .

В микроструктуре образца после термообработки при температуре  $1200^\circ C$ , вследствие активизации протекающих процессов дестабилизации, количество кубического  $ZrO_2$  значительно уменьшается (на  $\sim 22\%$ ) и увеличивается (на  $\sim 22\%$ ) количество моноклинного  $ZrO_2$ . Вокруг отдельных зерен заполнителя (кубического  $ZrO_2$ ) наблюдаются каемки шириной  $\sim 15\text{--}50$  мкм (max —  $\sim 80$  мкм), состоящие из округлых мелких зерен «вторичного» моноклинного  $ZrO_2$ , выделившегося в результате распада кубического твердого раствора  $ZrO_2$ , и таких же, как и при  $1000^\circ C$ , пленочек и образований неправильной формы изотропных с  $N_{cp} \sim 1,540 \pm 0,01$ , размером также менее  $\sim 4$  мкм. В этих образованиях имеются очень мелкие («точечные») включения, по всей видимости, моноклинного  $ZrO_2$ . Фазовый состав этих образцов представлен  $\sim 45\%$  кубического  $ZrO_2$  и  $55\%$  моноклинного  $ZrO_2$ .

После термообработки образцов при температуре  $1400^\circ C$ , вследствие продолжения процесса дестабилизации с уменьшением на  $\sim 7\%$  содержания кубического  $ZrO_2$  и увеличением на  $\sim 7\%$  моноклинного  $ZrO_2$ , в тонкодисперсной связке на зернах кубического  $ZrO_2$  продолжается образование каемок, состоящих из округлых мелких зерен «вторичного» моноклинного  $ZrO_2$ . Ширина этих каемок увеличивается до  $\sim 30\text{--}80$  мкм (при максимальной —  $\sim 250$  мкм) по сравнению с шириной каемок в микроструктуре образцов, термообработанных при  $1200^\circ C$ , которая составляет  $\sim 15\text{--}50$  мкм (при максимальной —  $\sim 80$  мкм). Увеличивается также размер зерен моноклинного  $ZrO_2$  до  $\sim 8\text{--}12$  мкм против  $\sim < 4\text{--}10$  мкм в микроструктуре образцов, термообработанных при  $1200^\circ C$ . Незначительно возрастает показатель светопреломления стеклофазы  $N_{cp} \sim 1,560 \pm 0,01$

и ее количество с  $\sim 1-3$  до  $\sim 3-4$  %. Несмотря на продолжение процесса дестабилизации, в образцах начинается процесс керамического спекания — связка становится более плотной. Фазовый состав этих образцов складывается  $\sim 38\%$  кубического  $ZrO_2$  и  $\sim 62\%$  моноклинного  $ZrO_2$ .

После обжига образцов при температуре  $1580^\circ C$  в микроструктуре этих образцов, вследствие распада кубического твердого раствора  $ZrO_2$ , содержание которого уменьшается от  $62$  до  $\sim 34\%$ , более мелкие ( $< 100$  мкм) зерна кубического  $ZrO_2$  почти полностью состоят из моноклинного  $ZrO_2$  (содержание которого возрастает до  $\sim 66\%$ ). В крупнозернистой составляющей также практически на всех зернах заполнителя из кубического  $ZrO_2$  наблюдаются мелкопористые каемки из моноклинного  $ZrO_2$ . Ширина этих каемок увеличивается от  $\sim 30-80$  мкм (максимальная  $\sim 250$  мкм) до  $\sim 50-100$  мкм (максимальная  $\sim 230$  мкм), незначительно увеличивается также размер частиц моноклинного  $ZrO_2$ , составляющий  $\sim 8-15$  мкм против  $\sim 8-12$  мкм в микроструктуре образцов, термообработанных при  $1400^\circ C$ . Тонкодисперсная связка состоит преимущественно из мелких зерен моноклинного  $ZrO_2$  размером  $\sim 8-15$  мкм. Вместе с тем, в образцах, вследствие керамического спекания, отмечается улучшение всех основных показателей свойств образцов, несмотря на продолжение процесса дестабилизации кубического  $ZrO_2$ . Фазовый состав этих образцов представлен  $\sim 34\%$  кубического  $ZrO_2$  и  $\sim 66\%$  моноклинного  $ZrO_2$ .

После обжига образцов при  $1750^\circ C$  процесс дестабилизации кубического твердого раствора  $ZrO_2$  продолжается и его содержание уменьшается до  $\sim 30\%$ , а моноклинного  $ZrO_2$  увеличивается до  $70\%$ . Ширина образующихся каемок моноклинного  $ZrO_2$  увеличивается от  $\sim 50-100$  мкм (максимальная  $\sim 230$  мкм) до  $\sim 80-120$  мкм (максимальная  $\sim 250$  мкм). Вместе с тем, происходит спекание образцов, о чем свидетельствуют изменения, происходящие в микроструктуре, заключающиеся в увеличении размеров зерен моноклинного  $ZrO_2$  в тонкодисперсной связке от  $\sim 8-15$  до  $\sim 10-25$  мкм. Показатель светопреломления стеклофазы и ее количество несколько уменьшается от  $\sim 3-4$  до  $\sim 1-3\%$ .

После обжига при  $2000^\circ C$  в образцах происходит процесс повторной стабилизации  $ZrO_2$  и содержание кубического  $ZrO_2$  увеличивается с  $30$  до  $60\%$ , а моноклинного уменьшается с  $70$  до  $40\%$ , однако, процесс повторной стабилизации еще не завершен. Об этом свидетельствует содержание моноклинной фазы  $ZrO_2$ , которой на  $\sim 10\%$  больше, чем в исходных (до обжига)

образцах. Вокруг части зерен заполнителя отмечаются микропористые каемки из моноклинного  $ZrO_2$  (рис. 3), ширина которых уменьшается от  $\sim 80$ — $120$  мкм (максимальная  $\sim 250$  мкм) в микроструктуре образцов, термообработанных при  $1750^\circ C$ , до  $\sim 50$ — $120$  мкм (максимальная  $\sim 200$  мкм). Микроструктура образца более плотная по сравнению с таковой образцов, обожженных при  $1750^\circ C$ . Контакт зерен заполнителя с тонкодисперсной связкой более плотный, и связка лучше спечена. Наблюдается увеличение размера зерен моноклинного  $ZrO_2$  от  $\sim 10$ — $25$  мкм (после обжига при  $1750^\circ C$ ) до  $\sim 15$ — $50$  мкм, стеклофаза отсутствует.

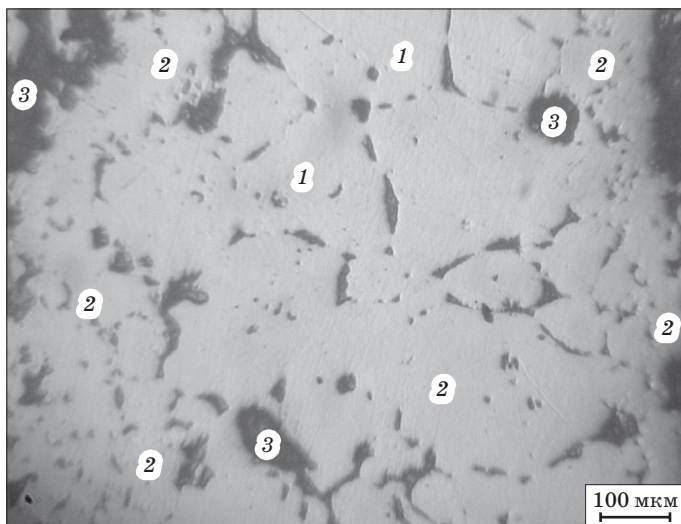


Рис. 3. Микроструктура образца из  $ZrO_2$ , стабилизированного  $CaO$ , на связке из ортофосфорной кислоты, содержащей оптимальное количество  $2,0\%$  по  $P_2O_5$ , после высокотемпературного обжига при  $2000^\circ C$ :

- 1 — заполнитель (зерна кубического  $ZrO_2$ );  
2 — «каемки» из моноклинного  $ZrO_2$ ; 3 — поры

В результате выполненных исследований доработана технология изготовления массы из плавленного  $ZrO_2$ , стабилизированного  $CaO$ , и изделий из нее, производимых полусухим способом (трамбованием), для температуры службы до  $2350^\circ C$ . Эти изделия, изготовленные по доработанной технологии, характеризующиеся более высокими показателями свойств, обеспечат повышение их стойкости в службе и увеличение продолжительности эксплуатации высокотемпературных промышленных агрегатов.

## Заклучение

Исследована зависимость основных показателей свойств образцов из диоксида циркония, стабилизированного СаО, на фосфатной связке из ортофосфорной кислоты от содержания  $P_2O_5$  (0,8; 1,4; 2,0; 2,6 %) и температуры их термообработки (200, 400, 1000, 1200, 1400, 1580, 1750, 2000 °С). Установлено оптимальное количество фосфатной связки (2,0 % по  $P_2O_5$ ), обеспечивающее некоторое повышение прочности огнеупоров из диоксида циркония, стабилизированного СаО, при температурах ~ 1750—2000 °С по сравнению с другими количествами  $P_2O_5$ .

В результате выполненных исследований доработана технология изготовления набивной массы из стабилизированного СаО диоксида циркония и изделий из нее на связке из ортофосфорной кислоты, предназначенных для температуры службы до 2350 °С. Изделия, изготовленные по доработанной технологии, обеспечат повышение их стойкости в службе и увеличение продолжительности эксплуатации высокотемпературных промышленных агрегатов.

### Библиографический список

1. Караулов А. Г. Набивные массы из двуокиси циркония на ортофосфорной кислоте. *Огнеупоры*. 1975. № 7. С. 40—46.
2. Караулов А. Г., Гребенюк А. А., Шарова В. М., Гулько Н. В. Исследования свойств набивных масс на основе электроплавленной и спеченной двуокиси циркония. *Огнеупоры*. 1977. № 7. С. 48—53.
3. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Karaulov A. G., Shulik I. G. Rammed mix from zirconium dioxide stabilized by yttrium. *Proc. UNITECR-2003 Congress. ECO Refractory for the Earth. Osaka, Japan, 19—22 Oct. 2003*. Osaka, 2003, pp. 221—224.
4. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Galchenko T. G. Ramming mix and products from zirconium oxide stabilized by yttrium oxide used for lining high temperature reactors. *Proc. 48th Int. Colloquium on Refractories. Eurogress Aachen, 28 and 29 Sept. 2005*. Aachen, 2005, pp. 134—137.
5. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Protsak E. B., Pryvalova N. G., Ivanovskiy V. I., Babich G. V. Investigation of  $Y_2O_3$ -stabilized Zirconia Ramming Mix after Service in Carbon Black Reactor. *Proc. UNITECR-2013 Congress, Victoria, Canada, 10—13 Sept. 2013*. Victoria, 2013, pp. 1116—1121.
6. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Galchenko T. G., Grineva N. I. Unshaped and Shaped Refractories for Carbon Black Production Reactors Lining. *Proc. 6th Int. Symp. on Refractories, Zhengzhou, China, Oct. 18—21 2012*. Zhengzhou, 2012, pp. 272—275.
7. Пат. 74643 Україна, МПК (2006) С 04 В 35/48. *Високовогнетривка маса / В. В. Примаченко, В. В. Мартиненко, І. Г. Шулик, Т. Г. Гальченко, С. В. Баранова; заявник та патентовласник ВАТ «УкрНДІВІМ. А. С. Бережного»*. № а 20031211107; заявл. 08.12.2003; опубл. 16.01.2004, Бюл. № 1.
8. Високоогнеупорные материалы из диоксида циркония / Д. С. Рутман и др. М.: Металлургия, 1985. 136 с.

9. Керамика из высокоогнеупорных окислов / под ред. Д. Н. Полубояринова, Р. Я. Попильского. М. : Metallurgija, 1977. 304 с.
10. Черепанов А. М., Тресвятский С. Г. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. М. : Metallurgija, 1984. 400 с.
11. Будников П. П., Хорошавин Л. Б. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках. М. : Metallurgija, 1971. 192 с.
12. Некрасов Б. В. Курс общей химии. М. : Госхимиздат, 1952. 971 с.

### References (transliterated):

1. Karaulov A. G. Nabivnye massy iz dvoukisi cirkonija na ortofosfornoj kislote [Ramming masses from zirconia on phosphoric acid]. *Ogneupory* [Refractories]. 1975, no. 7, pp. 40—46. (in Russian).
2. Karaulov A. G., Grebenjuk A. A., Sharova V. M., Gul'ko N. V. Issledovanija svojstv nabivnyh mass na osnove jelektroplavlenoj i spechennoj dvoukisi cirkonija [Investigation of the properties of ramming masses based on electrofused and sintered zirconia]. *Ogneupory* [Refractories]. 1977, no. 7, pp. 48—53. (in Russian).
3. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Karaulov A. G., Shulik I. G. Rammed mix from zirconium dioxide stabilized by yttrium. *Proc. UNITECR-2003 Congress. ECO Refractory for the Earth. Osaka, Japan, 19—22 Oct. 2003*. Osaka, 2003, pp. 221—224. (in English).
4. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Galchenko T. G. Ramming mix and products from zirconium oxide stabilized by yttrium oxide used for lining high temperature reactors. *Proc. 48th Int. Colloquium on Refractories. Eurogress Aachen, 28 and 29 Sept. 2005*. Aachen, 2005, pp. 134—137. (in English).
5. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Protsak E. B., Pryvalova N. G., Ivanovskiy V. I., Babich G. V. Investigation of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized Zirconia Ramming Mix after Service in Carbon Black Reactor. *Proc. UNITECR-2013 Congress, Victoria, Canada, 10—13 Sept. 2013*. Victoria, 2013, pp. 1116—1121. (in English).
6. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Galchenko T. G., Grineva N. I. Unshaped and Shaped Refractories for Carbon Black Production Reactors Lining. *Proc. 6th Int. Symp. on Refractories, Zhengzhou, China, 18—21 Oct. 2012*. Zhengzhou, 2012, pp. 272—275. (in English).
7. VAT "UkrNDIV im. A. S. Berezhnogo" [OJSC "The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy"]. *Vysokovohnetryvka masa* [High-refractory mass]. Inventors: Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Galchenko T. G., Baranova S. V. Appl: 2003-12-08, no. a20031211107; publ: 2004-01-16, Bull. no. 1. IPC 92006) C04 B 35/48. Patent Ukraine, no. 74643. (in Ukrainian).
8. Rutman D. S., Toropov Ju. S., Pliner S. Ju. et al. *Vysokoogneupornye materialy iz dioksida cirkonija* [High-refractory zirconia materials]. Moscow, Metallurgija Publ., 1985. 136 p. (in Russian).
9. Polubojarinov D. N., Popil'skij R. Ja, eds. *Keramika iz vysokoogneupornykh okislov* [High-refractory oxide ceramics]. Moscow, Metallurgija Publ., 1977. 304 p. (in Russian).
10. Cherepanov A. M., Tresvjatskij S. G. *Vysokoogneupornye materialy i izdelija iz okislov* [High-refractory materials and products from oxides]. Moscow, Metallurgija Publ., 1984. 400 p. (in Russian).
11. Budnikov P. P., Horoshavin L. B. *Ogneupornye betony na fosfatnykh svyazkah* [Refractory concretes on phosphate binders]. Moscow, Metallurgija Publ., 1971, 192 p. (in Russian).
12. Nekrasov B. V. *Kurs obshhej himii* [General chemistry course]. Moscow, Goshimizdat Publ., 1952. 971 p. (in Russian).

Рецензент канд. техн. наук Крахмаль Ю. А.