

*Д-р техн. наук В. В. Примаченко, канд. техн. наук И. Г. Шулик,
канд. техн. наук Т. Г. Гальченко, Е. Б. Процак, Л. В. Белик
(АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного», г. Харьков, Украина)*

Исследование влияния влажности и давления прессования на прессуемость массы из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, и свойства образцов из нее

Введение

В АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» разработана технология и производятся конкурентоспособные изделия из плавленного диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, которые успешно эксплуатируются в установках вращения монокристаллов Украины и Республики Беларусь, обеспечивая температуру службы до 2450 °С [1—3]. Производимые институтом огнеупорные изделия из плавленного диоксида циркония, стабилизированного ~ 10 % Y_2O_3 (марка ЦИС-1Т по ТУ У 23.2-00190503-405:2015), характеризуются следующими показателями свойств: содержание ZrO_2 87—91 мас. %, Y_2O_3 8—11 мас. %, Fe_2O_3 не более 0,3 мас. %; открытая пористость — не более 25 %, предел прочности при сжатии — не менее 30 Н/мм². Эти изделия отличаются высокой стабильностью свойств в области низких и высоких температур, а также относительно низкой теплопроводностью, мало изменяющейся с ростом температуры.

Известно, что наиболее значительным фактором устойчивости огнеупоров в процессе службы к воздействию агрессивных реагентов наряду с их химическим и физико-минералогическим составом является их структура [4—6]. Основной характеристикой структуры является пористость, которую регулируют технологическими приемами [6—9], главный из которых — формирование изделий, причем до максимально возможной кажущейся плотности (или минимальной пористости).

Исходя из вышеизложенного, с целью повышения конкурентоспособности производимых изделий из ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , на современном рынке, в институте проведены исследования, направленные на дальнейшее совершенствование технологии их изготовления, обеспечивающей получение изделий с более высокими показателями свойств, и в первую очередь,

с меньшей пористостью и более высокой прочностью по сравнению с производимыми в настоящее время. Для этого исследовали прессуемость массы из плавленого ZrO_2 , стабилизированного $\sim 10\%$ Y_2O_3 (ее оценивали по показателям кажущейся плотности свежеформованного и высушенного сырца), в зависимости от ее влажности и удельного давления прессования.

В настоящей статье изложены результаты исследований по установлению оптимальных значений влажности и давления прессования для конкретных огнеупоров из плавленого ZrO_2 , стабилизированного $\sim 10\%$ Y_2O_3 , с их конкретным компонентным, химическим и минералогическим, зерновым составами, предназначенных для службы в установках выращивания монокристаллов.

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); плавленый диоксид циркония, стабилизированный $\sim 10\%$ Y_2O_3 , изготовленный в АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного». В качестве временной технологической связки использовали водный раствор технического лигносульфоната марки А по ТУ У 2455-064-05711131-03.

Химический и фазовый состав исходных материалов, используемых при проведении данной работы, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический и фазовый состав используемых материалов

Наименование материалов	Массовая доля, %							Фазовый состав, %*	
	ZrO ₂ +HfO ₂	Y ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O+K ₂ O	CaO	SiO ₂	ZrO ₂	Y ₂ O ₃
Порошок бадделеитовый марки ПБ-0	98,80	—	0,045	0,005	0,03	0,075	0,215	$\sim 100\%$ ZrO ₂ моноклин. фаза	—
Плавленый диоксид циркония, стабилизированный Y ₂ O ₃	89,55	9,30	0,18	0,21	Не опр.	0,10	0,27	$\sim 100\%$ куб. тв. р-р Y ₂ O ₃ в ZrO ₂	—

* Определен петрографическим (Тишина Т. Г.) и рентгенографическим (к. т. н. Варганов В. В.) методами.

Плавленный стабилизированный диоксид циркония использовали как в крупнозернистой, так и в тонкомолотой составляющих формовочной массы. Для приготовления тонкомолотой составляющей плавленный стабилизированный диоксид циркония фракции < 0,5 мм и исходный бадделеитовый порошок с максимальным размером частиц ~ 300 мкм, преобладающим — ~ 50—300 мкм раздельно измельчали в вибромельнице до получения частиц плавленого стабилизированного ZrO_2 с преобладающим размером ~ 4—20 мкм (содержание зерен ≤ 10 мкм составляло ~ 60—65 % (об.), размером ~ 4—10 мкм — ~ 30—35 % (об.)), а бадделеитового порошка — до получения частиц с преобладающим размером ~ 10 мкм (содержание частиц ≤ 10 мкм составляло ~ 90—92 % (об.), размером ≤ 4 мкм — ~ 80—85 % (об.))¹.

Для проведения лабораторно-технологических исследований готовили формовочную массу идентичного состава той, из которой прессуют изделия марки ЦИС-1Т, но с различной влажностью. Для этого увлажненную водным раствором технического лигносульфоната крупнозернистую составляющую смешивали с ее тонкомолотой составляющей. Фактическая влажность формовочных масс составила 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 %.

Исследование прессуемости массы и основных показателей свойств образцов из нее в зависимости от влажности и давления прессования проводили на образцах в виде цилиндра диаметром и высотой 36 мм, изготовленных методом полусухого прессования при удельном давлении 50, 75 и 100 Н/мм². Прессуемость массы оценивали, как отмечено выше, по значениям кажущейся плотности свежеформованных и высушенных образцов.

При всех опробованных давлениях прессования (50, 75, 100 Н/мм²) образцы из массы с влажностью 2,5 % имели нечеткие грани; массы с влажностью 3,0 и 3,5 % хорошо прессовались, и образцы имели четкие грани; из образцов из массы с влажностью 4,0 % начинала выдавливаться вода, и они несильно прилипали к пуансону; из массы с влажностью 4,5 % воды выдавливалось больше (особенно при давлении прессования 100 Н/мм²), и образцы сильно прилипали к пуансону. Кажущуюся плотность образцов как свежеформованных, так и высушенных при 110 °С в течение 2 ч, определяли расчетным путем. Высушенные образцы обжигали в газопламенной печи периодического действия при температуре 1580 °С и шестичасовой выдержке при этой температуре.

Влажность формовочных масс определяли по ГОСТ 28584—90, открытую пористость и кажущуюся плотность обожженных

¹ Определено петрографическим методом.

образцов — по ГОСТ 2409—95 (ISO 5017-88), предел прочности при сжатии — по ГОСТ 4071.1—94 (ISO 10059-1-92).

Результаты и их обсуждение

Зависимости кажущейся плотности свежеформованных и высушенных образцов от влажности формовочной массы и удельного давления прессования приведены соответственно на рис. 1 и 2.

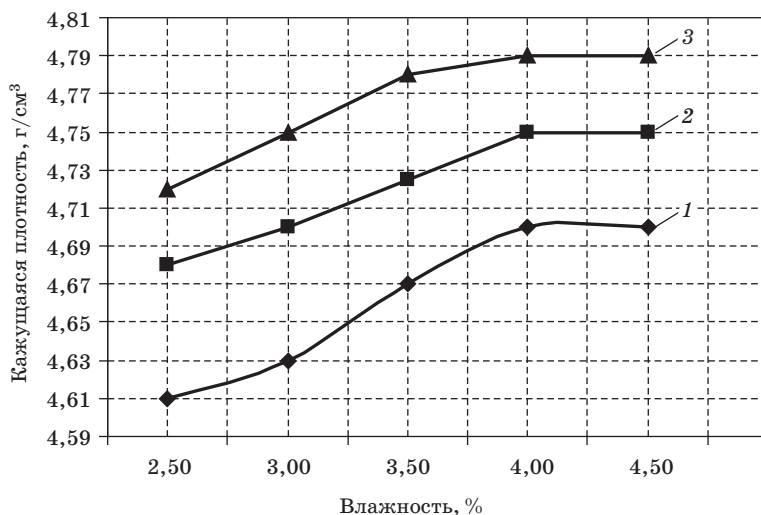


Рис. 1. Зависимость кажущейся плотности свежеформованных образцов из плавленного ZrO_2 , стабилизированного $\sim 10\%$ Y_2O_3 , от влажности массы и давления прессования:

1 — давление прессования 50 Н/мм²; 2 — давление прессования 75 Н/мм²; 3 — давление прессования 100 Н/мм²

Анализ полученных экспериментальных данных, приведенных на рис. 1, показывает, что максимальная кажущаяся плотность свежеформованных образцов для давлений прессования 50 и 75 Н/мм² достигается при влажности массы 4,0 %, для давления прессования 100 Н/мм² — при меньшей влажности (3,5—4,0 %) значения показателей кажущейся плотности свежеформованных образцов, спрессованных из массы с влажностью 3,5 % и 4,0 %, очень близки и составляют соответственно 4,78 и 4,79 г/см³. Дальнейшее увеличение влажности массы до 4,5 % не приводит к увеличению кажущейся плотности свежеформованных образцов, что свидетельствует о наличии избыточной влаги в свежеформованных образцах.

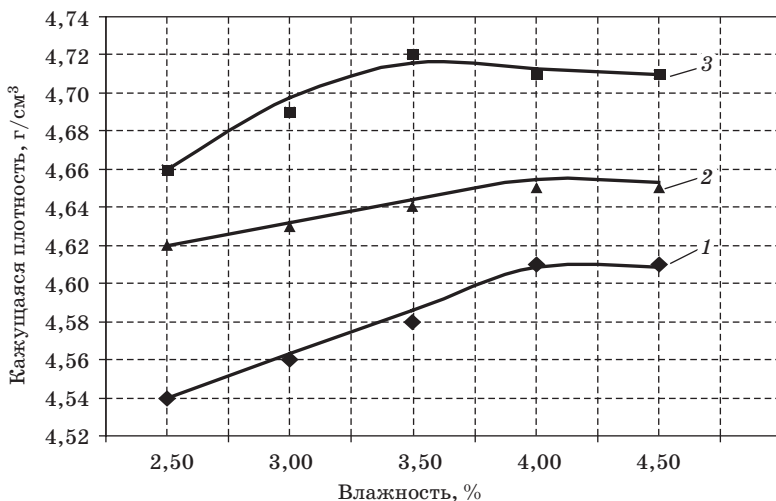


Рис. 2. Залежність кажущоїся щільності висушених зразків из плавленого ZrO_2 , стабілізованого $\sim 10\% Y_2O_3$, от вологості маси и тиску пресування:

1 — тиску пресування 50 Н/мм^2 ; 2 — тиску пресування 75 Н/мм^2 ;
3 — тиску пресування 100 Н/мм^2

Из графической зависимости, приведенной на рис. 2, следует, что максимальное значение кажущейся плотности высушенных образцов для давлений прессования 50 и 75 Н/мм^2 достигается при влажности массы $4,0\%$, для большего давления прессования 100 Н/мм^2 — при меньшей влажности массы — $3,5\%$. Дальнейшее увеличение влажности масс, превышающее вышеуказанные значения, не приводит к росту кажущейся плотности высушенных образцов.

С увеличением удельного давления прессования от 50 до 75 и 100 Н/мм^2 при всех опробованных влажностях массы кажущаяся плотность свежеформованных и высушенных образцов возрастает.

Зависимость основных показателей свойств обожженных образцов от влажности формовочной массы и тиску пресування приведена в табл. 2.

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что закономерность изменения кажущейся плотности обожженных образцов сохраняется такой же, как и для этих показателей свежеформованных и высушенных образцов. Для давлений пресування 50 и 75 Н/мм^2 кажущаяся плотность обожженных образцов увеличивается до влажности массы, составляющей $4,0\%$. Для

большого давления прессования 100 Н/мм^2 — до меньшей влажности массы — $3,5 \%$. Дальнейшее увеличение влажности массы до $4,5 \%$ для давлений прессования 50 и 75 Н/мм^2 и до $4,0$; $4,5 \%$ для давления 100 Н/мм^2 не приводит к дальнейшему увеличению кажущейся плотности.

Таблица 2

Зависимость основных показателей свойств обожженных при 1580°C образцов, изготовленных методом полусухого прессования из плавленного ZrO_2 , стабилизированного $\sim 10 \%$ Y_2O_3 , от влажности массы и давления прессования

Влажность массы, %	Показатели свойств обожженных образцов, спрессованных при давлении, Н/мм^2								
	50			75			100		
	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$P_{\text{откр.}}, \%$	$\sigma_{\text{сж}}, \text{Н/мм}^2$	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$P_{\text{откр.}}, \%$	$\sigma_{\text{сж}}, \text{Н/мм}^2$	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$P_{\text{откр.}}, \%$	$\sigma_{\text{сж}}, \text{Н/мм}^2$
2,5	4,50	23,1	32,1	4,57	22,3	33,4	4,61	21,8	34,1
3,0	4,52	22,9	32,7	4,59	22,1	34,9	4,63	21,6	36,0
3,5	4,55	22,6	34,0	4,60	21,9	35,8	4,66	21,4	39,0
4,0	4,56	22,3	35,7	4,60	21,7	37,0	4,67	21,0	38,6
4,5	4,56	22,2	35,0	4,60	21,6	36,6	4,67	20,8	38,0

С увеличением удельного давления прессования от 50 до 75 и 100 Н/мм^2 при всех опробованных влажностях масс кажущаяся плотность обожженных образцов так же, как и свежесформованных и высушенных, возрастает. Соответственно изменяются открытая пористость и предел прочности при сжатии обожженных образцов. Открытая пористость уменьшается, а предел прочности при сжатии увеличивается для давлений прессования 50 и 75 Н/мм^2 (достигая своих минимальных значений пористости $22,3$ и $21,7 \%$ и максимальных значений прочности при сжатии $35,7 \text{ Н/мм}^2$ и $37,0 \text{ Н/мм}^2$ соответственно) для влажности массы $4,0 \%$; для давления прессования 100 Н/мм^2 (достигая своих минимальных значений пористости соответственно $21,4$ и $21,0 \%$ и максимальных значений прочности при сжатии $38,6$ и $39,0 \text{ Н/мм}^2$) для влажности массы $3,5$ и $4,0 \%$.

Анализ полученных экспериментальных данных по показателям кажущейся плотности свежесформованных и высушенных образцов, а также по показателям кажущейся плотности, открытой пористости и предела прочности при сжатии обожженных образцов показывает, что оптимальной влажностью для массы из плавленного ZrO_2 , стабилизированного $\sim 10 \%$ Y_2O_3 , является влажность массы $3,5$ — $4,0 \%$ и давление прессования 100 Н/мм^2 . Эти технологические параметры обеспечивают получение свежесформованных образцов с максимально возможной

для данной массы кажущейся плотностью 4,78—4,79 г/см³, высушенных — с кажущейся плотностью 4,71—4,72 г/см³ и кажущейся плотностью обожженных образцов 4,66—4,67 г/см³, открытой пористостью 21,0—21,4 %, пределом прочности при сжатии 38,6—39,0 Н/мм².

Заключение

Исследована прессуемость массы конкретного состава — из плавленного диоксида циркония, стабилизированного ~ 10 % оксида иттрия, и свойства образцов из нее в зависимости от ее влажности (2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 %) и удельного давления прессования (50, 75, 100 Н/мм²). Установлены оптимальная влажность формовочной массы (3,5—4,0 %) и давление прессования (100 Н/мм²), обеспечивающие получение свежесформованных образцов с максимально возможной для данной массы кажущейся плотностью 4,78—4,79 г/см³, высушенных — с кажущейся плотностью 4,71—4,72 г/см³ и с кажущейся плотностью, открытой пористостью и пределом прочности при сжатии обожженных образцов соответственно 4,66—4,67 г/см³, 21,0—21,4 %, 38,6—39,0 Н/мм².

В результате выполненных исследований доработана технология изготовления способом полусухого прессования изделий марки ЦИС-1Т из плавленного диоксида циркония, стабилизированного ~ 10 % оксида иттрия, обеспечивающая снижение их открытой пористости на ~ 2–3 % и увеличение прочности при сжатии на ~ 11,4 % (отн.). Применение этих изделий в установках выращивания монокристаллов обеспечит более высокую их стойкость в службе и продолжительность эксплуатации этих высокотемпературных установок.

Библиографический список

1. Огнеупоры из стабилизированного диоксида циркония для установок выращивания монокристаллов / Т. Г. Гальченко и др. *Сб. науч. тр. ОАО «УкрНИИО им. А. С. Бережного»*. Харьков : Каравелла, 2001. № 101. С. 58—60.
2. Исследование влияния содержания добавки моноклинного ZrO₂ на свойства огнеупоров из электроплавленного диоксида циркония, стабилизированного разным количеством оксида иттрия / В. В. Примаченко и др. *Сб. науч. тр. ОАО «УкрНИИО им. А. С. Бережного»*. Харьков : Каравелла, 2002. № 102. С. 30—36.
3. Пат. 71624 Україна, МПК С04В 35/48, *Способ виготовлення вогнетривких виробів із діоксиду цирконію*. Примаченко В. В., Караулов А. Г., Шулик І. Г., Гальченко Т. Г., Кущенко П. О. ; заявник і патентовласник ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО», № а 2002010057 ; заявл. 03.01.2002 ; опубл. 15.12.2004, Бюл. № 12.
4. Будников П. П., Харитонов Ф. Я. *Керамические материалы для агрессивных сред*. М. : Изд-во литературы по строительству, 1971. 272 с.

5. Попильский Р. Я., Кондрашев Ф. В. Прессование керамических порошков. М. : Metallurgija, 1968. 272 с.

6. Химическая технология керамики и огнеупоров / П. П. Будников и др. М. : Изд-во литературы по строительству, 1972. 551 с.

7. Кайнарский И. С. Процессы технологии огнеупоров. М. : Metallurgija, 1969. 352 с.

8. Бережной А. С. О зависимости между давлением прессования и пористостью необожженных огнеупорных изделий. *Огнеупоры*. 1947. № 3. С. 124—130.

9. Бережной А. С. Некоторые вопросы теории прессования огнеупоров. *Сб. науч. тр. Всесоюзного научно-исследовательского института огнеупоров*. X. : Metallurgizdat, 1956. Вып. I (XL VIII). С. 276—301.

References (transliterated):

1. Gal'chenko T. G., Karaulov A. G., Shulik I. G., Baranova S. V., Orechova G. P., Privalova N. G. Ogneupory iz stabilizirovannogo dioksida cirkonija dlja ustanovok vyrashhivaniya monokristallov [Refractories from stabilized zirconia for single crystal plants]. *Sb. nauch. tr. OAO "UkrNIIO imeni A. S. Berezhnogo"* [Coll. Sci. Proc. of the JSC "URIR named after A. S. Berezhnoy"]. Kharkov, Karavella Publ., 2001, no. 101, pp. 58—60. (in Russian).

2. Primachenko V. V., Karaulov A. G., Shulik I. G., Gal'chenko T. G., Baranova S. V., Komarova A. I. Issledovanie vlijaniya soderzhaniya dobavki monoklinnogo ZrO_2 na svojstva ogneuporov iz jelektroplavlenogo dioksida cirkonija, stabilizirovannogo raznym kolichestvom oksida ittrija [The influence investigation of monoclinic ZrO_2 additives content on the properties of refractories from electrofusion zirconia stabilized by different amounts of yttrium oxide]. *Sb. nauch. tr. OAO "UkrNIIO imeni A. S. Berezhnogo"* [Coll. Sci. Proc. of the JSC "URIR named after A. S. Berezhnoy"]. Kharkov, Karavella Publ., 2002, no. 102, pp. 30—36. (in Russian).

3. PAT "UKRNDIV IMENI A. S. BEREZHNOGO" [PJSC "The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy"]. *Sposib vyhotovlennya vohnetrykhykh vyrobiv iz dioksydu tsyrkoniju* [Method of manufacturing of refractory products from zirconia]. Inventors: Primachenko V. V., Karaulov A. G., Shulik I. G., Gal'chenko T. G., Kuschenko P. O. Appl: 2002-01-03, no. a2002010057; publ: 2004-12-15, Bull. no. 12. IPC C04 B 35/48. Patent Ukraine, no. 71624. (in Ukrainian).

4. Budnikov P. P., Haritonov F. Ja. *Keramicheskie materialy dlja agressivnyh sred* [Ceramic materials for corrosive environments]. Moscow, Izd-vo literatury po stroitel'stvu Publ., 1971. 272 p. (in Russian).

5. Popil'skij R. Ja., Kondrashev F. V. *Pressovanie keramicheskikh poroshkov* [Pressing Ceramic Powders]. Moscow, Metallurgija Publ., 1968. 272 p. (in Russian).

6. Budnikov P. P., Balkevich V. L., Berezhnoj A. S., Bulavin I. A., Kukolev G. V., Polubojarinov D. N., Popil'skij R. Ja. *Himicheskaja tehnologija keramiki i ogneuporov* [Chemical technology of ceramics and refractories]. Moscow, Izd-vo literatury po stroitel'stvu Publ., 1972. 551 p. (in Russian).

7. Kajnar'skij I. S. *Processy tehnologii ogneuporov* [Refractory Technology Processes]. Moscow, Metallurgija Publ., 1969. 352 p. (in Russian).

8. Berezhnoj A. S. O zavisimosti mezhdju davleniem pressovanija i poristost'ju neobozhzhennyh ogneupornyh izdelij [The relationship between pressing pressure and the porosity of unburned refractory products]. *Ogneupory* [Refractories]. 1947, no. 3, pp. 124—130 (in Russian).

9. Berezhnoj A. S. Nekotorye voprosy teorii pressovanija ogneuporov [Some questions of the theory of pressing refractories]. *Sb. nauch. tr. Vsesojuznogo nauchno-issledovatel'skogo instituta ogneuporov* [Coll. Sci. Proc. of the All-Union Research Institute of Refractories]. Kharkov, Metallurgizdat Publ., 1956, iss. I (XL VIII), pp. 276—301. (in Russian).

Рецензент канд. техн. наук Куценко К. И.