

# модификация основного огнеупора частицами диоксида циркония

XX Конференция огнеупорщиков и металлургов  
МИСиС, Москва  
май 2023

Иван Алексеевич Дацко

ведущий специалист Департамента стратегического  
развития Группы Магnezит



# 1

## введение

- ▶ способы модификации структуры
- ▶ способ 1 - подбор зернового состава

# 2

## синтетический периклаз

- ▶ определение пути модификации
- ▶ структура периклаза. распределение примесей

# 3

## модифицирующая добавка $ZrO_2-3Y$

- ▶ анализ фазового равновесия
- ▶ оценка структуры добавки  $ZrO_2$

# 4

## экспериментальная часть исследования

- ▶ физико-механические показатели модифицированного огнеупора
- ▶ структура модифицированного огнеупора
- ▶ распределение  $ZrO_2$  в структуре огнеупора

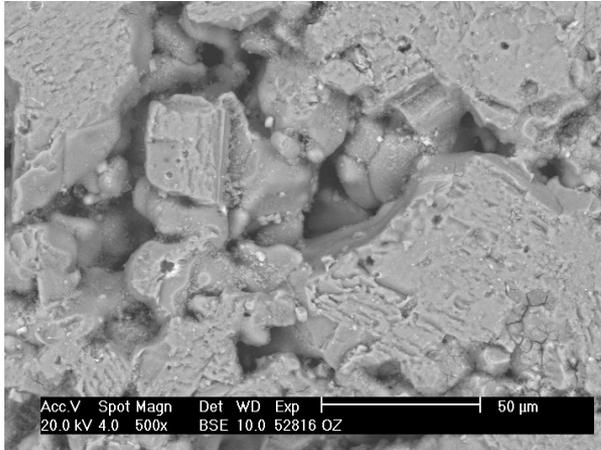
# 1

## ВВЕДЕНИЕ



# способы модификации структуры

структура периклазового изделия. Увеличение x 500



модификация основного огнеупора частицами диоксида циркония

Модификация структуры –  
возможность влиять на свойства  
конечного продукта.



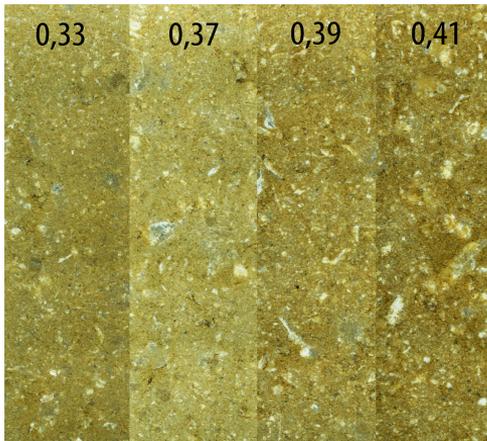
## основные способы:

1. подбор сырьевых компонентов (чистота и природа сырья);
2. подбор зернового состава (плотность упаковки частиц, формирование пористости);
3. подбор технологических параметров;
4. введение модифицирующих добавок (управление минерально-фазовым составом огнеупора).



# способ 1 - подбор зернового состава

структура периклазового изделия  
с разным зерновым составом (по теории Андреасена)



модификация основного огнеупора частицами диоксида циркония

## основные аспекты способа модификации:

- ▶ изменение зернового состава, чаще всего, ведет к одновременному изменению нескольких показателей огнеупора;
- ▶ не позволяет корректировать параметры в широком диапазоне;
- ▶ большая чувствительность к зерновому составу исходных компонентов и точности дозирования (среднестатистические значения);

Изменения показателей - в пределах 10 %.



# 2

## синтетический периклаз



# определение пути модификации

- модификация путем изменения минерально-фазового состава
- анализ диаграмм состояния
- выбор модифицирующей добавки

плотнospеченный синтетический периклаз из морской воды



модификация основного огнеупора частицами диоксида циркония

## анализ материала

MgO	98,5
CaO	<b>0,74</b>
SiO <sub>2</sub>	0,12
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,44
MnO <sub>2</sub>	0,12

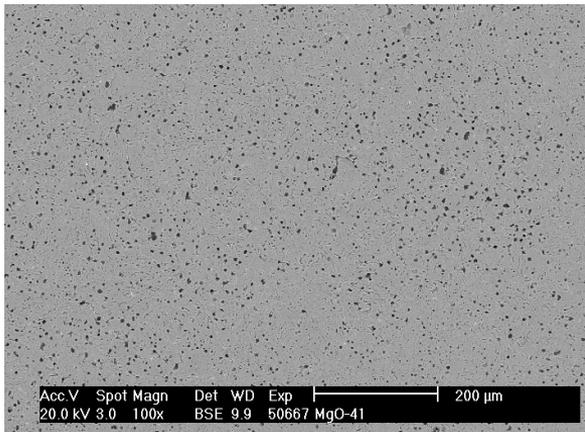
основная примесь синтетического периклаза, полученного из морской воды – CaO



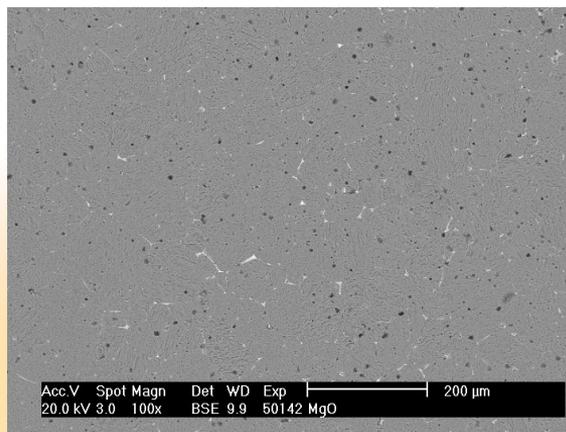
# структура периклаза. распределение примесей

снимки структуры  
синтетического периклаза,  
полученные электронным  
микроскопом

светлое зерно, увеличение x100



темное зерно, увеличение x100



Распределение примесей  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
неравномерное.



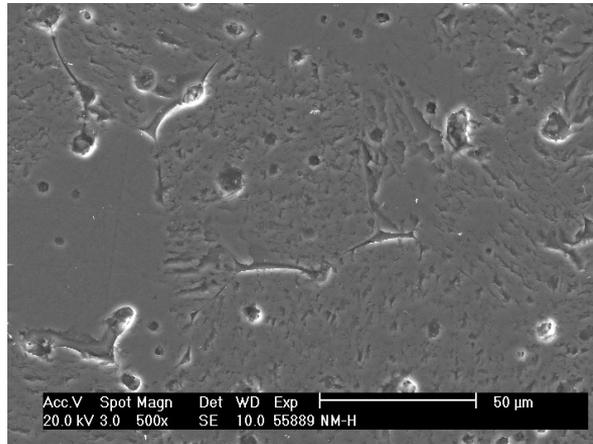
# структура периклаза. распределение примесей

картирование элементного  
состава. светлое зерно,  
увеличение x500

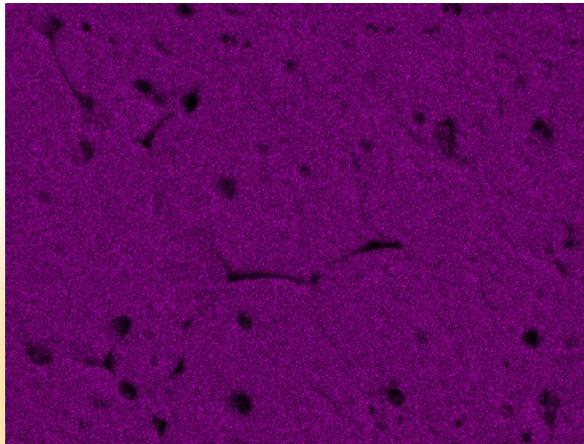
Спайность кристаллов MgO – совершенная.  
CaO находится на поверхности зерен MgO.

Распределение CaO - преимущественно на границах  
кристаллов.

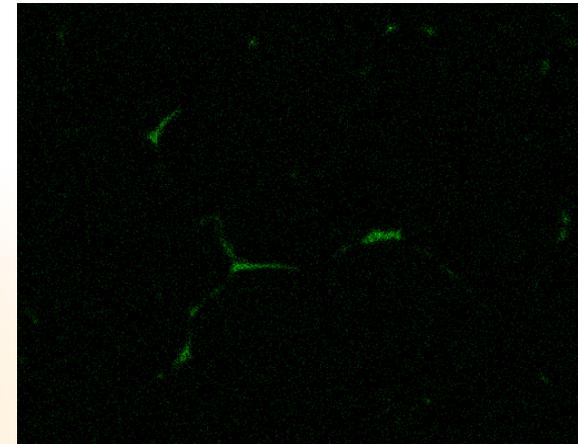
общий вид



ионы Mg



ионы Ca



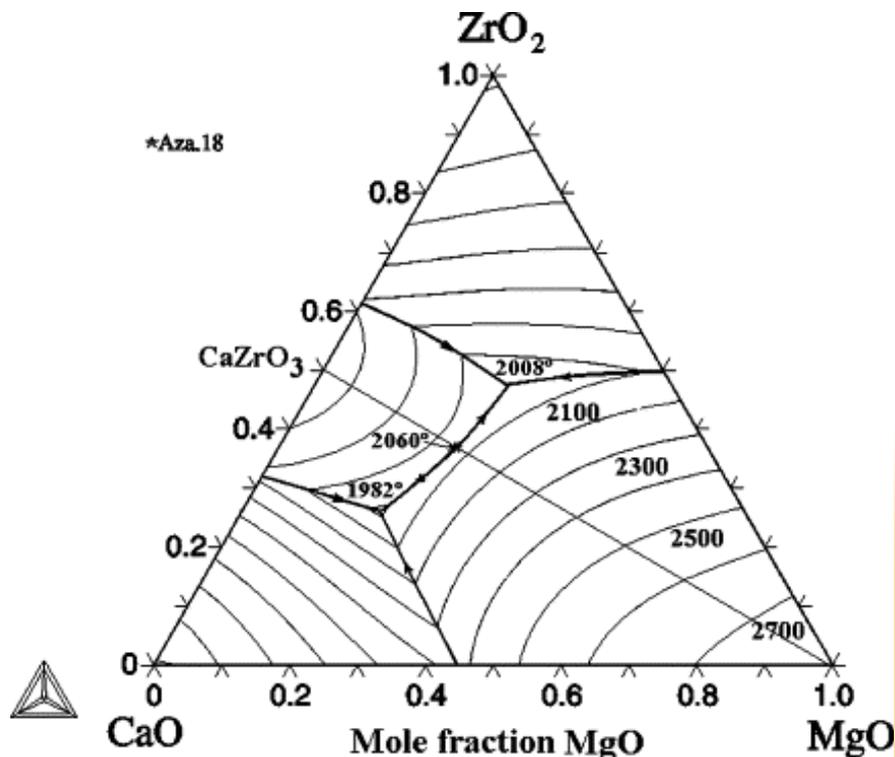


# З

## модифицирующая добавка $ZrO_2-3Y$



диаграмма состояния CaO-MgO-ZrO<sub>2</sub> \*



# фазовое равновесие

## отсутствие легкоплавких эвтектик

В системе CaO-MgO-ZrO<sub>2</sub> присутствует всего одно химическое соединение – **цирконат кальция**, дающее эвтектический состав с минимальной температурой плавления 1982 °С.



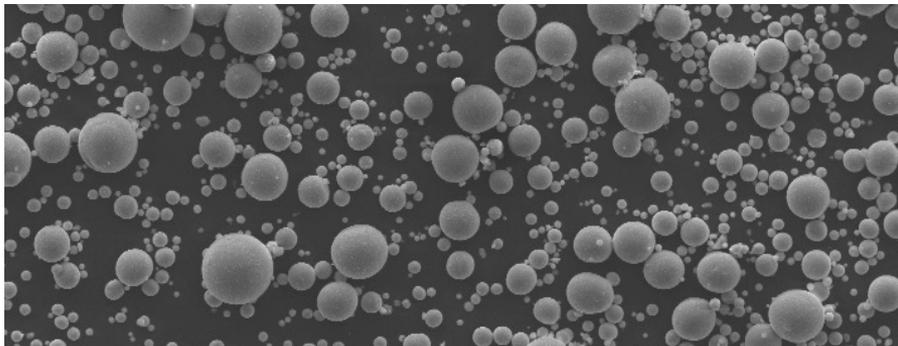
**Цирконат кальция** – перспективный огнеупорный материал, обладающий высокими эксплуатационными показателями (низкий ТКЛР, высокая температура плавления, химическая инертность) \*\*

\* - S. Serena, M.A. Sainz, S. de Aza, A. Caballero. Thermodynamic assessment of the system ZrO<sub>2</sub>-CaO-MgO using new experimental results: Calculation of the isoplethal section MgO-CaO-ZrO<sub>2</sub>

\*\* - Б.Л. Красный, К.И. Иконникова, А.Л. Галганова, О.И. Родимов. Перспективные огнеупорные материалы для плавки и спекания сплавов на основе титана и др. металлов.



## шаровидная форма частиц



Микропорошок диоксида циркония, частично стабилизированного иттрием (3 % моль). Увеличение x200

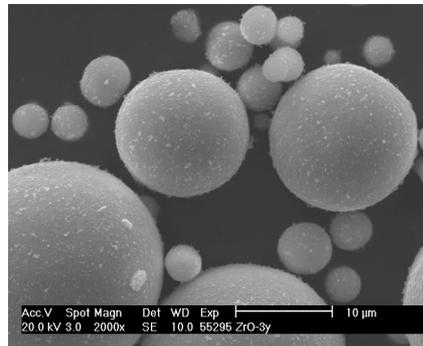
химический состав порошка, данные EDX:

- ▶  $ZrO_2+Y_2O_3$       97,6 %;
- ▶  $Hf_2O_3$               2,4 %.

Основная примесь в порошке  $ZrO_2$  - оксид гафния.

средний размер частиц  $d_{50} = 100$  нМ (Datasheet)

## отсутствие агломератов



Микропорошок диоксида циркония. Увеличение x2000

Отсутствие в результатах анализа оксида иттрия связано с близостью пиков элементов циркония и иттрия.

Разница пиков составляет ~ 120 мэВ, в то время как разрешающая способность детектора Apollo-X составляет 130 мэВ.

Таким образом, при проведении анализа учитывается суммарное содержание  $ZrO_2+Y_2O_3$ .



# 4

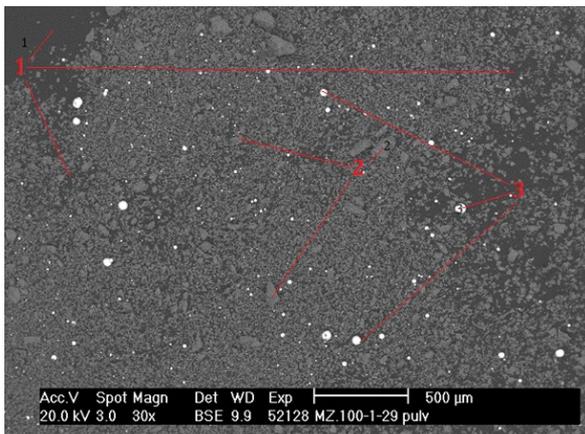
## экспериментальная часть исследования



# Влияние $ZrO_2$

Для наглядного сравнения изготовлена серия референсных образцов. При помощи электронного микроскопа проведен анализ премикса на равномерность распределения. Далее были испытаны 2 серии образцов.

премикс: т/м MgO + добавка  $ZrO_2$   
 На фото (увеличение  $\times 30$ ): 1 - подложка;  
 2 - зерна периклаза; 3 - частицы  $ZrO_2$ .



модификация основного огнеупора частицами диоксида циркония

## 2 серии образцов

- N1** без добавки  
(референсная проба)
- Zr1** с добавкой 0,4 %  $ZrO_2$

## характеристики испытаний

используемые фракции	1-4 мм (35 %) 0-1 мм (47 %) 0-0.09 мм (18 %)
давление прессования	110 МПа
температура обжига	1700 °C
длительность обжига	3 часа



# основные характеристики модифицированного огнеупора

результаты определений физико-механических  
и высокотемпературных свойств 2 серий образцов

свойства	проба N1	проба Zr1
кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	2,94	2,96
открытая пористость, %	15.98	15.67
водопоглощение, %	5.44	5.31
ползучесть, %/ч	0.022	0.012
прочность, МПа	изгиб при 20°C	19.82
	изгиб при 1400°C	5.56
	сжатие при 20°C	85.1
		93.6

Результаты показали, что:

стойкость к деформации **+45 %**

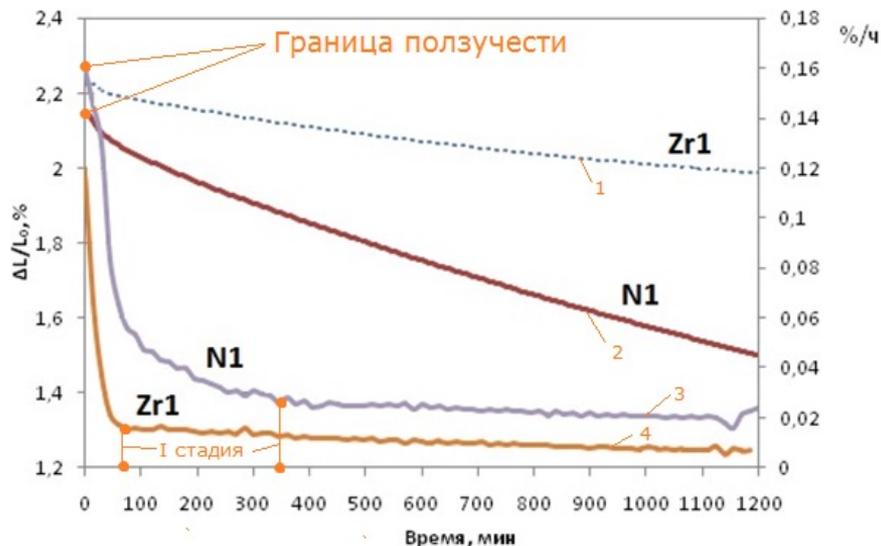
прочность на изгиб  
при 1400 °C **+53 %**

Показатели кажущейся пористости, открытой пористости и, водопоглощения и механических показателей при комнатной температуре не претерпели значительных изменений.



# структура модифицированного огнеупора

кривые ползучести N1 и Zr1



модификация основного огнеупора частицами диоксида циркония

Результаты показали, что:  
процесс деформации (ползучести)  
начинается позже/идет медленнее.

## ВЫВОДЫ

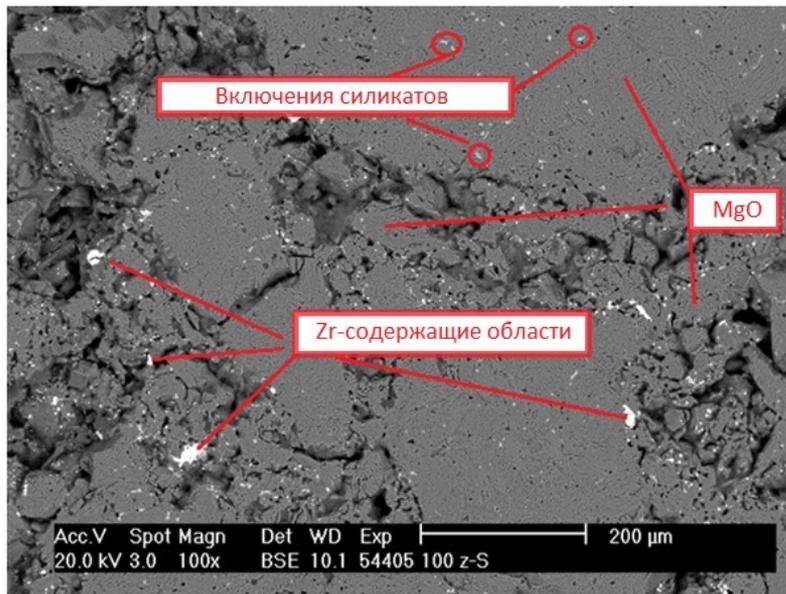
- ▶ граница ползучести увеличивается;
- ▶ I стадия ползучести сокращается;
- ▶ скорость деформации уменьшается (кривые 3,4);
- ▶ разрушение наступает позже (кривые 1,2).



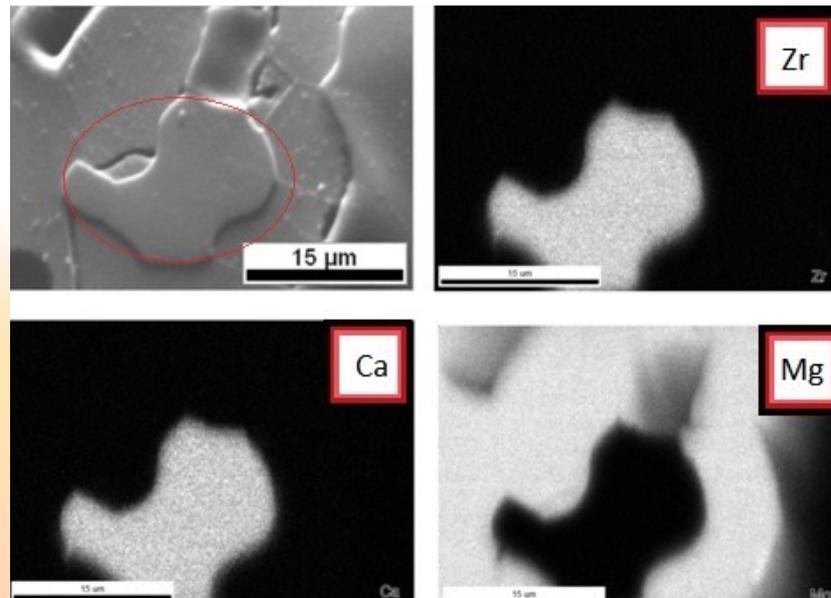
# распределение $ZrO_2$ в структуре огнеупора

Распределение  $ZrO_2$  в структуре огнеупора - равномерное.

структура образца Zr1, увеличение x100



картирование элементов



# спасибо

+7 (952) 505-44-44

[idatsko@magnezit.com](mailto:idatsko@magnezit.com)



[сайт Группы Магнезит](#)