

Д. т. н. Б. Л. Красный, к. т. н. К. И. Иконников (✉), А. Л. Галганова,
О. И. Родимов

ООО «НТЦ «Бакор», Москва, г. Щербинка, Россия

УДК 666.3.022.1:546.831.4

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПЛАВКИ И СПЕКАНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА И ДРУГИХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. Часть 1. Синтез цирконата кальция для керамических изделий

Представлены сведения о цирконате кальция, рассмотрены области его применения и способы получения. Установлено, что наиболее простым и экономически эффективным является твердофазный синтез из карбоната кальция и диоксида циркония. Проведена термообработка смеси исходных порошков при разных температурах, установлено, что для полноты синтеза достаточно 1300 °С в течении 4 ч. Полученный порошок обладает активностью к спеканию и пригоден для изготовления технической керамики и огнеупоров, в том числе для плавки и спекания материалов из титана и титановых сплавов.

Ключевые слова: цирконат кальция, титановые сплавы, твердофазный синтез.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с интенсивным развитием авиастроения и ракетостроения, атомной и зеленой энергетики, судостроения, медицинской, пищевой и химической промышленности потребность в изделиях из титана и титановых сплавов, получаемых в том числе с помощью аддитивных технологий, непрерывно растет. Титан и сплавы на его основе при высоких температурах являются чрезвычайно агрессивными и химически взаимодействуют со всеми традиционными огнеупорными материалами и металлами [1–3]. Таким образом, возникает потребность в огнеупорных химически инертных керамических изделиях нового поколения. Наиболее перспективным материалом для данных целей является цирконат кальция CaZrO_3 [1–6].

Цирконат кальция образуется в двойной системе $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ (рис. 1) [7–10]. Кристаллическая структура относится к типу перовскитов. Низко-

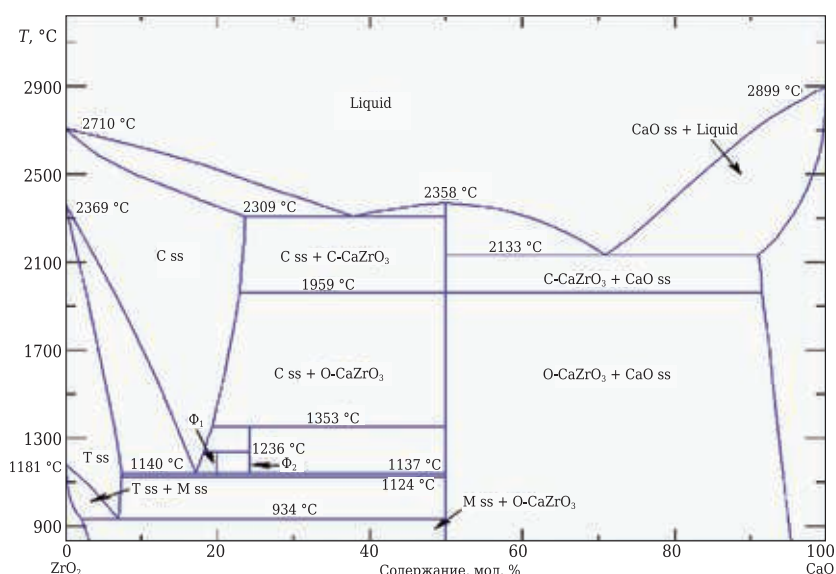


Рис. 1. Диаграмма состояния ZrO_2-CaO [7–10]

температурная модификация имеет орторомбическую кристаллическую решетку. При 1750 °С происходит полиморфное превращение из орторомбического CaZrO_3 в кубический. Элементарная ячейка орторомбического CaZrO_3 состоит из четырех формульных единиц, а кубического из одной [11]. CaZrO_3 имеет относительно высокую температуру плавления (2345 °С), небольшой ТКЛР ($6,5 \cdot 10^{-6}$ – $8,5 \cdot 10^{-6}$ °С⁻¹) [12], высокие механические характеристики (~300 МПа) [13] и химическую стойкость [14], а также инертность при контакте с расплавами и шлаками, содержащими щелочные и щелочноземельные оксиды [15].



К. И. Иконников
E-mail: konst@ntcbakor.ru

Керамику на основе CaZrO_3 применяют для механических фильтров [16]. Вследствие хорошей ионной проводимости и устойчивости к высоким температурам CaZrO_3 используют при изготовлении сенсоров для определения содержания кислорода и водорода в расплавах металлов [14, 17–19]. Из него производят диэлектрическую керамику [20, 21] и затворы в полевых транзисторах [22–25]. Также широко нашли применение огнеупорные материалы на основе CaZrO_3 , в том числе для плавки титана и титановых сплавов [1–6, 26–30].

Таблица 1. Характеристика исходных компонентов

Показатель	Микрорамор марки КМ-2	Диоксид циркония марки ЦрО (1 сорт)	Метацирконат кальция
Нормативно-техническая документация	ТУ 5716-001-32524584–2014	ГОСТ 21907–76	ТУ 6-09-2214–77, изм.1–3
Содержание основного компонента	98,07	99,34	99,66
D_{50} , мкм	2,0	5,1	6,4
$\Delta m_{\text{прк}}$ после 1000 °С, %	42,9	0,3	0,2

СИНТЕЗ ЦИРКОНАТА КАЛЬЦИЯ

Существует несколько способов синтеза CaZrO_3 : твердофазный синтез смеси CaO и ZrO_2 прокаливанием при 1300–1500 °С [31–38], электроплавка смеси CaO и ZrO_2 при 2200–2300 °С [39], синтез CaO и ZrO_2 в ионном расплаве или в присутствии легкоплавких модификаторов [40–43], золь-гель синтез [44], соосаждение из раствора с последующей прокалкой [45, 46], сжигание с использованием органических соединений [21, 46]. Наиболее простым и доступным способом получения в промышленном масштабе является получение из CaO и моноклинного ZrO_2 .

В табл. 1 и на рис. 2 представлены характеристики исходных компонентов, а также коммерческого образца метацирконата кальция.

Диоксид циркония марки ЦрО (1-й сорт) представлен в виде дезагрегированных частиц от субмикронных размеров до 50 мкм, микрорамор марки КМ-2 — от 0,1 до 5 мкм. Метацирконат кальция представлен в виде плотных агрегатов размерами от 1 до 40 мкм.

Для определения температуры синтеза CaZrO_3 из смеси исходных порошков микрорамора и диоксида циркония проводили дифференциально-термический анализ на приборе NETZSCH STA 449 F5 Jupiter (рис. 3). Материалы взяты в стехио-

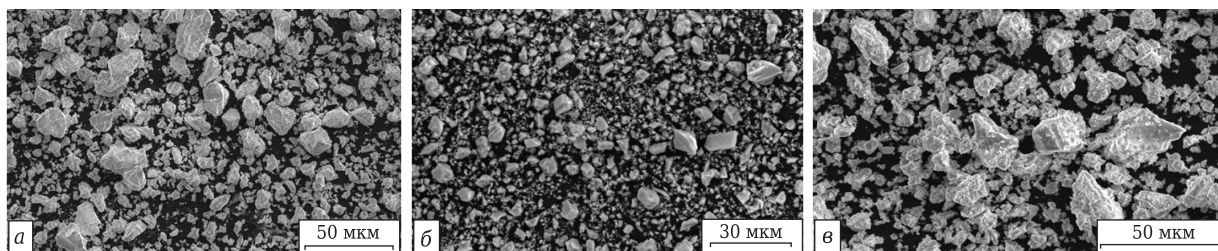


Рис. 2. Микрофотографии исходных порошков: а — диоксид циркония марки ЦрО; б — микрорамор марки КМ-2; в — метацирконат кальция

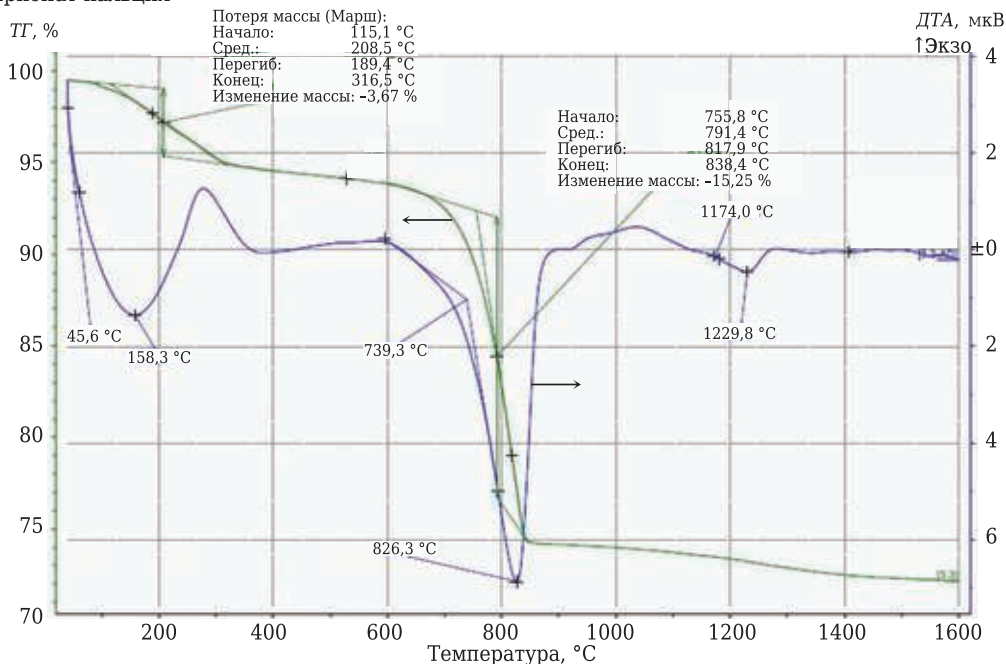


Рис. 3. Результаты ДТА смеси материалов в стехиометрическом соотношении

метрическом соотношении согласно диаграмме состояния (см. рис. 1) с учетом $\Delta m_{\text{прк}}$.

Свободная вода уходит в интервале 45,6–158,3 °С, декарбонизация порошка микро-рамора идет при 739,3–826,3 °С. Пик теплового эффекта, соответствующий твердофазному синтезу химического соединения, 1229,8 °С. По данным литературы и ДТА было принято решение провести синтез в интервале от 1100 до 1400 °С.

Для синтеза CaZrO_3 навески CaO и моноклинного ZrO_2 смешивали в шаровой мельнице, футерованной полиуретаном, с использованием мелющих элементов в виде керамических шаров. Порошки после сухого смешивания гранулировали, помещали в тигель для термообработки. Обжиг проводили в печи сопротивления с выдержкой при конечной температуре 3 ч. Для оценки полноты протекания синтеза использовали РФА на рентгеновском дифрактометре ДРОН-8 с применением трубки с хромовым анодом и бета-фильтром (рис. 4). При 1100 °С твердофазный синтез не происходит, при 1200 °С проходит не полностью, а при 1300 и 1400 °С полностью завершен. Морфология порошков после термообработки показана на рис. 5.

При 1100 °С полученный порошок представляет собой зерна ZrO_2 , покрытые микрочастицами извести. При 1200 °С появляются кристаллы CaZrO_3 . После термообработки при 1400 °С материал представляет собой довольно прочный спек, после 1300 °С — рыхлые агрегаты, которые

легко поддаются механическому измельчению. Для дальнейшей работы CaZrO_3 синтезировали при 1300 °С.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПЫТАНИЯ МАТЕРИАЛА НА СТОЙКОСТЬ К ТИТАНСОДЕРЖАЩИМ МАТЕРИАЛАМ

Методом полусухого прессования на гидравлическом прессе при давлении 100 МПа из-

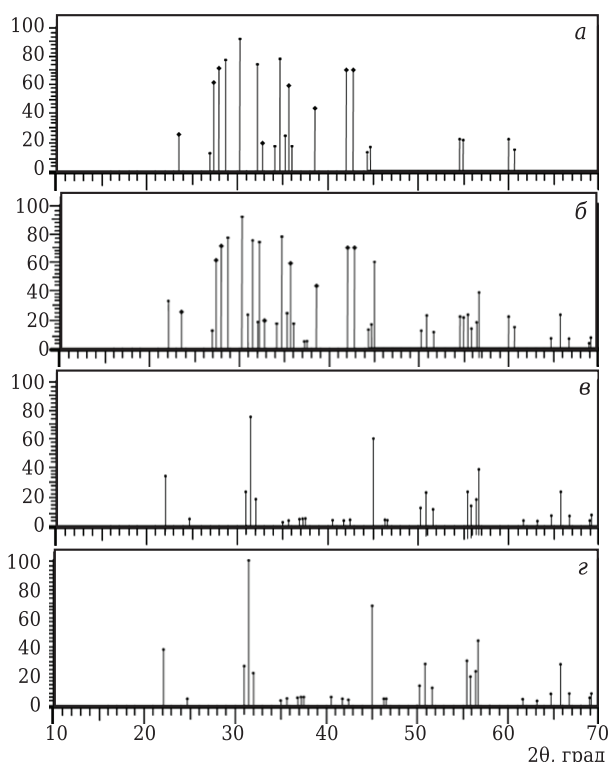


Рис. 4. Штрих-рентгенограммы смеси порошков, прокаленных при 1100 (а), 1200 (б), 1300 (в) и 1400 °С (г): ♦ — CaO ; ■ — $m\text{-ZrO}_2$; ● — CaZrO_3

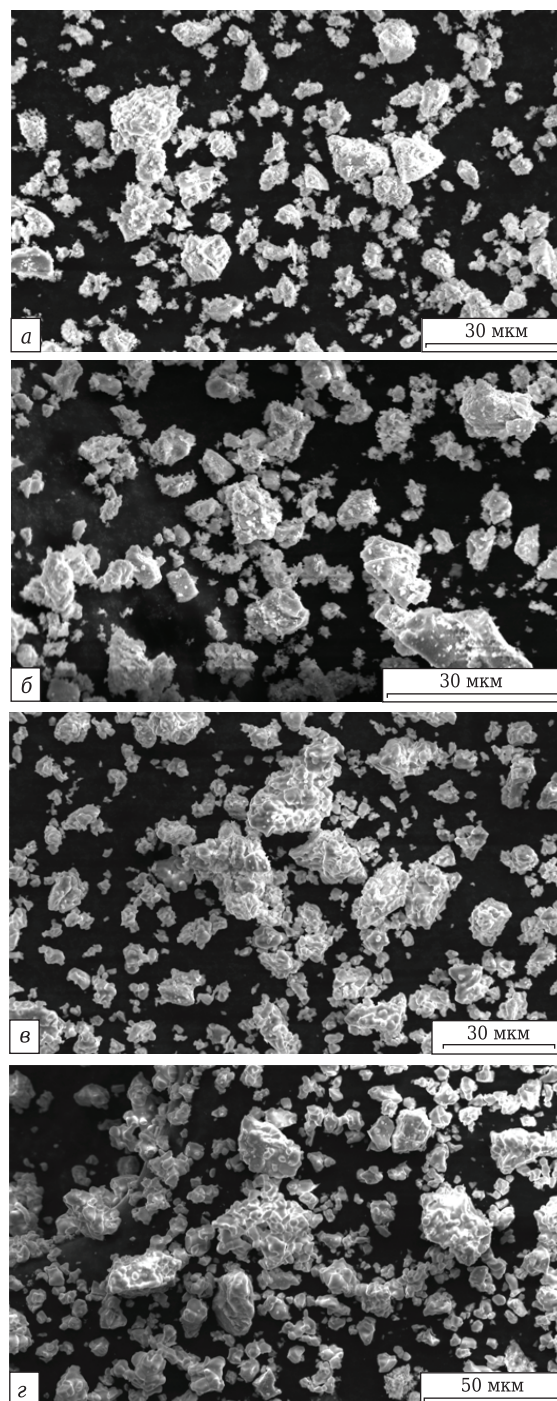


Рис. 5. Микрофотографии порошков, термообработанных при 1100 (а), 1200 (б), 1300 (в) и 1400 °С (г)

Таблица 2. Свойства керамических материалов

Исходный материал	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Линейная усадка, %	Предел прочности при сжатии, МПа
Коммерчески доступный цирконат кальция	11,4	4,01	12,3	215
Предварительно синтезированный в лаборатории цирконат кальция при 1300 °С в течение 3 ч	2,5	4,32	10,1	298

готовили образцы — цилиндры диаметром и высотой 30 мм. Для сравнения также изготовили изделия из коммерческого порошка метацирконата кальция. После прессования образцы обжигали в газовой печи при 1650 °С с выдержкой 5 ч.

Синтезированный порошок позволяет получить более плотные изделия в сравнении с коммерческими материалами (табл. 2).

Для оценки стойкости материала к агрессивным металлам из полученного порошка методом полусухого прессования отформованы образцы в виде тигля. Испытания изделий проводили в ООО «Метсинтез» (г. Тула). В тиг-

гле проводили спекание заготовки из порошков Ti–Ni–Hf и Ti–Zr–Nb в вакууме от 1270 до 1600 °С. На всем протяжении испытания взаимодействие с материалом тигля отсутствовало. В аналогичных случаях при использовании керамики на основе корунда, диоксида циркония и оксида магния, а также при использовании молибдена происходило припекание заготовки (химическое взаимодействие) к керамике.

Представленный в работе способ позволяет синтезировать порошок CaZrO₃, перспективный для изготовления керамики и огнеупорных изделий, в том числе для плавки и спекания материалов на основе титана и его сплавов.

Библиографический список

1. **Schafföner, S.** Investigating the corrosion resistance of calcium zirconate in contact with titanium alloy melts / S. Schafföner, C. G. Aneziris, H. Berek, B. Rotmann, B. Friedrich // J. Eur. Ceram. — 2015. — Vol.35, № 1. — P. 259–266.
2. **Kim, S. K.** Investment casting of titanium alloys with CaO crucible and CaZrO₃ mold / S. K. Kim, T. K. Kim, M. G. Kim, T. W. Hong, Y. Kim // Lightweight Alloys for Aerospace Applications. — 2001. — P. 251–260.
3. **Schafföner, S.** Refractory castables for titanium metallurgy based on calcium zirconate / S. Schafföner, T. Qin, J. Fruhstorfer, C. Jahn, G. Schmidt, H. Jansen, Christos G. Aneziris // Mater. Des. — 2018. — Vol. 148. — P. 78–86.
4. **Klotz, U. E.** Investment casting of titanium alloys with calcium zirconate moulds and crucibles / U. E. Klotz, C. Legner, F. Bulling [et al.] // Int. J. Adv. Manuf. Technol. — 2019. — Vol. 103. — P. 343–353.
5. **Schafföner, S.** Advanced refractories for titanium metallurgy based on calcium zirconate with improved thermomechanical properties / S. Schafföner, J. Fruhstorfer, C. Faßauer, L. Freitag, C. Jahn, C. G. Aneziris // J. Eur. Ceram. Soc. — 2019. — Vol. 39, № 14. — P. 4394–4403.
6. **Schafföner, S.** Reactions of alkaline earth zirconate refractories with titanium alloys / S. Schafföner // MATEC Web of Conferences. — 2020. — Vol. 321, № 10012. — P. 1–11.
7. **Nadler, M. R.** Preparation and properties of calcium zirconate / M. R. Nadler, E. Fitzsimmons // J. Am. Ceram. Soc. — 1955. — Vol. 38, № 6. — P. 214–217.
8. **Резницкий, Л. А.** Термодинамические свойства титанатов, цирконатов и гафнатов щелочноземельных металлов / Л. А. Резницкий, А. С. Гузей // Успехи химии, выпуск 2. — 1978. — Т. XLVII. — С. 177–211.
9. **Du, Y.** Thermodynamic calculation of the zirconia-calcia system / Y. Du, Z. Jin, P. Huang // J. Am. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 75, № 11. — P. 3040–3048.

10. Phase Equilibria Diagrams [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. и прогр. — ACerS-NIST. — CD-ROM Database. — Version 3.1.0.
11. **Iano, R. G.** Temperature and atmosphere influence during combustion synthesis of metal oxide (nano) powders: Habilitation Thesis. — Politehnica University of Timisoara, Faculty of Industrial Chemistry and Environmental Engineering, 2015. — P. 105.
12. **Koopmans, H. J. A.** Powder neutron diffraction study of the perovskites CaTiO₃ and CaZrO₃ / H. J. A. Koopmans, G. M. H. Van de Velde, P. J. Gellings // Acta Crystallogr. — 1983. — № 39. — P. 1323–1325.
13. **Hou, T. I.** Mechanical properties and microstructure of Ca₂SiO₄-CaZrO₃ composites / T. I. Hou, W. M. Kriven // J. Am. Ceram. Soc. — 1994. — Vol. 77, № 1. — P. 65–72.
14. **Rog, G.** Calcium zirconate: preparation, properties and application to the solid oxide galvanic cells / G. Rog, M. Dudek, A. Kozłowska-Rog, M. Bucko // Electrochim. Acta. — 2002. — Vol. 47, № 28. — P. 4523–4529.
15. **Serena, S.** Corrosion behavior of MgO/CaZrO₃ refractory matrix by clinker / S. Serena, M. A. Sainz, A. Caballero // J. Eur. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24, № 8. — P. 2399–2406.
16. **Suzuki, Y.** New uniformly porous CaZrO₃/MgO composites with three-dimensional network structure from natural dolomite / Y. Suzuki, P. E. D. Morgan, T. Ohji // J. Am. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 83, № 8. — P. 2091–2093.
17. **Janke, D.** Oxygen probes based on calcia-doped hafnia or calcium zirconate for use in metallic melts / D. Janke // Metall. Trans. — 1982. — Vol. B 13, № 2. — P. 227–235.
18. **Yajima, T.** Proton conduction in sintered oxides based on CaZrO₃ / T. Yajima, H. Kazcoka, T. Yogo, H. Iwahara // Solid State Ionics. — 1991. — Vol. 47, № 3/4. — P. 271–275.

19. **Gonenli, I. E.** Chemical synthesis of pure and Gd-doped CaZrO_3 powders / I. E. Gonenli, A. C. Tas // J. Eur. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 19, № 13/14. — P. 2563–2567.
20. **Pollet, M.** Vibrational spectroscopy study of the lattice defects in CaZrO_3 ceramics / M. Pollet, M. Daturi, S. Marinell // J. Eur. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24, № 6. — P. 1805–1809.
21. **Prasanth, C. S.** Synthesis, characterization and microwave dielectric properties of nanocrystalline CaZrO_3 ceramics / C. S. Prasanth, H. P. Kumar, R. Pazhani, S. Solomon, J. K. Thomas // J. Alloys. Comp. — 2008. — Vol. 464, № 1/2. — P. 306–309.
22. **Yu, T.** Preparation and characterization of sol-gel derived CaZrO_3 dielectric thin films for high-k applications / T. Yu, W. Zhu, C. Chen, X. Chen, R.G. Krishnan // Physica B. — 2004. — Vol. 348, № 1–4. — P. 440–445.
23. **Qiu, X. Y.** Thermal stability and dielectric properties of ultrathin CaZrO_x films prepared by pulsed laser deposition / X. Y. Qiu, H. W. Liu, F. F. Fang, M. J. Ha, X. H. Zhou // Appl. Phys. A. — 2005. — Vol. 81, № 7. — P. 1431–1434.
24. **Qiu, X. X. Y.** Interfacial properties of high-k dielectric CaZrO_x films deposited by pulsed laser deposition / X. X. Y. Qiu, H. W. Liu, F. Fang, M. J. Ha, Z. G. Liu, J.-M. Liu // Appl. Phys. Lett. — 2006. — Vol. 88, № 18. — Article № 182907.
25. **Schafföner, S.** Fused calcium zirconate for refractory applications / S. Schafföner, C. G. Aneziris, H. Berek, J. Hubálková, A. Priesse // J. Eur. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 33, № 15/16. — P. 3411–3418.
26. **Baudín, C.** Mechanical behaviour of MgO-CaZrO_3 -based refractories for cement kilns / C. Baudín, P. Pena, Á. Obregón, J. L. Rodríguez-Galicia // Advances in Science and Technology. — 2010. — Vol. 70. — P. 47–52.
27. **Schafföner, S.** Influence of in situ phase formation on properties of calcium zirconate refractories / S. Schafföner, J. Fruhstorfer, C. Faßauer, L. Freitag, C. Jahn, C. G. Aneziris // Journal of the European Ceramic Society. — 2017. — Vol. 37, № 1. — P. 305–313.
28. **Freitag, L.** Silica-free investment casting molds based on calcium zirconate / L. Freitag, S. Schafföner, N. Lippert, C. Faßauer, C. G. Aneziris, C. Legner, U. E. Klotz // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, № 9. — P. 6807–6814.
29. **Lu, M.-W.** Investigation of the interactions between titanium and calcium zirconium oxide (CaZrO_3) ceramics modified with alumina / M.-W. Lu, K.-L. Lin, C.-C. Lin // Process. Appl. Ceram. — 2019. — Vol. 13, № 1. — P. 79–88.
30. **Vassen, R.** Zirconates as new materials for thermal barrier coatings / R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stover // J. Am. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 83, № 8. — P. 2023–2028.
31. **Jahn, C.** Investigation of calcium zirconate formation by sintering zirconium dioxide with calcium hydroxide / C. Jahn, S. Schafföner, C. Ode, H. Jansen, C. G. Aneziris // Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44, № 10. — P. 11274–11281.
32. **Nadler, M. R.** Preparation and properties of calcium zirconate / M. R. Nadler, E. S. Fitzsimmons // J. Am. Ceram. Soc. — 1955. — Vol. 38, № 6. — P. 214–217.
33. **Iwahara, H.** Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates / H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, H. Suzuki // Solid State Ion. — 1993. — Vol. 61, № 1–3. — P. 65–69.
34. **Шуменко, В. Н.** Взаимодействие бадделита с окисью и карбонатом кальция / В. Н. Шуменко, В. А. Коленкова, М. Н. Дорохина // Изв. вузов Цвет. мет. — 1974. — № 3. — С. 96–100.
35. **Келер, Э. К.** О реакциях взаимодействия в твердых фазах двуокиси циркония с окисями магния, кальция и бария / Э. К. Келер, Н. А. Година // Огнеупоры. — 1953. — № 9. — С. 416–426.
36. **Бойс, Г. В.** Взаимодействие ZrO_2 с карбонатами щелочноземельных металлов / Г. В. Бойс, Е. И. Гундин, Н. А. Михайлова [и др.] // Неорг. мат. — 1976. — Т. 12, № 3. — С. 456–460.
37. **Rog, G.** Calcium zirconate: preparation, properties and application to the solid oxide galvanic cells / G. Rog, M. Dudek, A. Kozłowska-Rog, M. Bucko // Electrochim. Acta. — 2002. — Vol. 47, № 28. — P. 4523–4529.
38. **Pat. 1420103 CN, Int. Cl.7 C 04 B 35/48, 35/484.** Method for producing electric smelting calcium zirconate / Song Z., Li Q., Ma D., Wen J., Yuan F., Deng S.; Zhenzhong Electric Smelting Zi. — № 2001145519; appl. 27.12.01; publ. 28.05.03.
39. **Беляев, И. Н.** Синтез титанатов и цирконатов щелочноземельных металлов из карбонатов и диоксидов в присутствии ионных расплавов / И. Н. Беляев, В. И. Лупейко, И. Налбандян, Т. И. Ефремова // Журн. неорг. химии. — 1979. — Т. 24, № 4. — С. 881–884.
40. **Li, Z.** Low-temperature synthesis of CaZrO_3 powder from molten salts / Z. Li, W. E. Lee, S. Zhang // J. Am. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 90, № 2. — P. 364–368.
41. **Fazli, R.** The effects of raw materials particle size and salt type on formation of nano- CaZrO_3 from molten salts / R. Fazli, M. Fazli, F. Golestani-fard, A. Mirhabibi // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 38, № 7. — P. 5775–5781.
42. **Lee, W. J.** Decreasing of CaZrO_3 sintering temperature with glass frit addition / W. J. Lee, A. Wakahara, B. H. Kim // Ceram. Int. — 2005. — Vol. 31, № 4. — P. 521–524.
43. **Yu, T.** Preparation and characterization of sol-gel derived CaZrO_3 dielectric thin films for high-k applications / T. Yu, W. G. Zhua, C. H. Chen, X. F. Chen, R. G. Krishnan // Phys. B. — 2004. — Vol. 348, № 1–4. — P. 440–445.
44. **Brzezinska-Miecznik, J.** Barium zirconate ceramic powder synthesis by the coprecipitation-calcination technique / J. Brzezinska-Miecznik, K. Haberko, M. M. Bucko // Mater. Lett. — 2002. — Vol. 56, № 3. — P. 273–278.
45. **Gonenli, E.** Chemical synthesis of pure and Gd-doped CaZrO_3 powders / E. Gonenli, A. C. Tas // J. Eur. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 19, № 13/14. — P. 2563–2567.
46. **Ianos, R.** Solution combustions synthesis of calcium zirconate, CaZrO_3 , powders / R. Ianos, P. Barvinschi // J. Solid St. Chem. — 2010. — Vol. 183, № 3. — P. 491–496. ■

Получено 07.10.21

© Б. Л. Красный, К. И. Иконников,
А. Л. Галганова, О. И. Родимов, 2022 г.