

Д. т. н. В. А. Соколов (✉)

ФГБОУ ВПО «Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)»,
Москва, Россия

УДК 666.762.5.046.5 : 621.365.22

О ПОЛУЧЕНИИ ПЛАВЛЕНОГО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Приведены данные по получению плавленного стабилизированного диоксида циркония плавкой в электродуговой печи ЭДП-600М. Получены плавленные кусковые и гранулированные материалы, структура которых представлена кристаллами диоксида циркония кубической модификации. Обсуждена возможность получения стабилизированного диоксида циркония путем электродуговой плавки цирконовой шихты.

Ключевые слова: стабилизированный диоксид циркония (СДЦ), плавленный стабилизированный диоксид циркония (ПСДЦ), моноклинная модификация, циркон, электродуговая печь, кристаллизация расплава, кубическая модификация.

Диоксид циркония, характеризующийся высокой огнеупорностью и низкой теплопроводностью, относится к группе наиболее перспективных материалов, применяемых для интенсификации в металлургии, энергетике, химии и стекловарении. Развитие и расширение таких высокотехнологичных отраслей техники, как аэрокосмическая, радиоэлектроника, атомная, ракетная и др., также связано с использованием различных материалов на основе диоксида циркония. Диоксид циркония, имеющий при комнатной температуре моноклинную структуру кристаллической решетки, при нагревании подвергается полиморфным превращениям, температуры которых, по данным разных исследователей, могут различаться [1]. В интервале 950–1200 °С происходит превращение моноклинной модификации (бадделейт) в тетрагональную, устойчивую до 2200 °С, а выше 2200 °С диоксид циркония переходит в кубическую фазу. Все отмеченные кристаллические формы диоксида циркония обратимы, а переход из моноклинной фазы в тетрагональную и обратно сопровождается изменением объема на 3–5 %.

Объемные изменения огнеупорных изделий, изготовленных из диоксида циркония моноклинной модификации, не позволяют из-за растрескивания использовать их выше 1000 °С. Для устранения объемных изменений диоксид циркония стабилизируют переводом его в устойчивую высокотемпературную

кубическую модификацию путем введения структурно близких к нему оксидов (CaO, MgO, Y₂O₃, CeO₂), образующих устойчивые твердые растворы. В зависимости от количества стабилизирующего агента различают диоксид циркония полностью и частично стабилизированный. Полностью стабилизированный диоксид циркония (СДЦ) получают при добавлении к нему более 16 мол. % CaO, 16 мол. % MgO, 8 мол. % Y₂O₃.

На практике при получении по керамической технологии высокостойких цирконийсодержащих огнеупоров наиболее часто используют CaO, что подтверждается большим количеством исследований в системе ZrO₂–CaO [1]. Повышенная прочность, высокие термостойкость и коррозионная стойкость обеспечили широкое использование материалов и изделий на основе СДЦ в самых разных областях техники. Наиболее успешно СДЦ используют для производства огнеупоров и технической керамики [1, 2].

Основными производителями СДЦ для стран СНГ являются украинские предприятия: ОАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного», ГП «Вольногорский ГТМК» и ГНПП «Цирконий». В России несмотря на высокую потребность единственным предприятием, производящим в настоящее время диоксид циркония и СДЦ в количестве около 6 т/год, при требуемом расширении производства до 120 т/год, является ОАО «Чепецкий механический завод» [3]. Поэтому важнейшие отрасли промышленности (авиационная, ракетно-космическая, металлургическая, керамическая и др.) зависят от зарубежных поставок, а острый дефицит СДЦ является причиной ограничения эффективно-го применения его в новых отраслях.



В. А. Соколов
E-mail: sokolov235@yandex.ru



Рис. 1. Гранулированный ПСДЦ

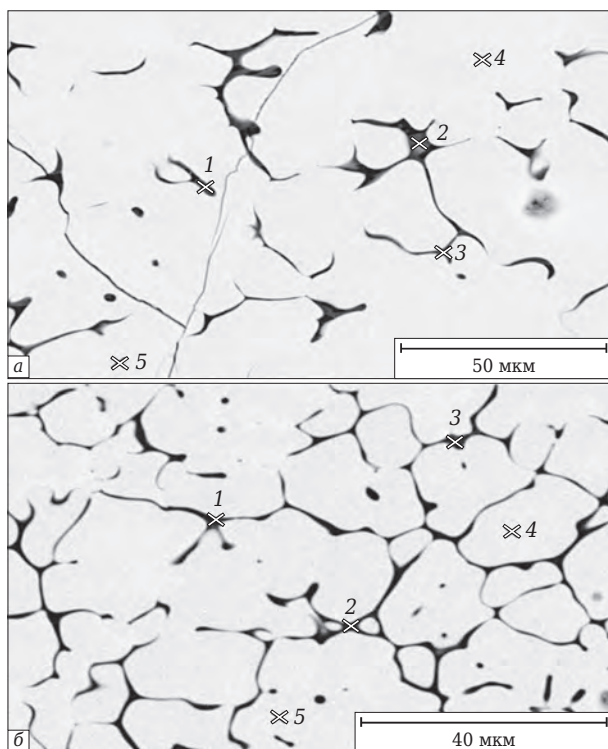


Рис. 2. Микроструктура ПСДЦ: а — литого (отливка), б — гранулированного; 1–5 — точки определения химического состава микрозондированием

Значительное увеличение производства СДЦ промышленного назначения (огнеупоры, керамика, покрытия) в России возможно при расширении термических способов его получения. Считается, что основными способами получения СДЦ с использованием добавок оксидов кальция, магния и иттрия являются электроплавка, обжиг при 1600–1900 °С, а также осаждение компонентов из растворов солей. При этом гидрометаллургическим способом получают соединения циркония с минимальным содержанием примесей и СДЦ, получен-

ный таким образом, используется в медицине и для производства спецкерамики.

Для производства огнеупоров промышленного назначения требования к содержанию примесей в СДЦ несколько снижены, и поэтому для его производства рациональной следует считать электроплавку в дуговой печи [4, 5]. Плавка диоксида циркония из-за высокой температуры плавления 2420 °С представляет значительную трудность и требует больших энергозатрат. Второй трудностью плавки является получение перегретого жидкотекучего расплава с возможностью его максимального слива из печи в литейную форму. Поэтому первые серии плавов проводили с использованием двойной шихты на основе оксидов циркония и кальция с добавками до 6 % кремнезема для снижения тугоплавкости шихты и улучшения литейных свойств расплава [6]. Проведенные эксперименты позволили определить рациональные режимы плавки и литья расплавов с содержанием ZrO_2 более 90 % и выработать требования к созданию электродуговой установки с повышенными энергетическими возможностями [7].

Систематические исследования по получению плавленого стабилизированного диоксида циркония (ПСДЦ) были продолжены на модернизированной установке ЭДП-600М. В качестве сырьевых материалов использовали бадделеитовый порошок марки ПБ-0 (ТУ 1762-003—00186759–2000) с содержанием, %: $ZrO_2 \geq 98,5$, $SiO_2 \leq 0,4$, $Fe_2O_3 \leq 0,1$, $TiO_2 \leq 0,13$, и мел (ГОСТ 8253). После расплавления шихты расплав некоторое время выдерживали и сливали в графитовую форму с получением после естественного отжига отливок массой до 50 кг. Была проведена также серия плавов с грануляцией расплава в воду. Гранулированный ПСДЦ показан на рис. 1.

По данным петрографического анализа, ПСДЦ имеет практически полнокристаллическую структуру и состоит из кристаллов диоксида циркония и небольшого количества стеклофазы, заполняющей промежутки между кристаллами (рис. 2). При этом структура отливки представлена плотным массивом достаточно крупных кристаллов размерами 0,30–0,60 мм (см. рис. 2, а). В структуре гранулированного материала, которую можно оценить как равномерно-зернистую, наблюдается значительное количество отдельных зерен размерами 0,20–0,40 мм (см. рис. 2, б). Химический состав кристаллов и стеклофазы плавленных материалов по данным рентгено-спектрального микрозондирования приведен в таблице. Кристаллическая фаза плавленных материалов, содержащая в среднем: отливка —

Химический состав кристаллов и стеклофазы плавяных материалов, %

Компонент	Гранулированный материал							Отливка						
	кристаллы состава *			стеклофаза состава *				кристаллы состава			стеклофаза состава			
	4	5	ср.	1	2	3	ср.	4	5	ср.	1	2	3	ср.
ZrO ₂	92,40	91,81	91,50	12,90	18,56	23,70	17,02	92,09	91,83	91,75	11,08	14,57	5,75	11,62
CaO	7,60	8,19	8,50	44,84	42,19	40,04	42,95	7,91	8,17	8,25	40,73	38,86	50,54	44,79
SiO ₂	—	—	—	33,67	31,36	28,99	31,82	—	—	—	38,19	36,78	35,22	35,02
Al ₂ O ₃	—	—	—	1,74	1,66	1,46	1,68	—	—	—	3,38	3,17	1,40	1,85
MgO	—	—	—	3,17	2,66	2,82	2,98	—	—	—	1,87	1,64	3,38	3,16
TiO ₂	—	—	—	1,56	1,34	1,20	1,40	—	—	—	2,02	2,05	1,10	1,28
Fe ₂ O ₃	—	—	—	2,13	2,22	1,80	2,15	—	—	—	2,72	2,93	2,60	2,28

* Указаны составы в точках 1–5 (см. рис. 2) и средние составы (ср.) по измерениям девяти образцов огнеупоров.

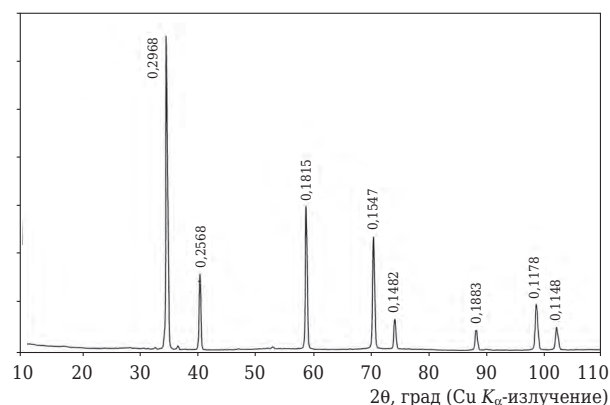


Рис. 3. Рентгенограмма гранулированного ПСДЦ

91,5 % ZrO₂, 8,5 % CaO и гранулы — 91,75 % ZrO₂, 8,25 % CaO, представляет собой твердые растворы в системе ZrO₂–CaO [1]. Стеклофаза отливок и гранулированных материалов, содержащая 11,62–17,02 % ZrO₂, 42,95–44,79 % CaO, 31,82–35,02 SiO₂, по составу относится к высоковязким тугоплавким стеклам.

По данным рентгенофазового анализа, единственным кристаллическим соединением всех исследуемых плавяных материалов (плавянолитых и гранулированных) является диоксид циркония кубической модификации, которую характеризуют все значения межплоскостных расстояний рентгенограммы (рис. 3). Показано, что по химическому и фазовому составам, а также по структуре принципиальных различий у гранулированных материалов и отливок нет. Однако для отливок по сравнению с гранулами характерным является более крупный размер кристаллов диоксида циркония.

Проведенные исследования показали практическую возможность получения ПСДЦ методом электроплавки технического сырья (диоксида циркония или бадделеитового порошка) в дуговой печи. При этом следует отметить, что диоксид циркония металлургического произ-

водства и бадделеитовый порошок являются дорогими и дефицитными материалами. Достаточно перспективной может быть технология получения СДЦ при использовании в качестве сырья цирконового концентрата вместо диоксида циркония. Это может быть осуществлено электродуговой плавкой цирконового концентрата при совмещении двух процессов: обескремнивания циркона при карботермическом восстановлении кремнезема и стабилизации диоксида циркония оксидами кальция или иттрия. При этом важной задачей является определение максимального значения остаточного кремнезема, при котором осуществляется полная стабилизация диоксида циркония.

Предварительные плавки шихты на основе оксидов ZrO₂, SiO₂, CaO в индукционной печи показали, что стабилизирующее действие оксида кальция в плавяных материалах высокоциркониевой области системы ZrO₂–SiO₂–CaO зависит от содержания кремнезема в огнеупорной композиции [6]. В материалах, содержащих 10–32 % SiO₂, оксид кальция является компонентом стеклофазы и стабилизирующего действия на диоксид циркония не оказывает. Эффект стабилизации достигается в материалах с 5 % стеклофазы, в которых основной кристаллической фазой является кубическая модификация ZrO₂. Таким материалом является продукт индукционной плавки ПЦИС 14 (87,6 % ZrO₂, 4,5 % SiO₂, 7,5 % CaO). Этот материал, структуру которого образует стабилизированный диоксид циркония в присутствии около 5 % стеклофазы, может быть основой как плавянолитых огнеупоров, так и огнеупоров, получаемых по керамической технологии. При этом для технологии плавянолитых огнеупоров и получения изделий без трещин важным является наличие структурно-устойчивого кубического диоксида циркония и небольшого количества стеклофазы.

Исследование обескремнивания циркона методом его карботермического разложения в электродуговой печи показало, что при использовании в качестве восстановителя литейного кокса может быть получен плавный продукт с содержанием SiO_2 менее 11 % [8]. Получение ПСДЦ с содержанием SiO_2 менее 5 % требует существенных изменений в технологии подготовки шихты и режимах электродугового плавления.

Полученные экспериментальные результаты позволили определить необходимые ус-

ловия для дальнейшей опытно-промышленной проработки по изготовлению ПСДЦ, а также получению плавного материала на основе стабилизированного диоксида циркония путем электродуговой плавки цирконовой шихты.

* * *

Автор благодарит М. Д. Гаспаряна, С. В. Махова и О. В. Осинина за помощь в проведении представленной работы.

Библиографический список

1. Рутман, Д. С. Высокотемпературные материалы из диоксида циркония / Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, С. Ю. Плинер [и др.]. — М. : Metallurgy, 1985. — 136 с.
2. Соколов, А. Н. Плавные огнеупорные оксиды / А. Н. Соколов, У. Б. Ашимов, А. В. Болотов [и др.]. — М. : Metallurgy, 1988. — 232 с.
3. <http://www.chmz.net/product/keramika/>
4. Соколов, В. А. Дуговые плавильные установки для синтеза и производства плавных огнеупоров / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, П. П. Мамочкин // Новые огнеупоры. — 2009. — № 6. — С. 15–18.

Sokolov, V. A. Arc melting plant for synthesizing and producing fusion-cast / V. A. Sokolov, M. D. Gasparyan, P. P. Mamochkin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 3. — P. 185–188.

5. Соколов, В. А. Плавка циркона в электродуговой печи — метод получения огнеупорных материалов и сырьевых полуфабрикатов / В. А. Соколов // Новые огнеупоры. — 2014. — № 5. — С. 8–10.

Sokolov, V. A. Melting zircon in electric — arc furnace — a method for preparing refractory materials and green semifinished products / V. A. Sokolov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 3. — P. 191–193.

6. Соколов, В. А. Получение плавных огнеупоров в высокоциркониевой области системы $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--CaO}$ / В. А. Соколов // Новые огнеупоры. — 2005. — № 3. — С. 37–40.

Sokolov, V. A. Fusion-cast refractories in the high-zirconia region of the $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--CaO}$ system / V. A. Sokolov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 3. — P. 197–200.

7. Гаспарян, М. Д. Опытнo-промышленная установка ЭДП-600М для плавки тугоплавких оксидных материалов : сб. научных трудов VI международной научно-практической конференции «Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология» / М. Д. Гаспарян, В. А. Соколов. — М. : ИТЕП, НИТУ «МИСиС», 2012. — С. 117, 118.

8. Соколов, В. А. Разложение циркона в электродуговой печи / В. А. Соколов // Цветные металлы. — 2006. — № 7. — С. 59–63. ■

Получено 19.01.15
© В. А. Соколов, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



2nd Iranian Refractory Symposium

19-20 May 2015 - Esfahan - Iran

Organizer
Iran Refractory Society & Esfahan's Mobarakeh Steel Co
In Collaboration with
Iranian Ceramic Society




2-й Иранский симпозиум по огнеупорам

19–20 мая 2015 г. г. Исфахан, Иран

www.conf-refractory.org/en/