

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО ЦИРКОНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Ш.М. Шарафеев

Научный руководитель – профессор В.М. Погребенков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Введение. Силикат циркония $Zr[SiO_4]$ в природе существует в виде минерала циркона, который является ценным с практической точки зрения сырьем. Природный циркон используется в технологии различных видов керамических материалов, а также глушеных эмалей и стекол. Также циркон подвергается глубокой физико-химической переработке с целью получения диоксида циркония, металлического циркония, а также различных цирконийсодержащих солей. Фактором, сдерживающим развитие технологий цирконийсодержащих материалов в России, является отсутствие самостоятельных действующих месторождений циркона. Небольшие его количества содержатся в ильменит-рутиловых россыпях, которые часто содержат кварц и глинистые минералы. Вследствие этого добыча циркона сопряжена с большими технологическими трудностями из-за необходимости в многоступенчатом обогащении руды для получения цирконовых концентратов удовлетворительного качества. В работе [7] отмечается, что производственный комплекс РФ находится в сильной импортной зависимости в поставках циркона со стороны Украины, Австралии и США, что негативно сказывается на экономическом благополучии страны. Повышение экономической целесообразности разработки цирконовых месторождений на территории России может быть достигнуто за счет дополнительной стимуляции спроса на цирконовый концентрат путем разработки новых технологий переработки циркона и получения цирконийсодержащих материалов.

В настоящее время перспективным методом переработки цирконового концентрата является его плазменная обработка, в результате которой силикат циркония подвергается плавлению и диссоциации на диоксиды циркония и кремния [2, 4, 5]. Продукт плазменной обработки циркона (PDZ – Plasma Dissociated Zircon) представляет собой сферические частицы, сложенные кристаллическими зернами моноклинного ZrO_2 , соединенными между собой прослойками кварцевого стекла. Наряду с методами, позволяющими получать чистый ZrO_2 из PDZ, практический интерес представляет использование данного продукта как высокоомогенной смеси из оксидов циркония и кремния для получения цирконовой и бадделеитоцирконовой керамики [3]. Высокая химическая активность аморфного кремнезема в PDZ позволяет эффективно удалять его при кипячении в щелочных растворах, что делает возможным регулирование химического и фазового состава керамики, однако при этом спекание материалов затрудняется [6]. Перспективным способом активации кремнеземсодержащих материалов к твердофазным процессам (в том числе к спеканию) является их обработка с помощью гидрофторида аммония (ГДФА), который преимущественно взаимодействует со структурным или примесным диоксидом кремния с образованием гексафторосиликата аммония (ГФСА), сублимационное удаление которого приводит к обескремниванию смесей или минералов. При этом взаимодействие ГДФА с зернами диоксида циркония приводит к их частичной деструкции за счет образования на их поверхности гептафтороцирконата аммония, который при нагревании разлагается до тетрафторида циркония. Таким образом, обработка PDZ с помощью ГДФА потенциально позволяет регулировать химический состав керамики в системе $ZrO_2 - SiO_2$ и интенсифицировать процессы спекания и синтеза материалов, что делает исследования в области получения керамики на основе нелетучих продуктов фтораммонийной обработки PDZ актуальными.

Цель работы. Получение бадделеитоцирконовой керамики на основе продуктов фтораммонийной обработки PDZ.

Методика проведения работы. В работе был использован продукт плазменной обработки природного цирконового концентрата марки КЦЗ, который измельчался в шаровой мельнице до величины удельной поверхности, равной $7 \text{ м}^2 / \text{г}$ (по ПСХ-2). Составы шихт PDZ с ГДФА (таблица 1) рассчитывались в предположении о том, что в процессе фторирования участвует только диоксид кремния по общей схеме реакции:

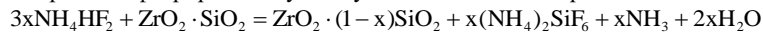


Таблица 1

Компонентные составы шихт для фторирования

№	Мольное отношение ГДФА/PDZ, моль/моль	Теоретический продукт реакции по уравнению	Массовое содержание плазмодиссоциированного циркона, мас. %	Массовое содержание гидрофторида аммония, мас. %
F-PDZ-0	0,0/1,0	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	100,00	0,00
F-PDZ-1	0,5/1,0	$ZrO_2 \cdot 0,83SiO_2$	86,54	13,46
F-PDZ-2	1,0/1,0	$ZrO_2 \cdot 0,67SiO_2$	76,27	23,73

Фтораммонийная активация проводилась путем термообработки смесей PDZ с ГДФА при температуре $180 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Продукты фторирования измельчались в фарфоровой ступке, после чего производилась их термообработка при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ для сублимационной очистки нелетучих продуктов фторирования от гексафторосиликата аммония и остаточного непрореагировавшего ГДФА. Для сравнения характеристик спекания дополнительно готовилась смесь из диоксида циркония и диоксида кремния в соотношении 1:1 моль. Смешивание компонентов осуществлялось в шаровой мельнице путем длительного совместного помола соответствующих реактивов квалификации «ХЧ». Из полученных материалов методом полусухого прессования формовались образцы в виде

дисков, которые обжигались в электропечи с хромитлантановыми нагревателями при 1500, 1550 и 1600 °С с выдержкой при конечной температуре в течение 4 часов.

Результаты. Фазовый состав продуктов фтораммонийной активации PDZ сложен моноклинным диоксидом циркония, аморфным кремнеземом и небольшим количеством тетрафторида циркония, образовавшимся после разложения гексафтороцирконата аммония. В процессе обжига в среде воздуха фторид циркония ZrF_4 способен частично взаимодействовать с кислородом воздуха с образованием оксифторида циркония $ZrOF_2$. Большая часть фторида циркония согласно данным синхронного термического анализа сублимирует при температуре около 600 °С, не оказывая значительного влияния на фазообразование в процессе обжига.

Фазовый состав обожженных материалов представлен силикатом циркония и моноклинным диоксидом циркония. Количество диоксида циркония закономерно увеличивается при увеличении степени фтораммонийной обработки (от состава F-PDZ-0 к составу F-PDZ-2). Температура обжига не влияет на количественные соотношения между цирконом и бадделентом в полученных материалах, что свидетельствует о том, что процесс синтеза циркона завершается до температуры 1500 °С. Для смеси оксидов циркония и кремния наблюдается увеличение количества силиката циркония при увеличении температуры.

Результаты определения характеристик обожженных образцов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Характеристики спеченных материалов в зависимости от температуры обжига

Температура обжига, °С	Водопоглощение, %	Пористость открытая, %	Средняя плотность, г / см ³	Огневая линейная усадка, %
F-PDZ-0				
1500	10,00	28,89	2,87	3,2
1550	3,30	19,21	3,20	9,4
1600	1,10	1,89	3,75	11,8
F-PDZ-1				
1500	5,09	18,39	3,61	8,3
1550	1,68	6,91	4,11	11,9
1600	1,19	5,07	4,27	13,2
F-PDZ-2				
1500	5,68	19,62	3,45	8,0
1550	1,99	8,13	4,07	11,8
1600	1,20	5,00	4,16	13,2
Смесь оксидов циркония и кремния				
1500	10,48	28,54	2,72	0,3
1550	9,15	25,47	2,78	1,6
1600	2,01	6,73	3,35	6,4

Для образцов всех серий наблюдается повышение степени их спекания при увеличении температуры обжига, однако полное спекание образцов до нулевой открытой пористости не достигается. При этом стоит отметить, что материалы на основе подвергнутого фтораммонийной обработке PDZ спекаются более интенсивно. Спекание PDZ протекает более интенсивно, чем смесь из индивидуальных оксидов, что обусловлено значительно более высокой однородностью распределения ZrO_2 и SiO_2 в продукте плазменной обработки циркона. Результаты измерений характеристик образцов составов F-PDZ-1 и F-PDZ-2 свидетельствуют о том, что при увеличении степени фтораммонийной обработки избыточное количество диоксида циркония негативно влияет на процессы спекания керамики, несмотря на более высокую степень активации исходных материалов. Снижение способности к спеканию происходит как вследствие того, что диоксид циркония спекается труднее, чем силикат циркония, так и по причине обратимого полиморфизма ZrO_2 , который при охлаждении из тетрагональной модификации переходит в моноклинную, обладающую меньшей плотностью [1, 6].

Литература

1. Garvie R.C. Improved thermal shock resistant refractories from plasma-dissociated zircon // Journal of Material Science. – 1979. – Vol. 14. – P. 817 – 822.
2. Evans A.M. Williamson J.P.H. Composition and microstructure of dissociated zircon produced in a plasma furnace // Journal of Material Science. – 1977. – Vol. 12. – P. 779 – 790.
3. McPherson R. Rao R. Shafer B.V. The reassociation of plasma dissociated zircon // Journal of Material Science. – 1985. – Vol. 20. – P. 2597 – 2602.
4. McPherson R. Shafer B.V. Spherulites and phase separation in plasma-dissociated zircon // Journal of Material Science. – 1984. – Vol. 19. – P. 2696 – 2704.
5. Rendtorff N.M. et al. Plasma Dissociated Zircon (PDZ) processing; Influence of the Zr:Si Ration in the composition, microstructure and thermal recrystallization // Procedia Materials Science. – 2012. – Vol. 1. – P. 337 – 342.
6. Williamson J.P.H. Lloyd D.E. The characterization of ceramic bodies produced from plasma dissociated zircon // Journal of Material Science. – 1981. – Vol. 16. – P. 1264 – 1272.
7. Ларичкин Ф.Д. и др. Циркон: ресурсы, рынки, перспективы // Цветные металлы. – 2013. – № 11. – С.14 – 17.