

## **Фазообразование в материалах системы $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ на основе цирконового концентрата и глинозема**

**С. Е. Порозова, В. Б. Кульметьева, Б. Л. Красный,  
В. П. Тарасовский, А. Б. Красный**

---

Методами рентгеноструктурного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света и термомеханического анализа изучено фазообразование в композиционных материалах на основе природного цирконового концентрата Zircon F Grade (поставка Possen Erzkonter, Германия) и глинозема при термообработке. Показано, что основные процессы диссоциации и появления новых фаз происходят в интервале температур 1450 – 1550 °С. Определены температуры образования и проведена сравнительная характеристика содержания в смесях циркона, муллита, диоксида циркония моноклинной и тетрагональной модификаций.

**Ключевые слова:** цирконовый концентрат, глинозем, фазообразование, муллит, диоксид циркония.

---

Phase-formation in the composites on the basis of the native concentrate Zircon F Grade (supply of Possen Erzkonter, Germany) and alumina are investigated during the heat treatment by X-ray crystal analysis, Raman spectroscopy and termomechanical analysis. It is shown, that the base processes of the dissociation and the new phase formation take place from 1450 to 1550 °C. The formation temperatures are determined and comparative characteristic of the zircon, mullite, monoclinic and tetragonal zirconia contents are carried out.

**Key words:** zircon concentrate, alumina, phase-formation, mullite, zirconia.

---

### **Введение**

В керамической промышленности традиционными композициями являются смеси циркона с глиноземом, используемые для получения керамических материалов, широко применяемых в черной и цветной металлургии, различных отраслях химии. Фазовый состав получаемых материалов зависит от соотношения компонентов в смеси и условий термообработки, однако такие материалы обязательно содержат диоксид циркония и муллит, образующиеся при термическом разложении циркона и взаимодействии выделяющегося диоксида кремния с глиноземом [1]. Данные о температуре разложения, встречающиеся в литературе, чрезвычайно многообразны. Разные авторы указывают на температуры от 1278 до 1700 °С [1, 2]. Подобные расхождения

характерны для природных сырьевых материалов и обусловлены обычно наличием примесей. В связи с этим при использовании сырья разных месторождений и фирм-производителей необходимо знать особенности поведения цирконовых концентратов, в том числе и в смеси с глиноземом. Эти данные чрезвычайно важны для получения высококачественных огнеупорных материалов в условиях современного рынка с его сложной конъюнктурой и широким выбором сырьевых материалов. Проведение подобных исследований в последнее время значительно активизировалось за рубежом [3 – 6].

Цель исследования — изучение фазообразования в композиционных материалах на основе природного цирконового концентрата Zircon F Grade (поставка Possen Erzkonter, Германия) и глинозема при термообработке.

### Экспериментальная часть

Измельчение и одновременно смешивание компонентов проводили в водной среде в планетарной мельнице “Санд” в халцедоновых барабанах с халцедоновыми мелющими телами, при скорости вращения 160 об./мин в течение 4 ч при соотношении порошка, воды и мелющих тел 1:1:2. Удельную поверхность порошков определяли на приборе Sorbi 4.1 методом тепловой десорбции азота. Размер частиц порошков исследовали на оптическом микроскопе МЕТАМ-ЛВ-31 при увеличении  $\times 1000 - 1300$ . Термообработку порошков в свободной насыпке проводили на воздухе в электропечах с лантанхромитовыми нагревателями.

Фазовый состав смесей определяли на дифрактометре XRD-6000, Shimadzu. КР-спектры получали на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света “SENTERRA” (Bruker). Исследования деформации образцов при температурном воздействии в атмосфере аргона проводили на термомеханическом анализаторе/дилатометре Setaram (Франция).

### Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены характеристики смесей порошков после смешивания в водной среде в течение 4 ч.

Таблица 1

№	Состав смеси, %		Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр частиц, мкм
	Zircon F	глинозем		
1	100	—	3,20	1,65
2	90	10	3,42	1,29
3	80	20	2,90	—
4	60	40	3,12	1,69
5	40	60	2,59	2,44
6	20	80	3,33	1,38
7	—	100	2,41	1,72

Термообработку смесей проводили в свободной насыпке в течение 1 ч при 1400 – 1650°С. Фазовый состав порошков исследовали методом рентгеноструктурного анализа. Исходные смеси в соответствии с составом содержали только циркон и корунд. При оценке стехиометричности структуры вещества часто используют соотношение интенсивностей пиков. Для оценки структурных изменений циркона взяты соотношения интенсивностей пиков с межплоскостными расстояниями 3,30 ( $I_{100}$ ) и 2,52 Å ( $I_{54}$ ) — табличное соотношение интенсивностей этих пиков 1,87. В порошке циркона после размола соотношение

$I_{3,29}/I_{2,52} = 5$ , то есть существенно больше. При содержании в смесях 40 – 60 % циркона  $I_{3,29}/I_{2,52} = 3,8 - 3,9$ . Таким образом, после механической обработки для смешивания порошков, сопровождающейся их измельчением, пики циркона на дифрактограммах не соответствуют по интенсивности табличным значениям (International Centre for Diffraction Data. PDF-2, № 83-1375).

После термообработки при 1400°С фазовый состав порошков не изменился, однако соотношение интенсивностей пиков  $I_{3,29}/I_{2,52}$  у чистого циркона стало 1,88, то есть практически сравнялось с табличным значением. У порошков смесей соотношение  $I_{3,29}/I_{2,52}$  составило от 1,95 (при 90 масс. % циркона) до 2,55 (при 20 масс. % циркона).

Изменение относительного содержания циркона и корунда оценивали по изменению соотношения интенсивностей пиков циркона 3,30 ( $I_{100}$ ) и корунда 2,55 ( $I_{100}$ ). При термообработке порошковых смесей при температуре 1400°С соотношение циркона и корунда осталось неизменным для каждого из составов. В порошках отсутствовали какие-либо реакции между компонентами. На рис. 1 приведены спектры комбинационного рассеяния смесей после прокаливания при 1400°С. Спектр циркона (рис. 1а)

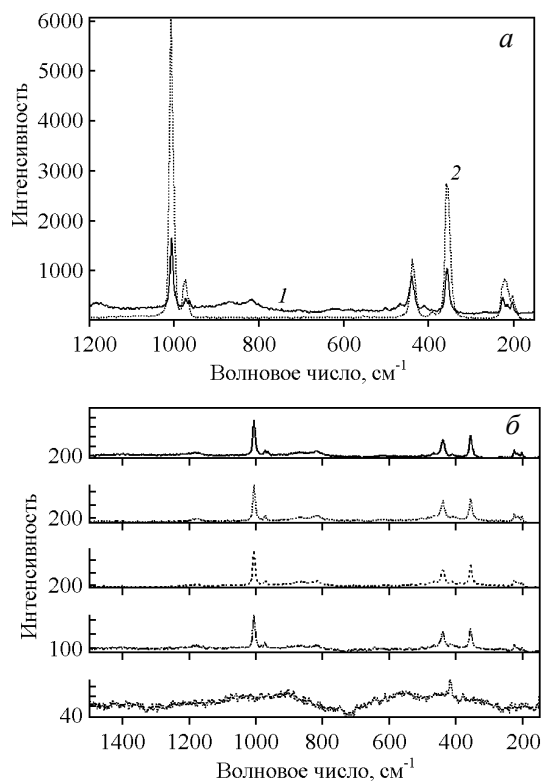


Рис. 1. КР-спектры прокаленных смесей: а – порошок циркона и циркон из лицензионной библиотеки; б – порошки с различным содержанием циркона.

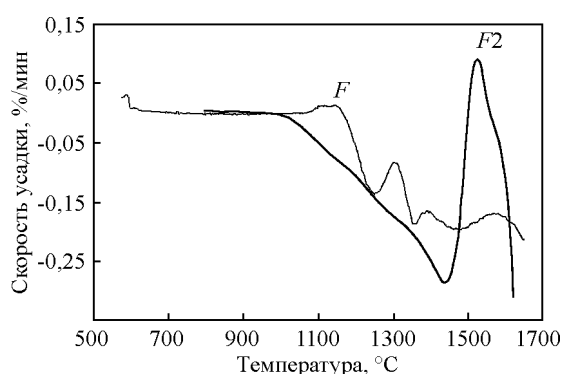


Рис. 2. Скорость усадки чистого цирконового концентрата Zircon F (F) и смеси, содержащей 55 масс. % цирконового концентрата и 45 масс. % оксида алюминия (F2).

соответствует спектру циркона из лицензионной библиотеки. По мере снижения содержания циркона КР-спектры практически не меняются, что указывает на то, что циркон хорошо окристаллизован, и появление новых соединений не наблюдается. Последний спектр — спектр чистого глинозема выражен очень слабо.

На рис. 2 приведены данные термомеханического анализа чистого цирконового концентрата и смеси, содержащей 55 масс. % цирконового концентрата и 45 масс. % оксида алюминия. На кривой скорости усадки цирконового концентрата есть несколько перегибов, по-видимому, связанных с процессами фазообразования с участием примесей, не фиксируемые методом рентгенофазового анализа.

В смеси циркона с глиноземом изменение скорости усадки материала отмечено уже при 1000 °C. Обычно в каолиновых составах при этой температуре начинается образование муллита [7]. По-видимому, здесь начинается реакция глинозема со свободной двуокисью кремния, имеющейся в составе концентрата. Выше 1400 °C происходит очень резкое замедление усадки. После 1550 °C скорость усадки вновь возрастает. Таким образом, основные процессы диссоциации и появления новых фаз происходят в интервале 1450 – 1550 °C. Именно этот интервал является критическим для изделий на основе цирконового концентрата Zircon F и глинозема.

На рис. 3 приведены КР-спектры смесей циркона с глиноземом после прокаливании при 1500 °C. Резкое усложнение вида спектра, особенно при высоком содержании глинозема (спектр б), свидетельствует об интенсивном разложении циркона и начале реакций образования алюмосиликатных соединений. Практически не изменился только спектр чистого цирконового концентрата (спектр 1).

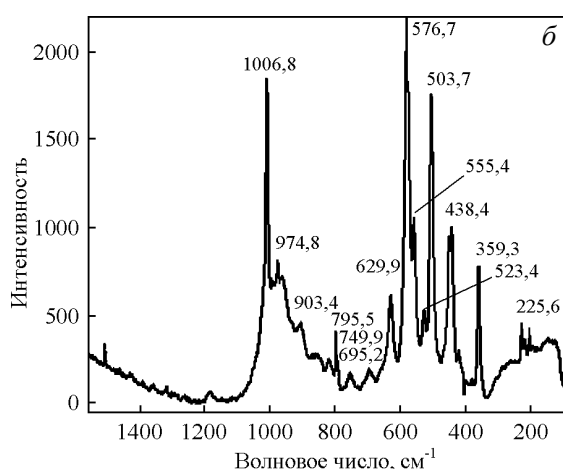
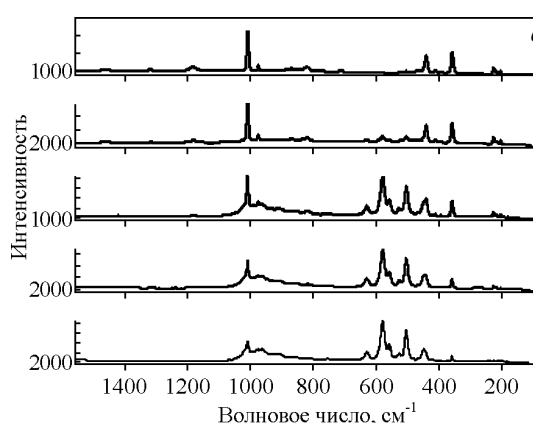


Рис. 3. КР-спектры прокаленных при 1500 °C смесей: 1 — цирконовый концентрат; 2 — 90 %; 3 — 80 %; 4 — 60 %; 5 — 40 %; 6 — 20 % цирконового концентрата.

На рис. 4 представлены КР-спектры смесей после термообработки при 1600 °C. Цирконовый концентрат при этих условиях еще практически не подвергся разложению [8], пики циркона хорошо идентифицируются [9], другие — практически отсутствуют. Спектры смесей сильно усложнены, поскольку на них фиксируются линии нескольких соединений. Не менее сложны и КР-спектры смесей после термообработки при 1650 °C.

Рентгенофазовый анализ смесей позволяет более точно идентифицировать отдельные соединения (в основном из-за наличия хорошо развитой эталонной базы, отсутствующей в КР-спектроскопии неорганических соединений). В табл. 2 приведен качественный фазовый состав различных смесей после термообработки при 1500 – 1600 °C. Муллит в смесях появляется раньше, чем диоксид циркония, что позволяет говорить о том, что реакция образования муллита идет, в основном, при непосредственном

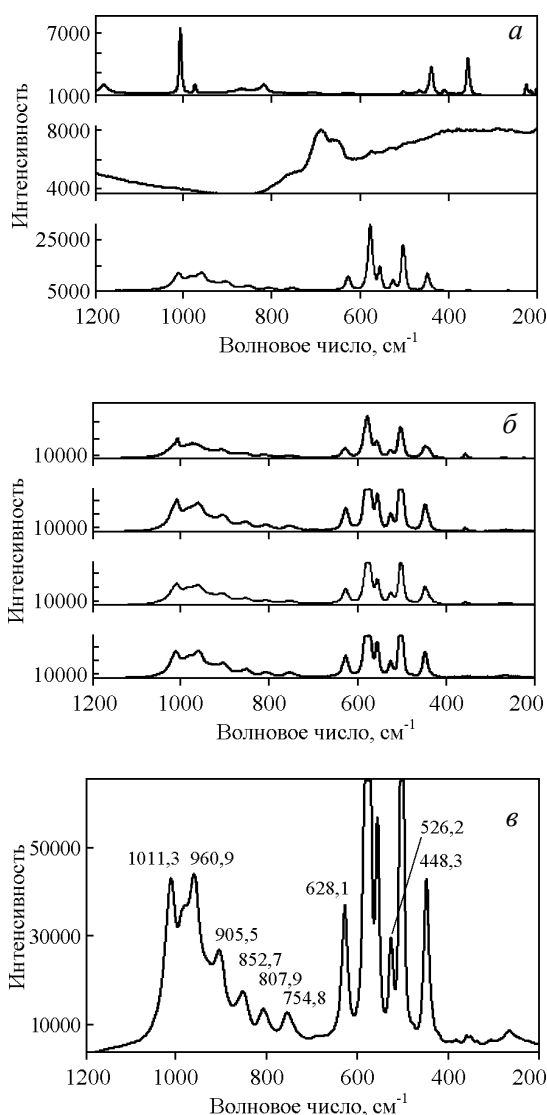


Рис. 4. Влияние температуры термообработки (1600 °С, 1 ч) на КР-спектры циркон-корундовых смесей. а: 1 – Zircon F без добавок; 2 – глинозем; 3 – смесь 6 (80 % глинозема); б: 1 – смесь 2 (90 % цирконового концентрата); 2 – смесь 3 (80 %); 3 – смесь 4 (60 %); 4 – смесь 5 (40 %); в – КР-спектр циркон-корундовой смеси 5.

взаимодействии циркона и оксида алюминия с выделением моноклинного диоксида циркония.

Тетрагональный диоксид циркония появляется при более высокой температуре термообработки, чем моноклинный, и, по-видимому, является продуктом разложения цирконового концентрата, точнее тех его компонентов, в состав которых входят примеси оксидов железа и титана. Наличие корунда в смесях, содержащих 60 – 80 % цирконового концентрата, свидетельствует о том, что время выдержки (1 ч) недостаточно для осуществления твердофазных

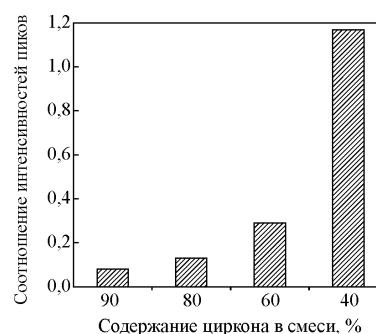


Рис. 5. Изменение соотношения интенсивностей пиков моноклинного диоксида циркония и циркона при варьировании содержания циркона в смеси (температура термообработки 1600 °С).

Таблица 2

Влияние температуры термообработки на фазовый состав смесей цирконового концентрата и глинозема

Содержание цирконового концентрата, %	T, °С	Качественный фазовый состав
100	1500	Циркон
90	1500	Циркон, муллит
80	1500	Циркон, муллит, корунд, ZrO <sub>2</sub> (м)
60	1500	Циркон, муллит, корунд, ZrO <sub>2</sub> (м)
40	1500	Циркон, муллит, корунд, ZrO <sub>2</sub> (м)
20	1500	Циркон, муллит, корунд, ZrO <sub>2</sub> (м)
—	1500	Корунд
100	1600	Циркон
90	1600	Циркон, муллит, ZrO <sub>2</sub> (м)
80	1600	Циркон, муллит, корунд, ZrO <sub>2</sub> (м)
60	1600	Циркон, муллит, корунд, ZrO <sub>2</sub> (м), ZrO <sub>2</sub> (т)
40	1600	Циркон, муллит, корунд, ZrO <sub>2</sub> (м), ZrO <sub>2</sub> (т)
20	1600	Циркон, муллит, корунд, ZrO <sub>2</sub> (м), ZrO <sub>2</sub> (т)
—	1600	Корунд

м — моноклинный, т — тетрагональный.

реакций. При разработке технологических процессов необходимо учитывать этот фактор и предусматривать дополнительные выдержки при 1500 – 1550 °С.

На рис. 5 приведена диаграмма, иллюстрирующая соотношение интенсивностей пиков моноклинного диоксида циркония и циркона при варьировании содержания циркона в смеси с глиноземом после термообработки в течение 1 ч при 1600 °С.

Для оценки изменений содержания моноклинного диоксида циркония в смесях циркона и глинозема взяты соотношения интенсивностей близлежащих пиков диоксида циркония с межплоскостным расстоянием 3,16 Å ( $I_{100}$ ) и циркона с межплоскостным расстоянием 3,30 Å ( $I_{100}$ ). Соотношение  $I_{3,16}/I_{3,30}$  возрастает по мере снижения содержания циркона в смеси, достигая 8,2 при 20 % циркона (на рис.5 не показано). Таким образом, содержание моноклин-

ного диоксида циркония в смесях находится в прямой зависимости от содержания глинозема. При этом соотношение интенсивностей близлежащих пиков тетрагонального и моноклинного диоксида циркония ( $I_{2,95} / I_{2,84}$ ) остается практически неизменным в интервале 20 – 60 % циркона в смесях, то есть с увеличением содержания моноклинного диоксида циркония возрастает и количество тетрагонального диоксида циркония.

## Выводы

1. Основные процессы диссоциации и появления новых фаз происходят в интервале 1450 – 1550°C. Именно этот интервал является критическим для изделий на основе цирконового концентрата Zircon F и глинозема.

2. Муллит при термообработке смесей появляется раньше, чем диоксид циркония, что позволяет говорить о том, что реакция образования муллита идет при непосредственном взаимодействии свободного диоксида кремния в цирконовом концентрате с оксидом алюминия и циркона с оксидом алюминия с выделением моноклинного диоксида циркония. Тетрагональный диоксид циркония появляется при более высокой температуре термообработки, чем моноклинный, и, по-видимому, является продуктом разложения цирконового концентрата.

3. Содержание моноклинного диоксида циркония в смесях находится в прямой зависимости от содержания глинозема. С увеличением содержания

моноклинного диоксида циркония возрастает и количество тетрагонального диоксида циркония.

## Литература

1. Kaiser A., Lobert M., Telle R. Thermal stability of zircon ( $ZrSiO_4$ ). Journal of the European Ceramic Society, 2008, v. 28, p. 2199 – 2211.
2. Диаграммы состояния силикатных систем. Тройные силикатные системы. Под ред. В.П. Барзаковского. Вып. 3. Л.: Наука, 1972, 448 с.
3. Rendtorff N., Garrido L., Aglietti E. Mullite–zirconia–zircon composites: Properties and thermal shock resistance. Ceramics International, 2009, v. 35, p. 779 – 786.
4. Ibarra Castro M.N., Almanza Robles J.M., Cortes Hernandez D.A. et al. Development of mullite/zirconia composites from a mixture of aluminum dross and zircon. Ceramics International, 2009, v. 35, p. 921 – 924.
5. Garrido L.B., Aglietti E.F., Martorello L. et al. Hardness and fracture toughness of mullite–zirconia composites obtained by slip casting. Materials Science and Engineering A, 2006, v. 419, p. 290 – 296.
6. Zhao S., Huang Y., Wang C. et al. Mullite formation from reaction sintering of  $ZrSiO_4/\alpha-Al_2O_3$  mixtures. Materials Letters, 2003, v. 57, p. 1716 – 1722.
7. Августиник А.И. Керамика. Изд. 2-е, перераб. и доп. Л.: Стройиздат, 1975, 592 с.
8. Анциферов В.Н., Кульметьева В.Б., Порозова С.Е. и др. Особенности термического разложения цирконовых концентратов различных месторождений. Огнеупоры и техническая керамика, 2008, № 11 – 12, с. 56 – 59.
9. Орлов Р.Ю., Вигасина М.Ф., Успенская М.Е. Спектры комбинационного рассеяния минералов (справочник). М.: ГЕОС, 2007. 142 с.

**Порозова Светлана Евгеньевна** — Научный центр порошкового материаловедения ГОУ ВПО “Пермский государственный технический университет” (г. Пермь), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области исследований и разработки керамических материалов на основе оксидных систем. E-mail: [keramik@pm.pstu.ac.ru](mailto:keramik@pm.pstu.ac.ru).

**Кульметьева Валентина Борисовна** — Научный центр порошкового материаловедения ГОУ ВПО “Пермский государственный технический университет” (г. Пермь), кандидат технических наук, научный сотрудник. Специалист в области исследования и разработки керамических материалов на основе оксидных систем. E-mail: [keramik@pm.pstu.ac.ru](mailto:keramik@pm.pstu.ac.ru).

**Красный Борис Лазаревич** — ЗАО “Научно-технический центр “Бакор” (г. Щербинка Московской обл.), доктор технических наук, генеральный директор. Специалист в области разработки и внедрения керамических материалов на основе оксидных систем. E-mail: [krasnuyntcbacor@mail.ru](mailto:krasnuyntcbacor@mail.ru).

**Тарасовский Вадим Павлович** — ЗАО “Научно-технический центр “Бакор” (г. Щербинка Московской обл.), кандидат технических наук, заместитель генерального директора по науке. Специалист в области исследования и разработки керамических материалов на основе оксидных систем. E-mail: [tarasvp@mail.ru](mailto:tarasvp@mail.ru).

**Красный Александр Борисович** — ЗАО “Научно-технический центр “Бакор” (г. Щербинка Московской обл.), председатель совета директоров ЗАО “НТЦ “Бакор”. Специалист в области разработки и внедрения керамических материалов на основе оксидных систем. E-mail: [krasnuyntcbacor@mail.ru](mailto:krasnuyntcbacor@mail.ru).