



Feuerfeste Zirkon-Erzeugnisse

DERA-Rohstoffdialog, Berlin, 11.12.2012

F. Brunk

1

- **Einleitung**
- **ZrO₂-haltige Rohstoffe**
 - Zirkon (ZrO₂ · SiO₂)
 - Zirkonia (ZrO₂)
 - Sekundärrohstoffe, Recycling
- **Geformte feuerfeste Erzeugnisse**
 - Zirkonprodukte
 - AZS-Produkte (schmelzgegossen, gesintert)
 - ZrO₂-Produkte (schmelzgegossen, gesintert)
- **Ungeformte feuerfeste Erzeugnisse**
- **Zusammenfassung**

Definition feuerfeste Erzeugnisse: Nichtmetallisch anorganische Werkstoffe mit einer Feuerfestigkeit = Kegelfallpunkt (-temperatur) von $\geq 1.500\text{ }^{\circ}\text{C}$

→ keine anwendungstechnische Bedeutung!

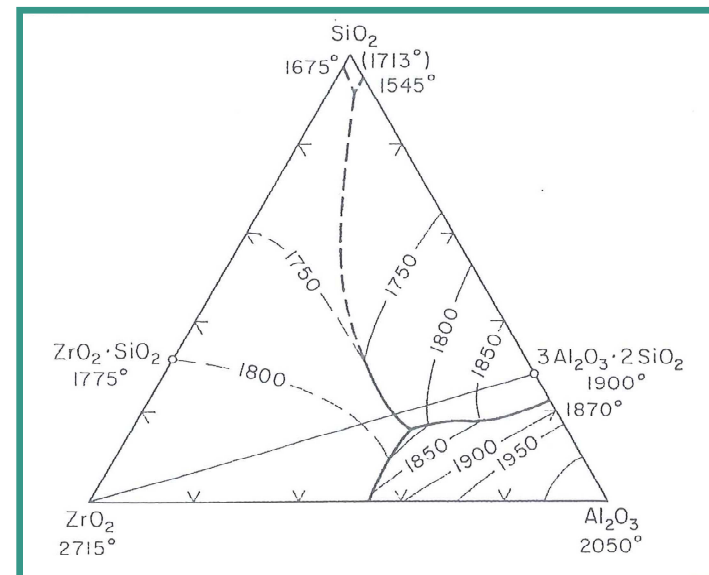
Allgemeiner Sprachgebrauch: Erzeugnisse, die bei hohen Temperaturen (etwa $600 - > 2.000\text{ }^{\circ}\text{C}$) eingesetzt werden.



Chemische Zuordnung ZrO_2 -haltiger Werkstoffe im Dreistoffsystem ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 , 3 Typen:

- Zirkon-Werkstoffe ($\text{ZrO}_2 \leq 70\%$, SiO_2)
- Alumina-Zirkon-Silika-Produkte (Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2)
- Zirkoniumoxid-Werkstoffe ($\text{ZrO}_2 > 70\%$)

Charakteristisch: hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber einer Vielzahl aggressiver Medien (saure Schmelzen, flüssige Legierungen)



Zirkon = Zirkoniumsilikat (fälschlich auch als Zirkonsilikat bezeichnet),
einzige stabile, refraktäre Verbindung im System ZrO_2-SiO_2

- natürlich vorkommendes, feinkörniges Mineral Zirkon ($ZrSiO_4$)
 - ▶ theoretische chemische Zusammensetzung: 67,23 % ZrO_2 und 32,77 % SiO_2
 - ▶ durch Verwitterung und Ausschwemmung entstanden
(sekundäre Mineralanreicherung, sog. „Schwermineralseifen“, Dichte Zirkon ca. $4,6 \text{ g/cm}^3$)
 - ↳ Vorkommen in Sedimenten wie Sand und Kies (tonhaltig)
- Konzentration der Zirkonweltproduktion auf küstennahe Lagerstätten:
Australien (40 % der Weltfördermenge in 2010) und Südafrika (30 %) + > 12 Länder

In 2010: weltweiter Zirkon-Verbrauch ca. 1,4 Mio. t

▶ 14 % für feuerfeste Erzeugnisse (ca. 200.000 t)

▶ 55 % für Keramikprodukte

Australien: Zirkon wird als Nebenprodukt von Ilmenit (FeTiO_3) und Rutil (TiO_2) gefördert (Anteil $\approx 25\%$ bezogen auf einen Gesamtwertstoffanteil von 2%). Aufbereitung:

- ▶ Trocken- und Nasssiebung (Hydrozyklone), magnetische und elektrostatische Trennung → Zirkonsande $0,06\text{-}0,3\text{ mm}$ Körnung, Reinheit $\geq 99,5\%$



- Lagerstättenabhängige Rohstoffverunreinigungen, im Wesentlichen: TiO_2 ($0,2\text{-}0,5\%$), Fe_2O_3 (ca. $0,2\%$), Al_2O_3 (ca. $0,3\%$)
- Zu beachten: Enthält immer geringe Anteile an natürlich radioaktivem Hafnium (HfO_2 , ca. $0,5\text{-}2\%$) und Spuren von Thorium und Uran.

Zirkonia = Zirkoniumoxid (Mineral Baddeleyit)

- Einzige, kommerziell genutzte Lagerstätte in Kovdor (Russland, nordfinnische Grenze)
 - ▶ Abbau von Eisenerz und Apatit (Kaziumphosphat), insg. > 7 Mio. t/a

↳ Baddeleyit wird als **Nebenprodukt** gewonnen (97,5-98,5 % ZrO_2), in 2011: **8.800 t**

- **Hauptbedarfsmenge** für feuerfeste Zwecke wird **synthetisch** aus Zirkonsanden durch **Schmelzreduktion** gewonnen („Fused Zirconia“):

Schmelzen von Zirkon + Koks im Lichtbogenofen bei ca. 2.700-2.800 °C ($SiO_{gas} \uparrow$)

→ nach Abkühlung, Zerkleinerung in definierte Kornklassen



- Fused **Zirkonia-Mullit** (ca. 35-40 % ZrO_2), vergleichbarer Herstellungsprozess
 - ▶ Rohstoffe sind Zirkon + kalzinierte Tonerde, Prozesstemperatur ca. 1.900 °C
- Hersteller von Fused Zirkonia in: USA, Russland, Australien und China

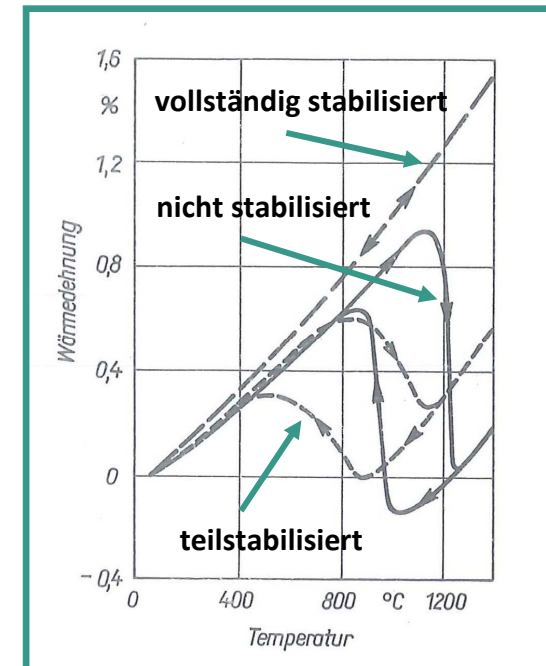
Weltweiter ZrO_2 -Verbrauch für feuerfeste Produkte (2004)

- ▶ 21.000 t (Hauptmenge, ca. 40 % des Gesamtbedarfs)

ZrO₂-Polymorphie: drei temperaturabhängige, reversible Modifikationswechsel
(monoklin ↔ tetragonal ↔ kubisch bei > 2.300 °C)

↳ technische Bedeutung: *monoklin* ↔ *tetragonal* bei ca. 1.100 °C → Volumenänderung um ca. 8 % !!! („Wärmeausdehnungshysterese“) ▶ **Rissbildungsgefahr**

- ▶ definierter Einbau von „Stabilisatoren“ in das ZrO_2 -Kristallgitter (CaO oder MgO, Typen: CSZ, PSZ, TZP), Zugabe erfolgt bereits im Schmelzreduktionsprozess



Rohstoffmarkt für Zirkon und ZrO_2 (auch längerfristig betrachtet):

- riesiges Angebotsdefizit
- bei steigender Nachfrage (China)
- und adäquat steigende Preise (Nebengewinnungsprodukt)



↳ **Einsatz kostengünstiger Recyclingmaterialien** (soweit darstellbar)

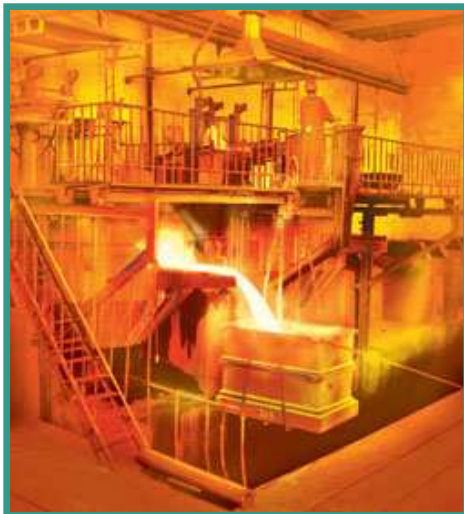
- ✦ Im Wesentlichen: sortierte und gereinigte Ausbruchmaterialien aus Glasschmelzöfen (AZS- und Zirkonsteine)

Deutschland: Jährlich werden einige tausend Tonnen für die Herstellung geformter und ungeformter feuerfester Erzeugnisse verwendet.



Grobe Unterteilung nach dem Herstellungsprozess:

Schmelzgegossene Erzeugnisse
(Herstellung über die Schmelze)



Gesinterte (gebrannte) Erzeugnisse



Weitere Unterteilung nach dem Formgebungsverfahren

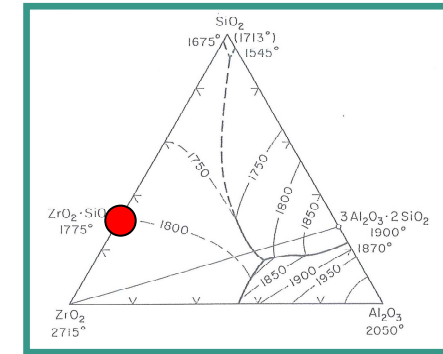
adäquat definierter, abgestufter Versatzkornaufbau
(Prägung der späteren Gefügecharakteristika resp. Materialeigenschaften)



automatische 1600 t-Pressen mit Setzroboter

Ausschließliche Herstellung über den Sinterprozess

- Hauptrohstoffkomponente = Zirkon (Sand + Mehl), ggf. geringer Zusatz von Baddeleyit
- **Formgebung:** maschinell (uniaxial oder isostatisch), handgestampft, schlickergegossen



- ⇒ Beim uniaxialen Verpressen (Hochdruckpressen) und Handstampfen größerer Formate → Zugabe grober Sekundärkörnung (Vermeidung von Presslagen, verbesserte thermomechanische Eigenschaftswerte)
 - ↳ Zirkon-Vorprodukt oder Recyclingmaterial
- **Sinterhilfsmittel:** häufig geringe Mengen TiO₂, Eisenoxid, P₂O₅ oder Ton
- **Brand:** ca. 1500 °C bis 1650 °C
 - ⇒ reines Zirkon, ab etwa 1670 °C: $\text{ZrSiO}_4 \rightarrow \text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$ (amorph)
 - ↳ abhängig von Verunreinigungen und Versatzzusätzen Absinken der Zersetzungstemperatur auf < 1550 °C
- **Nachbearbeitung:** Schleifen der isostatisch verdichteten Erzeugnisse auf die geforderten Endmaße

Isostatisch gepresste Steine, charakteristisch:

ein über das gesamte Volumen homogenes und sehr dichtes Gefüge (Porosität < 5 %)

Einsatz in der Glasindustrie: Glaskontaktmaterial in Borosilikatglaswannen ($B_2O_5 > 12\%$) und als Hintermauerung, Elektrodensteine oder sog. „Bushings“ für die Herstellung von Textilglasfasern und Glaswolle.

Maschinell gepresste Steine sind poröser (offene Porosität 15-22 %)

Einsatz in der Glasindustrie: „Sicherheitslage“ im Wannenboden oder als „neutrale Schicht“ zwischen Silika und Al_2O_3 -haltigen Materialien (Kontaktreaktion); spezielle Sorten mit hoher Heißstandsfestigkeit: Oberofen/Gewölbe von Borosilikatglas- und alkaliarmen Spezialglaswannen

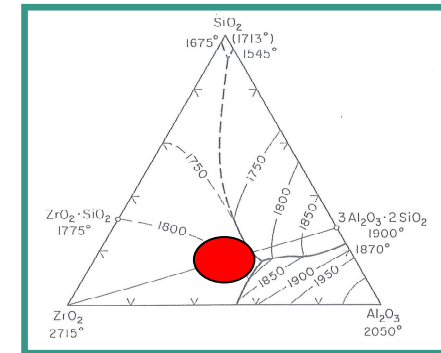
Einsatz von Zirkonmaterialien in der Stahlindustrie: im Bereich der Pfannenauskleidung oder als Strangguss-Gießdüsen

AZS-Produkte → schmelzgegossene Produkte ⁽¹⁾

Chemische Zusammensetzung:

32-41 % ZrO₂, 11-15 % SiO₂, 1-1,7 % Na₂O, Rest Al₂O₃

- Ausgangsrohstoffe = Zirkon, ZrO₂, kalzinierte Tonerde (Al₂O₃) und in geringen Mengen Na₂CO₃ (optional: Recyclate)
- **Herstellung:**
 - Schmelzen der Rohstoffe > 2.000 °C in einem wassergekühlten Tiegel mittels Graphitelektroden
 - Vergießen zu Blöcken in Sandformen bei ca. 1.950 °C (Produktqualität ist abhängig von der Gießart → „Lunker“)
 - Abkühlen in Kühlboxen mit Kieselgur oder Quarzgut (Tage bis zu mehreren Wochen)
 - Bearbeitung auf Endmaß durch Schneiden und Schleifen der Blöcke mit Diamantwerkzeugen („fugenlose Verlegung“)



Gefüge: Gerüst aus durchwachsenen ZrO_2 - und Korund-Kristallen, eingebettet in einer SiO_2 -reichen Glasphase (ca. 15-20 %) → **gesinterte Produkte = Kornstruktur**

Charakteristisch: Über das gesamte Volumen **keine homogene chemische Zusammensetzung** (Seigerungsvorgänge beim Abkühlen) resp. stark unterschiedliches Gefüge. **Positiv: porenfrei, Schutzschichtbildung im Einsatz**

● Einsatzverhalten:

- temperaturabhängige Veränderung der Schmelzphase im Stein, Al_2O_3 - und ZrO_2 -Gehalt steigt mit zunehmender Temperatur
 - ↳ Herauslösen im Kontakteinsatz mit der Glasschmelze (Diffusion)
 - ↳ Bildung einer gewünschten ausgeprägten Schutzschicht im Grenzschichtbereich (höhere Viskosität)

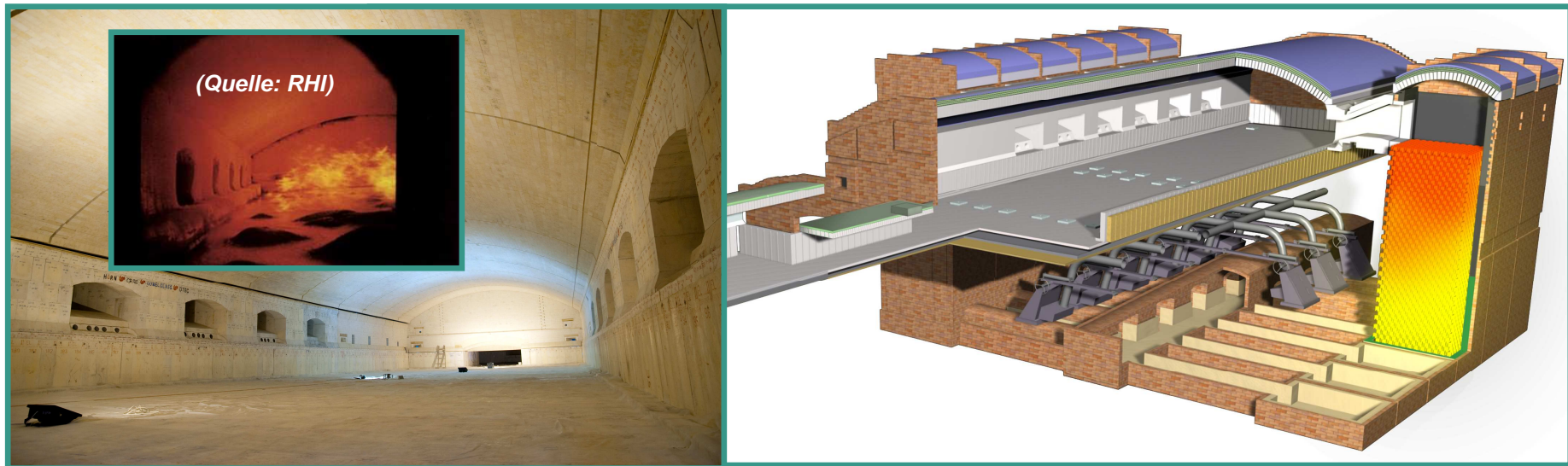
Korrosion: mehr oder weniger starke Auflösung der Schutzschicht durch Konvektionsströmungen

Zu beachten bei Temperaturerhöhung im Einsatz: „Ausschwitzten“ einer Schmelzphase → Glasfehler im Glas-Endprodukt

Ausschließlicher Einsatz in der Glasindustrie:

- Im Glaskontakt- und Oberofenbereich von Schmelz-/Arbeitswannen und Vorkanälen, auch als „Wärmeaustauschpackungsmaterial“ in Regeneratoren
- Mengenmäßig die am häufigsten eingesetzten Feuerfestmaterialien (≈ 80.000 t/a weltweit)

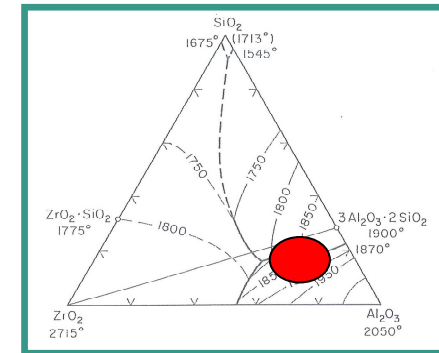
Erheblichen Anteil an der **Steigerung der Haltbarkeit** von Glasschmelzwannen (8-15 a), der **Glasqualität** und der **Glasproduktion**



AZS-Produkte → gesinterte Produkte

Ca. 10-35 % ZrO_2

- **Rohstoffe** = Zirkon und wechselnde Anteile von Korund (Al_2O_3) und/oder Mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) (optional: Recyclate)
- **Formgebung und Brand** : wie die Zirkonprodukte



Vereinfacht: Hochtonerdehaltige Produkte mit Zirkon-Zusatz zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit gegenüber sauren Schmelzen bzw. Schlacken
(signifikant geringere Korrosionsbeständigkeit als die schmelzgegossenen Produkte aber geringeres Glasfehlerpotential)

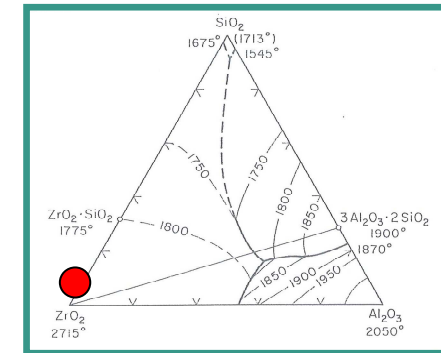
Einsatz in der Glasindustrie überwiegend in Kalknatronglassschmelzwannen, z. B.:

- Zwischenlage in der Bodenschicht, im Oberofenbereich oder Nachsetzplatten (uniaxial und isostatisch gepresste Steine)
- Elektrodenblöcke und Einsätze für Tropfenspeiser und Feederbecken (isostatisch)

ZrO₂-Produkte → schmelzgegossene Produkte

Ca. 94 % ZrO₂ (monoklin) und 6 % SiO₂-Glasphase

- **Herstellung:** wie schmelzgegossenes AZS-Material, allerdings bei deutlich höheren Prozessschmelztemperaturen und Verwendung von Graphitformen
↳ **schwieriger Herstellungsprozess**



Im Vergleich zu schmelzgegossenes AZS deutlich geringeres Glasfehlerpotential

- **Einsatz:** als Palisadenstein in hochbeanspruchten Wannengebieten im Glaskontakt mit alkalioxidarmen Glasschmelzen (Borosilikat-, Opal-, Blei- und TV-Gläser)



ZrO₂-Produkte → gesinterte Produkte

Einteilung in 3 Gruppen (EN-Norm):

- **Z 70** (> 70 % ZrO₂)
- **Z 90** (90-95 % ZrO₂)
- **Z 95** (> 95 % ZrO₂)

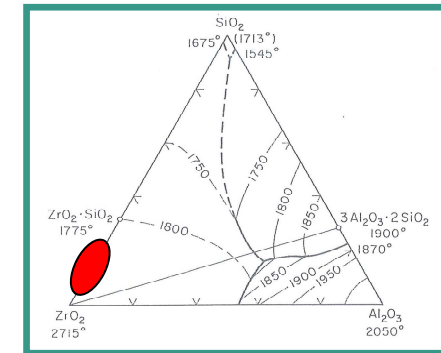
Rohstoffgemisch aus Zirconiumoxid

(variabler Stabilisierungsgrad)
und Zirkonsand/-mehl, SiO₂ 5-25 %

Einsatz: Stahlguss

Rohstoffbasis: ausschließlich teil- oder vollstabilisiertes ZrO₂, Herstellung grobkeramisch durch Pressformgebung oder feinkeramisch durch isostatische Formgebung oder Schlickerguss

Haupteinsatzgebiet ist die Stahlindustrie als „Schlüsselbauteile“ im Stranggießbereich (Schieberplatte, Stranggussdüsen oder als Verschleißeinlage). „Tiegel“

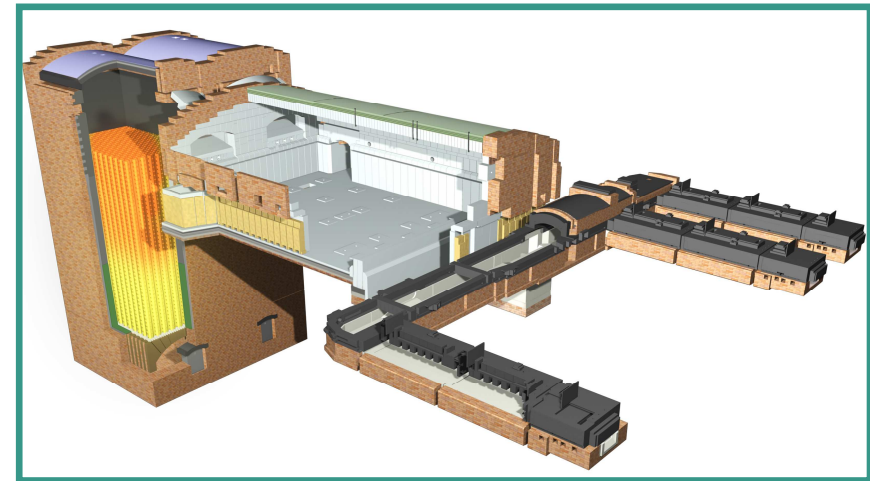


- **Versatz enthält:**

- gleiche Rohstoffkomponenten wie die geformten Produkte
- anwendungsbezogene Binderzusätze, z. B. feuerfeste Zemente oder Phosphate

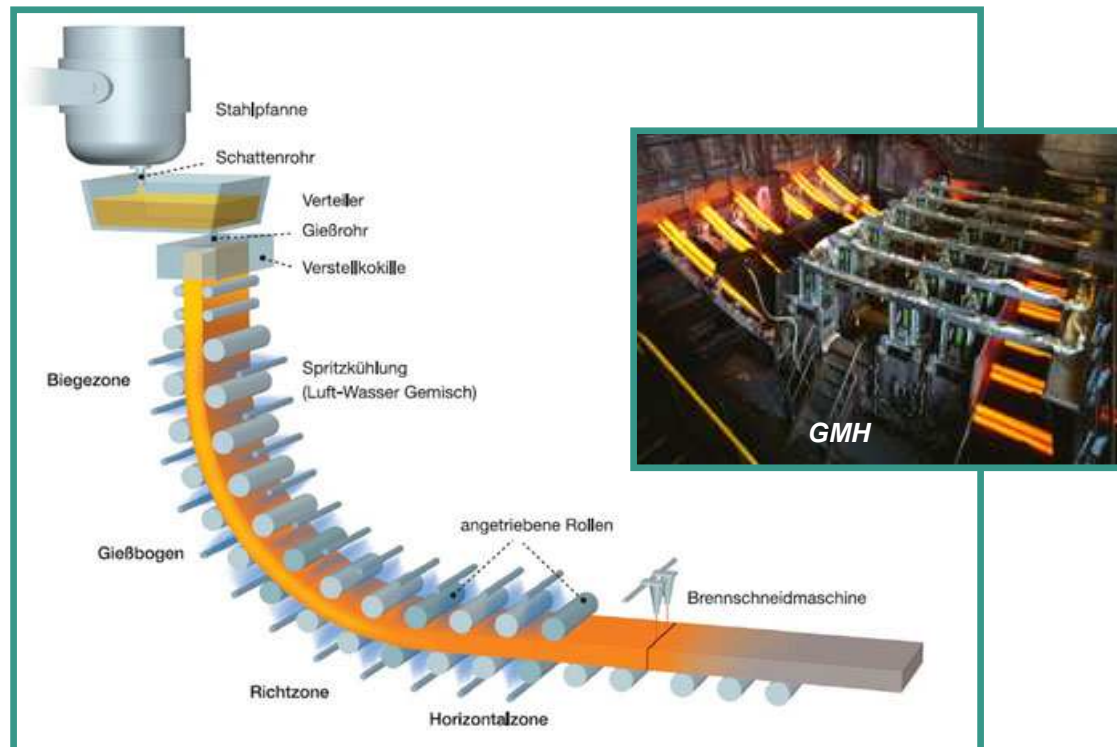
Einsatz in der Glasindustrie, Beispiele:

- Mörtel auf Rohstoffbasis Zirkon zum Verfugen gesinterter Zirkonsteine und als Nivellierungsschicht für Bodenplatten
- chemisch abbindende Zirkoniumsilikatmassen (ca. 24-64 % ZrO_2 und 2-5 % P_2O_5) auf Rohstoffbasis Zirkon und/oder ZrO_2 -haltigem Schmelzkorn und/oder Korund als Heißreparaturmassen im Oberofenbau für silikatische Feuerfestzustellungen oder zum Schließen von Dehnfugen im Silikabereich



Einsatz in der Stahlindustrie, Beispiele:

- Feuerbetone auf Zirkonrohstoffbasis (ca. 12-52 % ZrO_2) und korundhaltige Feuerbetone mit ZrO_2 -Zusatz (ca. 15-25 % ZrO_2 , 55 % Al_2O_3) als Gieß- und Stampfmasse in Stahlgießpfannen, Vakuümrüsel und Verteiler



- ZrO₂-haltige feuerfeste Erzeugnisse werden in nicht unerheblichen Mengen auch in Deutschland produziert (Ausnahme: schmelzgegossene Produkte).
- Durch Einsatz von Zirkon bzw. hieraus synthetisch hergestellter Rohstoffe wird eine breite Vielfalt hochwertiger feuerfester Werkstoffe mit außergewöhnlichen, spezifischen Eigenschaften hergestellt.
- Die Produkte werden erfolgreich in stark korrosiv beanspruchten Aggregaten in der Glas- und Stahlindustrie eingesetzt. Sie haben im hohen Maße dazu beigetragen, dass die hier erzeugten Produkte qualitativ verbessert worden sind und insbesondere auch effizienter hergestellt werden können.

In der Glasindustrie gibt es kein annähernd kosteneffektives Substitut zum Oxid ZrO₂.

Danke für Ihre Aufmerksamkeit