

Ш. М. Шарафеев (✉), д. т. н. В. И. Верещагин

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия

УДК 666.3-1:546.831:620.186.14

КОМПОЗИЦИОННАЯ ЦИРКОНОВАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО ГИДРОДИФТОРИДОМ АММОНИЯ СЫРЬЯ

Приведены результаты исследований процессов синтеза бадделеитоцирконового керамики на основе фторированных плазмодиссоциированного и природного циркона. Установлено, что для получения плотноспеченной керамики на основе фторированного природного циркона требуется введение CaO для стабилизации свободного ZrO_2 в составе керамики. Введение Y_2O_3 в состав керамики на основе плазмодиссоциированного циркона позволяет снизить температуру спекания с 1600 до 1500 °С. Получение керамики на основе плазмодиссоциированного циркона с высокой степенью фторирования затруднено вследствие образования избыточного количества ZrF_4 .

Ключевые слова: силикат циркония, оксид циркония, гидродифторид аммония, фторирование.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционно материалы на основе циркона ZrSiO_4 используются в качестве огнеупоров. Цирконовая керамика не получила широкого распространения в технике из-за ограниченной добычи природного циркона и его высокой стоимости. Интерес к цирконовой керамике обусловлен совокупностью свойств силиката циркония [1, 2]. Невысокий коэффициент термического расширения ($4,6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 1100 °С) в сочетании с умеренной теплопроводностью (3,5 Вт/(м·°С) при 1000 °С) обуславливают применение цирконовой керамики в качестве термостойкого высокотемпературного конструкционного материала. Высокие электроизоляционные свойства (объемное удельное сопротивление циркона при 1130 °С составляет $1,2 \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) позволяют использовать цирконовую керамику в качестве высокотемпературного диэлектрика в различных устройствах. Интерес к синтезу цирконовых керамических пигментов обусловлен практически полной химической инертностью циркона к действию расплавленных глазурей и стекол [3].

Недостатком цирконовой керамики является ее сравнительно невысокая механическая проч-

ность (предел прочности при изгибе цирконовой керамики составляет 200–300 МПа, корундовой 600–700 МПа). Одним из способов увеличения прочности цирконовой керамики является ее армирование различными волокнистыми [4] и дисперсными [5] наполнителями. Наиболее распространенной армирующей добавкой является диоксид циркония ZrO_2 различных полиморфных модификаций.

Композиционная керамика $\text{ZrSiO}_4\text{--ZrO}_2$ с исключительными свойствами может быть получена с применением золь-гель технологий [6]. Такая керамика имеет высокие эксплуатационные характеристики, но обладает высокой стоимостью в связи с дороговизной реагентов и сложностью аппаратного обеспечения процесса. Альтернативным способом получения бадделеитоцирконового керамики является традиционная керамическая технология: обжиг сформованных из тонкодисперсных порошков изделий. В качестве сырьевых материалов могут быть использованы смеси ZrO_2 и SiO_2 , синтетический или природный циркон. Недостатком данного способа является то, что циркон способен при 1600–1650 °С к разложению на составляющие его оксиды, что затрудняет получение беспористых материалов. Это приводит к необходимости использовать специальные методы термообработки [7, 8] для получения керамики с высокими механическими свойствами, что усложняет технологию и связано с дополнительными затратами.

Перспективным материалом для получения цирконовой керамики является продукт



Ш. М. Шарафеев
E-mail: sms4@tpu.ru

плазменной обработки циркона — PDZ (Plasma Dissociated Zircon) [9–11]. PDZ представляет собой сферические частицы, состоящие из кристаллических зерен бадделеита, соединенных друг с другом аморфным кварцевым стеклом. При плазменной обработке происходит дополнительное обогащение цирконового концентрата за счет удаления наиболее легкоплавких примесей. Особенностью PDZ является высокая химическая активность аморфного SiO_2 в его составе, что позволяет получать плотноспеченную керамику при обжиге при 1500–1600 °C [12, 13]. Регулирование фазового состава керамики ZrSiO_4 – ZrO_2 на основе PDZ возможно за счет обработки исходного материала путем удаления SiO_2 при кипячении в растворах щелочей [14]. Однако при этом затрудняется спекание материала за счет образования избыточного количества ZrO_2 .

Одним из способов, позволяющих регулировать химический состав сырьевых материалов и увеличить их активность к спеканию, является фтораммонийная обработка [15, 16]. При взаимодействии силикатов с расплавом гидрофторида аммония NH_4HF_2 происходит образование гексафторосиликата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, сублимационное удаление которого приводит к обескремниванию материала. При этом происходит значительное дефектообразование на поверхности зерен минералов, а также их разрушение с образованием большого количества тонкодисперсных аморфизованных частиц, что увеличивает активность материала в гетерогенных процессах, таких как твердофазные реакции или спекание.

В статьях [17, 18] описаны процессы, протекающие при полном фторировании природного и плазмодиссоциированного циркона с использованием гидрофторида аммония для получения высокочистого ZrO_2 . Закономерности частичного фторирования цирконовых материалов с целью получения бадделеитоцирконовой керамики являются малоизученными и требуют системного изучения.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Фазовый состав материалов исследовали с помощью дифрактометра XRD-7000S (Shimadzu, Япония). Определение морфологии и размера частиц материалов проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6000 (Jeol, Япония). Для исследования использовали цирконовый концентрат марки КЦЗ и плазмодиссоциирован-

Таблица 2. Компонентный состав смесей ПДЦ и природного циркона с гидрофторидом аммония (ГДФА)

Шифр составов		Отношение ГДФА / циркон, моль/моль	Массовое содержание, мас. %	
природный циркон	ПДЦ		циркон	ГДФА
ZS-0	PDZ-0	0	100	0
ZS-1	PDZ-1	0,5	86,5	13,5
ZS-2	PDZ-2	1,0	76,3	23,7
ZS-3	PDZ-3	1,5	68,2	31,8
ZS-4	PDZ-4	2,0	61,6	38,4
ZS-5	PDZ-5	2,5	56,2	43,8
ZS-6	PDZ-6	3,0	51,7	48,3

ный циркон (ПДЦ) производства «Технокерамика», полученный обработкой цирконового концентрата в плазменной печи [19] (табл. 1).

Материалы измельчали в планетарной мельнице Pulverisette 6 (Fritsch, Германия) до удельной поверхности, равной 7000–7500 $\text{см}^2/\text{г}$. Измельченные порошки смешивали с гидрофторидом аммония (ГДФА) квалификации ч.д.а. (табл. 2). Фторирование проводили путем термообработки смесей при 180 °C. Профторированные материалы измельчали в фарфоровом барабане лабораторной шаровой мельницы и прокаливали при 400 °C для удаления непрореагировавшего ГДФА и летучих продуктов фторирования.

Из полученных прекурсоров путем полусухого прессования (в качестве временной связки использовали 5 % ПВС) формовали образцы в виде дисков (20×2 мм) и цилиндров (5×5 мм), которые обжигали в печи с хромитлантановыми нагревателями при 1000–1600 °C. На обожженных образцах-дисках определяли огневую усадку, а также водопоглощение и кажущуюся плотность гидростатическим методом. Образцы-цилиндры испытывали на механическую прочность при сжатии на испытательном прессе МИ-20УМ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процессы, протекающие при фторировании ПДЦ и природного циркона, исследованы в работе [20]. Было установлено, что основным продуктом фторирования является гексафторосиликат аммония (ГФСА), побочным продуктом является гептафтороцирконат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, который ступенчато разлагается до ZrF_4 в процессе термообработки при 400 °C. Природный циркон в силу своей высокой химической инертности с трудом подвергается разрушающему действию

Таблица 1. Химический и фазовый состав сырьевых материалов

Материал	Химический состав, мас. %						Фазовый состав
	ZrO_2	HfO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	
Цирконовый концентрат	64,22	1,01	33,15	0,82	0,16	0,64	Циркон
ПДЦ	65,64	1,33	32,00	0,64	0,14	0,25	Бадделеит, аморфный кремнезем

расплавленного гидрофторида аммония. ПДЦ легко вступает во взаимодействие с ГДФА с образованием смеси $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$.

Реакция образования силиката циркония из фторированных прекурсоров на основе ПДЦ активно протекает в диапазоне 1100–1400 °С, при 1500 °С начинается конкурирующий процесс разложения ZrSiO_4 на ZrO_2 и аморфный SiO_2 . Фазовый состав материалов, полученных на основе продуктов фторирования природного циркона, не меняется во всем интервале исследуемых температур (1000–600 °С). Полученная керамика состоит из ZrSiO_4 и моноклинного ZrO_2 (рис. 1).

Материалы, полученные на основе ПДЦ с отношением ГДФА/циркон до 2 моль/моль в смеси для фторирования, при 1600 °С имеют близкое к

нулю водопоглощение (рис. 2). Дальнейшее увеличение степени фторирования ПДЦ приводит к резкому возрастанию пористости керамики и снижению ее плотности за счет образования в процессе обжига летучих веществ.

Керамика на основе природного циркона характеризуется высокой пористостью, при 1600 °С полного спекания материалов не происходит (рис. 3). Количество фазы ZrO_2 линейно увеличивается с ростом соотношения ГДФА/циркон в исходной смеси для фторирования.

Рост пористости материалов с увеличением степени фторирования прекурсоров может быть объяснен высоким содержанием самостоятельной фазы ZrO_2 , который при охлаждении претерпевает полиморфный переход с увеличением

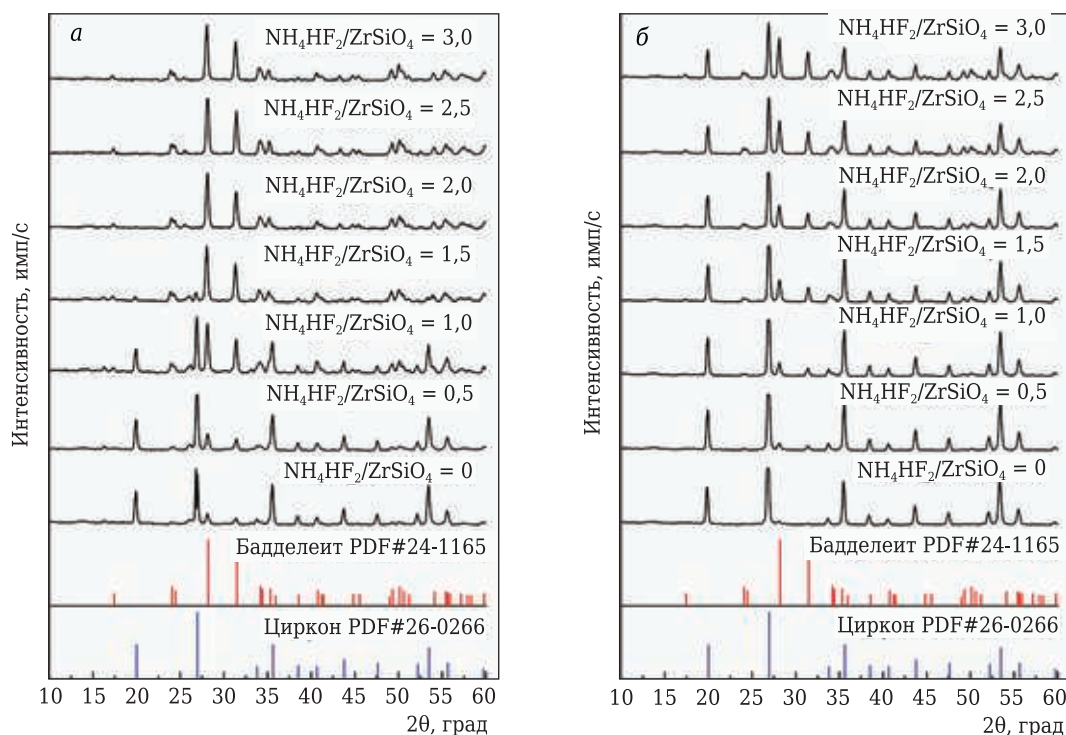


Рис. 1. РФА материалов, полученных при 1500 °С: а — на основе фторированного ПДЦ; б — на основе фторированного природного циркона

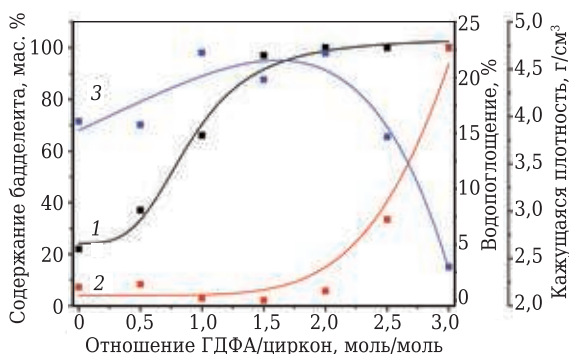


Рис. 2. Характеристики керамических материалов на основе фторированного ПДЦ (температура обжига 1600 °С): 1 — содержание бадделеита; 2 — водопоглощение; 3 — кажущаяся плотность

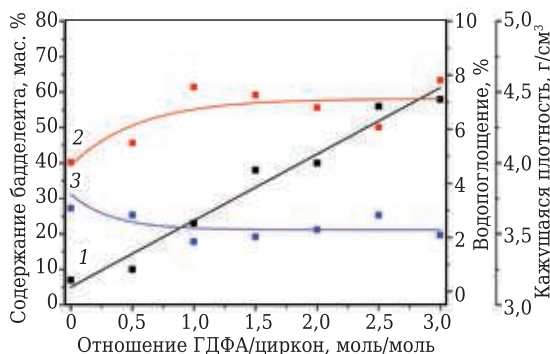


Рис. 3. Характеристики керамических материалов на основе фторированного природного циркона (температура обжига 1600 °С): 1 — содержание бадделеита; 2 — водопоглощение; 3 — кажущаяся плотность

объема, что снижает плотность керамики. Также увеличение пористости с ростом степени фторирования материалов может быть связано с наличием ZrF_4 в составе фторированных прекурсоров.

Механизм взаимодействия ZrF_4 с компонентами системы ZrO_2-SiO_2 зависит от скорости подъема температуры при термообработке. При медленном нагревании ZrF_4 способен сублимировать при 700–800 °С, однако при быстром нагреве в ограниченных для сублимации условиях ZrF_4 может взаимодействовать как с компонентами порошковой системы, так и с воздушной средой в печи. Согласно данным статьи [4], ZrF_4 взаимодействует с SiO_2 и с кислородом воздуха с образованием $ZrSiO_4$. Однако в работе [21] было установлено, что в результате взаимодействия ZrF_4 с SiO_2 при 700–1000 °С образуется ZrO_2 и газообразный SiF_4 , при этом промежуточным продуктом реакции является оксифторид циркония $ZrOF_2$.

Фтораммонийная обработка ПДЦ при отношении ГДФА/циркон до 2 моль/моль приводит к активации процесса спекания, что выражается в увеличении средней плотности керамики. Однако при отношении ГДФА/циркон более 2 моль/моль прекурсор содержит избыточное количество ZrF_4 , который, взаимодействуя с остаточным аморфным SiO_2 , образует газообразный SiF_4 . Образование и удаление тетрафторида кремния происходит при температуре до 1000 °С, что приводит к увеличению пористости образцов, препятствуя их спеканию.

В прекурсорах на основе природного циркона отсутствует свободный SiO_2 , соответственно, основной причиной снижения плотности материалов является полиморфизм ZrO_2 . Также, согласно данным публикации [22], ZrF_4 , образующийся при разложении фтороцирконатных комплексов, характеризуется структурой с высокой степенью дефектности и при нагревании взаимодействует с кислородом воздуха с образованием сначала промежуточных оксофто-

ридов ZrO_xF_y , а затем ZrO_2 . Образующийся при этом бадделеит характеризуется крайне высокой микропористостью зерен и, как следствие, менее плотной структурой.

Получение плотноспеченной керамики может быть достигнуто за счет стабилизации образующегося при обжиге ZrO_2 . В составы на основе фторированного ПДЦ вводили Y_2O_3 в количестве 5 мас. %. Свойства полученных материалов приведены в табл. 3. Спекание керамики на основе составов с мольным отношением ГДФА/циркон в смеси для фторирования менее 2 моль/моль до практически нулевого водопоглощения происходит при 1500 °С, повышение температуры обжига до 1550 °С приводит к пережогу материалов и увеличению их пористости. Керамика с более высокой степенью фторирования циркона не спекается из-за избыточного количества ZrF_4 , который, взаимодействуя с SiO_2 , образует легколетучий SiF_4 , удаление которого из материала препятствует спеканию.

Прочностные характеристики керамики с добавкой Y_2O_3 имеют сопоставимые значения с керамикой без добавок при меньшей температуре обжига (рис. 4). Материалы на основе фторированных прекурсоров имеют более высокую прочность по сравнению с составами на основе не подвергнутого фторированию плазмоактивированного циркона. Значительное увеличение прочности состава PDZ-4 при введении добавки Y_2O_3 объясняется тем, что его фазовый состав представлен в основном стабилизированным ZrO_2 , имеющим большую прочность по сравнению с $ZrSiO_4$.

При введении стабилизирующей добавки меняется структура материалов (рис. 5). Введение Y_2O_3 способствует более правильной и мелкой кристаллизации диоксида циркония. В связи со снижением температуры обжига до 1500 °С разложения остаточного силиката циркония не происходит, что способствует более равномерному распределению фаз по объему материала.

Таблица 3. Характеристики цирконовой керамики на основе фторированного ПДЦ с добавками Y_2O_3 и CaO

Шифр керамики	Обжиг при 1500 °С		Обжиг при 1550 °С	
	водопоглощение, %	кажущаяся плотность, г/см ³	водопоглощение, %	кажущаяся плотность, г/см ³
<i>Керамика на основе фторированного ПДЦ с добавкой 5 мас. % Y_2O_3</i>				
PDZ-0	0,2	3,97	0,9	3,79
PDZ-1	0,9	4,34	1,1	4,38
PDZ-2	0,0	4,71	0,6	4,31
PDZ-3	0,1	4,72	0,1	4,30
PDZ-4	1,1	4,76	2,8	4,35
PDZ-5	20,1	2,61	–	–
PDZ-6	–	–	–	–
<i>Керамика на основе фторированного ПДЦ с добавкой 3,5 мас. % CaO</i>				
ZS-0	0,7	3,85	0,3	3,94
ZS-1	1,2	3,96	0,4	4,00
ZS-2	0,9	4,01	0,3	4,07
ZS-3	1,1	4,01	0,2	4,11
ZS-4	0,3	4,05	0,2	4,05
ZS-5	0,8	4,03	0,1	4,15
ZS-6	0,7	4,19	0,2	4,18

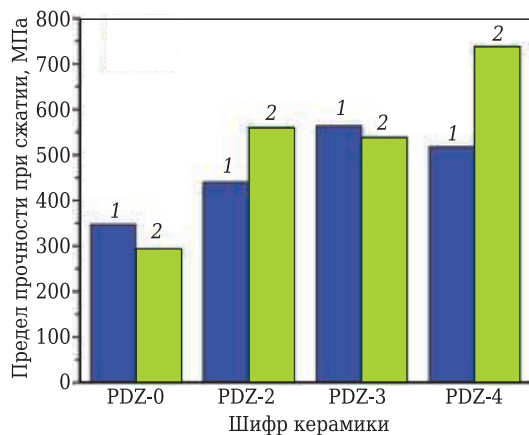


Рис. 4. Прочностные характеристики керамики на основе фторированного ПДЦ: 1 — без добавок, температура обжига 1600 °C; 2 — с добавкой 5 мас. % Y₂O₃, температура обжига 1500 °C

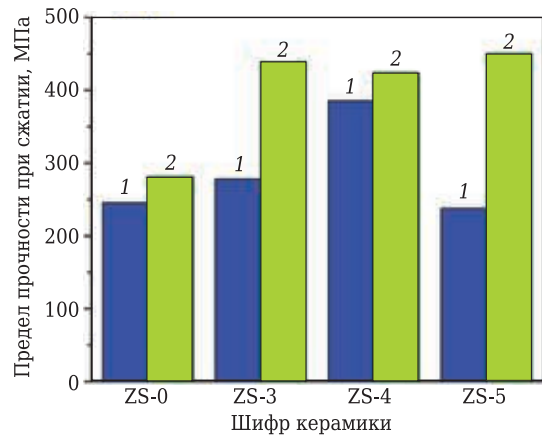


Рис. 6. Прочностные характеристики керамики на основе фторированного природного циркона: 1 — без добавок, температура обжига 1600 °C; 2 — с добавкой 3,5 мас. % CaO, температура обжига 1550 °C

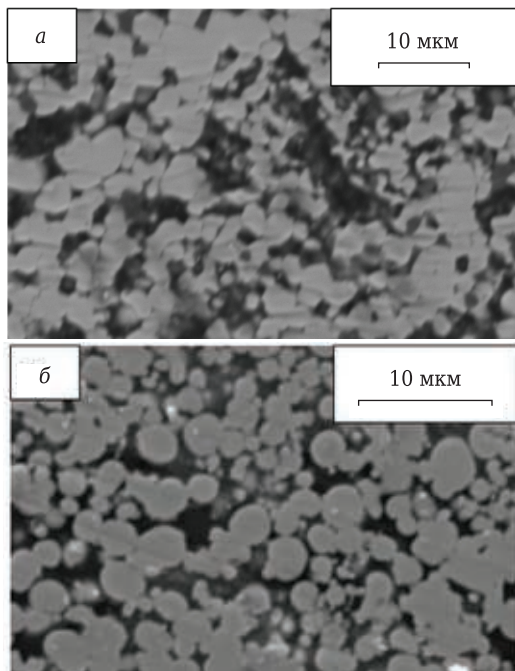


Рис. 5. Микрофотографии аншлифов керамики из фторированного ПДЦ с отношением ГДФА:циркон в исходной смеси 2 моль/моль: а — без добавок, 1600 °C; б — с добавкой 5 мас. % Y₂O₃, 1500 °C

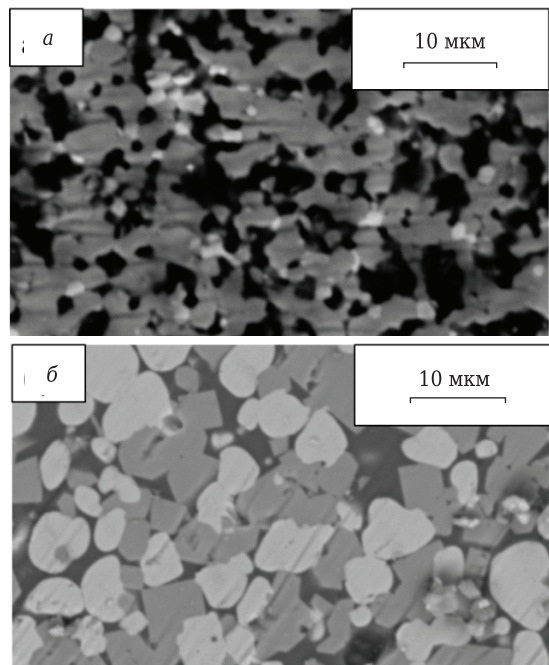


Рис. 7. Микрофотографии аншлифов керамики из фторированного природного циркона с отношением ГДФА:циркон в исходной смеси 2 моль/моль: а — без добавок, 1600 °C; б — с добавкой 3,5 % CaO, 1550 °C

Для стабилизации ZrO₂ в составе керамики на основе природного циркона в состав фторированных прекурсоров вводили CaCO₃ в пересчете на 3,5 мас. % CaO. Введение стабилизирующей добавки позволяет получать практически беспористую керамику при 1550 °C (см. табл. 3), при этом плотность материалов слабо зависит от степени фторирования природного циркона и составляет 3,9–4,2 г/см³ при практически нулевом водопоглощении.

Введение CaO в состав фторированного природного циркона позволяет увеличить прочностные характеристики керамики (рис. 6) при снижении температуры спекания. Для составов

без добавки CaO закономерным является рост прочности до определенного максимального значения (состав ZS-4) с последующим снижением прочности. Согласно данным статьи [13], это связано с тем, что в составе композитов ZrSiO₄–ZrO₂ цирконовая матрица ограничивает полиморфный переход моноклинного ZrO₂ в тетрагональную форму при нагревании, что увеличивает прочность и термостойкость материалов. Однако при содержании бадделеита в составе керамики более 30–35 мас. % эффект матричной стабилизации перестает проявляться, что негативно сказывается на прочностных свойствах материалов.

Упрочнение керамики на основе фторированного природного циркона при введении добавки CaO происходит за счет снижения закрытой пористости керамики и образования более плотной структуры (рис. 7). Снижение пористости происходит за счет образования кристаллических зерен более правильной геометрической формы, а также вследствие образования цирконата и цирконосиликата кальция, которые выступают в качестве связки при спекании материалов в системе ZrO_2-SiO_2-CaO в области невысокого содержания CaO [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамика на основе фторированного плазмодиссоциированного циркона с молярным соотношением ГДФА/ПДЦ < 2 в исходной смеси для фторирования спекается до водопоглощения менее 1 % при 1600 °С. Стабилизация фазы ZrO_2 в составе керамики с использованием Y_2O_3 позволяет снизить температуру спекания до 1500 °С при сохранении предела прочности при сжатии

500–600 МПа. Увеличение молярного соотношения ГДФА/ПДЦ > 2 в исходной смеси для фторирования приводит к образованию избыточного количества ZrF_4 , взаимодействующего с SiO_2 с образованием летучего SiF_4 , затрудняющего спекание материала.

Керамика на основе фторированного природного циркона плохо спекается при 1600 °С до водопоглощения менее 1 %, что обусловлено полиморфным превращением фазы ZrO_2 при охлаждении, сопровождающимся увеличением объема. Введение CaO в качестве добавки-стабилизатора ZrO_2 позволило получить плотноспеченную керамику при 1550 °С с пределом прочности при сжатии 400–450 МПа.

Фторидная активация ПДЦ и природного циркона ГДФА обеспечивает регулирование фазового состава и свойств полученной на основе соответствующих фторированных прекурсоров керамики. Увеличение степени фторирования циркона приводит к увеличению количества свободного ZrO_2 в составе материала.

Библиографический список

1. **Nakamori, F.** Mechanical and thermal properties of $ZrSiO_4$ / F. Nakamori, Y. Ohishi, H. Muta [et al.] // Journal of Nuclear Science and Technology. — 2017. — Vol. 54, № 11. — P. 1267–1273. DOI: 10.1080/00223131.2017.1359117.
2. **Varghese, J.** $ZrSiO_4$ ceramics for microwave integrated circuit applications / J. Varghese, T. Joseph, M. T. Sebastian // Mater. Lett. — 2011. — Vol. 65, № 7. — P. 1092–1094. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.01.020.
3. **Масленникова, Г. Н.** Керамические пигменты / Г. Н. Масленникова, И. В. Пищ ; 2-е изд., перераб. и доп. — М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2009. — 224 с.
4. **Shi, Y.** Synergetic strengthening and toughening of zircon ceramics by the additions of SiC whisker and 3Y-TZP simultaneously / Y. Shi, X. Huang, D. Yan // J. Eur. Ceram. Soc. — 1997. — Vol. 17, № 8. — P. 1003–1010. DOI: 10.1016/S0955-2219(96)00185-9.
5. **Shi, Y.** Mechanical properties and toughening behavior of particulate-reinforced zircon matrix composites / Y. Shi, X. Huang, D. Yan // Journal of Materials Science Letters. — 1999. — Vol. 18. — P. 213–216. DOI: 10.1023/A:1006672131378.
6. **Wang, C.** Synthesis, characterization and application of submicron $ZrSiO_4$ powder via sol-gel-microemulsion-hydrothermal method / C. Wang, Q. Wang, K. Liu [et al.] // J. Alloys Compds. — 2020. — Vol. 828. — P. 1–11. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154332.
7. **Rendtorff, N. M.** Zircon-zirconia ($ZrSiO_4-ZrO_2$) dense ceramic composites by spark plasma sintering / N. M. Rendtorff, S. Grasso, C. Hu [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32, № 4. — P. 787–793. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.021.
8. **Shi, Y.** Fabrication of hot-pressed zircon ceramics: mechanical properties and microstructure / Y. Shi, X. Huang, D. Yan // Ceram. Int. — 1997. — Vol. 23, № 5. — P. 457–462. DOI: 10.1016/S0272-8842(96)00057-0.
9. **Kock, L. D.** The determination of percentage dissociation of zircon ($ZrSiO_4$) to plasma-dissociated zircon (ZrO_2-SiO_2) by Raman spectroscopy / L. D. Kock, M. D. S. Lekgoathi, E. Snyders [et al.] // Journal of Raman Spectroscopy. — 2012. — Vol. 43. — P. 769–773. DOI: 10.1002/jrs.3090.
10. **Rendtorff, N. M.** Plasma dissociated zircon (PDZ) processing; influence of the Zr:Si ratio in the composition, microstructure and thermal re-crystallization / N. M. Rendtorff, G. Suarez, M. S. Conconi [et al.] // Procedia Materials Science. — 2012. — Vol. 1. — P. 337–342. DOI: 10.1016/j.mspro.2012.06.045.
11. **Yugeswaran, S.** Plasma dissociation of zircon with concurrent in-flight removal of silica / S. Yugeswaran, P. V. Ananthapadmanabhan, T. K. Thiagarajan [et al.] // Ceram. Int. — Vol. 41, № 8. — P. 9585–9592. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.04.020.
12. **McPherson, R.** The reassociation of plasma dissociated zircon / R. McPherson, R. Rao, B. V. Shafer // Journal of Materials Science. — 1985. — Vol. 20. — P. 2597–2602. DOI: 10.1007/BF00556091.
13. **Garvie, R. C.** Improved thermal shock resistant refractories from plasma-dissociated zircon / R. C. Garvie // Journal of Materials Science. — 1979. — Vol. 14. — P. 817–822. DOI: 10.1007/BF00550712.
14. **Williamson, J. P. H.** The characterization of ceramic bodies produced from plasma dissociated zircon / J. P. H. Williamson, D. E. Lloyd // Journal of Materials Science. — 1981. — Vol. 16. — P. 1264–1272. DOI: 10.1007/BF01033841.
15. **Vakalova, T. V.** Physico-chemical features of the synthesis of mullite in mixtures of quartz-pyrophyllite rock with a fluoride-forming component / T. V. Vakalova, V. V. Kravchenko, V. V. Gorbatenko // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 2. — P. 131–136.

Вакалова, Т. В. Физико-химические особенности синтеза муллита в смесях кварцпирофиллитовой породы со фторирующим компонентом / Т. В. Вакалова, В. В. Кравченко, В. В. Горбатенко // Новые огнеупоры.

— 2014. — № 4. — С. 27–32. DOI: 10.17073/1683-4518-2014-4-3.

16. **Вакалова, Т. В.** Использование топазсодержащего сырья в технологии алюмосиликатных огнеупоров / Т. В. Вакалова, В. И. Верещагин, В. В. Горбатенко [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2007. — № 9. — С. 42–47.

17. **Смороков, А. А.** Получение диоксида циркония с использованием фторидов аммония / А. А. Смороков, Р. И. Крайденко // Ползуновский вестник. — 2017. — № 3. — С. 126–160.

18. **Simonov, Yu. A.** Investigation of the treatment process of associated dioxides of zirconium and silicon by an aqueous solution of ammonium fluoride / Yu. A. Simonov, A. A. Kritskii, V. N. Rychkov, V. A. Tomashov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. — 2010. — Vol. 51. — P. 320–323. DOI: 10.3103/S1067821210040115.

19. **Фарнасов, Г. А.** Диссоциация циркона после обработки в воздушной высокочастотной индукционной плазме / Г. А. Фарнасов, А. Б. Лисафин // Физика и химия обработки материалов. — 2015. — № 2. — С. 29–34.

20. **Шарафеев, Ш. М.** Процессы фазообразования при низкотемпературном фторировании силиката

циркония / Ш. М. Шарафеев, В. И. Верещагин // Известия вузов. Химия и хим. технология. — 2021. — Т. 64, Вып. 4. — С. 67–72. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6336.

21. **Поленов, Г. Д.** Кинетика твердофазного взаимодействия тетрафторида циркония с механоактивированным кварцем / Г. Д. Поленов, А. В. Жуков, С. В. Чужевская // Успехи в химии и химической технологии. — 2015. — Т. 29, № 6. — С. 85–87.

22. **Lin, F. Q.** The synthesis of $\text{NH}_4\text{Zr}_2\text{F}_9$ and its conversion to ZrO_2 / F. Q. Lin, W. S. Dong, C. L. Liu, M. Y. Li // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 2009. — Vol. 335. — P. 1–7. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2008.10.014.

23. **Yeo, J. G.** Thermal reaction behavior of ZrSiO_4 and CaCO_3 mixtures for high-temperature refractory applications / J. G. Yeo, S. C. Choi, J. W. Kim [et al.] // Materials Science and Engineering A. — 2004. — Vol. 368. — P. 94–102. DOI: 10.1016/j.msea.2003.09.099. ■

Получено 27.04.21
© Ш. М. Шарафеев,
В. И. Верещагин, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



EGF 2021 — 6-й ЕВРОПЕЙСКИЙ ФОРУМ ПО ГРАФЕНУ
20–22 октября 2021 г. Милан, Италия

www.expo-europe.ru



Graphene 2021 — Европейская конференция и выставка графена и 2D-материалов
26–29 октября 2021 г. Гренобль, Франция

<http://www.grapheneconf.com/2021/venue.php>