

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФТОРИРОВАНИЯ СИЛИКАТА ЦИРКОНИЯ

Ш.М. ШАРАФЕЕВ, В.М. ПОГРЕБЕНКОВ

Томский политехнический университет

E-mail: sms4@tpu.ru

Промышленный интерес для получения циркония и его соединений представляют те месторождения, в которых присутствует минерал циркон, представляющий собой природную разновидность силиката циркония (ZrSiO_4). Несмотря на значительные запасы циркона на территории России, объемы добычи его недостаточны для обеспечения отечественных предприятий данным сырьем в полной мере, что приводит к их импортной зависимости от поставок циркона со стороны других государств. Исследования в области использования цирконового сырья для производства различных материалов должны стимулировать добывающую отрасль.

Одним из наиболее перспективных сырьевых материалов для получения керамики на основе силиката циркония является продукт распыления цирконового концентрата в струе плазмы, что связано с высоким интересом к использованию его для технологии композиционных материалов $\text{ZrSiO}_4\text{-ZrO}_2$ [1]. Плазмодиссоциированный циркон (ПДЦ) представляет собой сфероиды, состоящие из тонкодисперсных зерен диоксида циркония, связанных между собой стеклообразным диоксидом кремния, при этом регулирование фазового состава керамики возможно за счет удаления избыточного диоксида кремния из минеральной системы с помощью различных реагентов [2]. Преимуществами использования для этой цели гидрофторида аммония (ГДФА) являются его высокая химическая активность, возможность регенерации фторирующего агента и возможность получения ценных побочных продуктов при переработке образующегося в результате фторирования гексафторосиликата аммония [3].

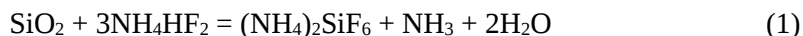
Целью работы являлось установление закономерностей протекания процессов фазообразования при обжиге продуктов фторирования природного циркона и продукта его плазменной обработки.

Методика проведения работы. Составы исследуемых смесей приведены в таблице 1. Навески измельченных материалов и ГДФА взвешивались на аналитических весах и смешивались. Фторирование материалов проводилось при температуре 210 °С в течение 1 часа, сублимационная очистка – при температуре 400 °С в течение 4 часов. Полученные материалы подвергались обжигу при температуре 1100 – 1500 °С в печи с хромитлантановыми нагревателями. Образцы исследовались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М, термическом анализаторе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter и электронном микроскопе JEOL JSM 6000.

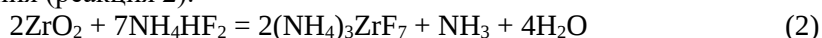
Таблица 1 – Составы исследуемых смесей гидрофторида аммония с цирконом и плазмодиссоциированным цирконом

№, п/п	Мольное отношение ГДФА/минерал, моль/моль	Массовое содержание минерала в шихте, %	Массовое содержание ГДФА в шихте, %
0	0,0	100,00	0,00
1	0,5	86,54	13,46
2	1,0	76,27	23,73
3	1,5	68,18	31,82
4	2,0	61,64	38,36
5	2,5	56,24	43,76
6	3,0	51,72	48,28

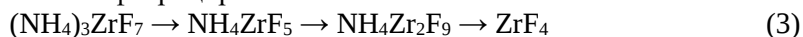
Результаты. Установлено, что основным продуктом фторирования циркона и ПДЦ является гексафторосиликат аммония, образующийся в результате реакции 1.



При увеличении концентрации ГДФА в шихте интенсифицируется побочный процесс фторирования циркониевой составляющей минералов, при этом образуется гептафтороцирконат аммония (реакция 2).



В процессе сублимационной очистки материалов от гексафторосиликата аммония происходит ступенчатое разложение фтороцирконата аммония по схеме 3.



В силу своей химической инертности, циркон практически не подвергается действию ГДФА при фторировании, в то же время ПДЦ активно взаимодействует с фторирующим агентом.

При анализе рентгенограмм образцов на основе фторидной активации природного циркона было отмечено, что имеющиеся в концентрате примеси не оказывают значительного воздействия на температуру его диссоциации: при обжиге природного циркона единственной кристаллической фазой в системе является силикат циркония.

Фазовый состав материалов на основе циркона, подвергнутых фторидной активации, после обжига представлен в основном силикатом циркония. Фаза бадделита фиксируется при температуре 1500 °С для образцов, подвергнутых фтораммонийной обработке в большей степени. Образование фазы диоксида циркония при обжиге свидетельствует об удалении структурного диоксида кремния из циркона в результате фтораммонийной обработки.

Полученные материалы на основе ПДЦ в основном сложены моноклинным диоксидом циркония и силикатом циркония. Особенностью фазообразования материалов с низкой степенью фторидной активации (до 1 моль ГДФА на 1 моль ПДЦ) является резкое увеличение выхода фазы циркона после обжига при 1500 °С, что является следствием скачкообразного возрастания реакционной способности тетрагонального диоксида циркония в диапазоне температур 1400 – 1500 °С [4].

Для образцов с более высокой степенью фторидной активации характерно плавное нарастание фазы циркона при увеличении температуры обжига, при этом преобладающей фазой в материале является моноклинный диоксид циркония вследствие обескремнивания материала.

При обжиге образцов не было зафиксировано образования стекловидной фазы. Характер излома активированных с помощью ГДФА образцов не имеет существенных отличий от характера излома образца неактивированного ПДЦ.

Таким образом, фторидная активация позволяет регулировать фазовый состав керамических материалов на основе продуктов плазменной диссоциации циркона за счет удаления избыточного диоксида кремния из системы при сублимационной очистке продуктов фторирования от фторосиликатов аммония.

Список литературы

1. Williamson J.P.H., Lloyd D.E. The characterization of ceramic bodies produced from plasma dissociated zircon // Journal of Materials Science. – 1981. – Vol. 16. – P. 1264 – 1272.
2. McPherson R., Shafer B.V., Wong A.M. Zircon-Zirconia Ceramics Prepared from Plasma Dissociated Zircon // Journal of the American Ceramic Society. – 1982. – Vol. 64. – P. 57 – 58.
3. Гузеев В.В., Дьяченко А.Н., Уралбаев А.Ш. Фтораммонийный способ разложения циркона // Известия ТПУ. – 2002. – Т. 305, вып. 3. – С. 185 – 190.
4. Veytizou C., Quinson J.F., Valfort O., Thomas G. Zircon formation from amorphous silica and tetragonal zirconia: kinetic study and modelling // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 139. – P. 315 – 323.