

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

ШАРАФЕЕВ ШАРИФ МНИРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ФТОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ МАГНИЯ И
ЦИРКОНИЯ**

2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научные руководители:
доктор технических наук,
профессор В.М. Погребенков
доктор технических наук,
профессор В.И. Верещагин

Томск – 2022 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
1 НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ МАГНИЯ И ЦИРКОНИЯ.....	13
1.1 Свойства и структура кристаллических силикатов магния и циркония	13
1.2 Керамические материалы на основе силикатов магния и циркония ...	18
1.3 Технология получения стеатитовой и форстеритовой керамики	25
1.4 Технология получения циркононой керамики.....	27
1.5 Перспективные технологии получения керамических материалов на основе силикатов магния и циркония	31
Постановка цели и задач исследования	32
2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ	34
2.1 Характеристики исходных материалов	34
2.1.1 Природные силикаты магния.....	34
2.1.2 Силикат циркония	36
2.1.3 Фторирующий компонент и компоненты добавок.....	38
2.2 Методы анализа.....	39
2.2.1 Рентгенофазовый анализ	39
2.2.2 Термический анализ.....	40
2.2.3 Электронная микроскопия	41
2.2.4 Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ.....	42
2.2.5 Анализ удельной поверхности.....	42

2.2.6	Спектрофотометрия	43
2.2.7	Определение пористости и кажущейся плотности керамики	43
2.2.8	Определение предела прочности при сжатии	43
2.2.9	Определение электрофизических свойств материалов	44
2.2.10	Определение термостойкости материалов	44
2.3	Методология исследования.....	45
3	ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ФТОРИРОВАНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНОСИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ ГИДРОДИФТОРИДОМ АММОНИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННОГО ТАЛЬКА.....	47
3.1	Физико-химические закономерности взаимодействия форстерита, энстатита и талька с гидродифторидом аммония	47
3.2	Процессы фазообразования при обжиге продуктов фторирования силикатов магния	68
3.3	Получение керамических материалов на основе продуктов фторирования талька.....	81
3.4	Технологические особенности получения керамических материалов на основе продуктов фторирования талька	94
	Выводы по главе 3.....	98
4	ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ФТОРИРОВАНИЯ СИЛИКАТА ЦИРКОНИЯ ГИДРОДИФТОРИДОМ АММОНИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННОГО ЦИРКОНА	101
4.1	Физико-химические закономерности взаимодействия природного и плазмодиссоциированного циркона с гидродифторидом аммония.....	101
4.2	Процессы фазообразования при обжиге продуктов фторирования плазмодиссоциированного и природного циркона	119

4.3	Получение керамических материалов на основе продуктов фторирования природного и плазмодиссоциированного циркона	128
4.4	Получение керамических пигментов на основе продуктов фторирования плазмодиссоциированного циркона	139
4.5	Технологические особенности получения керамических материалов на основе продуктов фторирования природного и плазмодиссоциированного циркона.....	143
	Выводы по главе 4.....	147
	ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....	150
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	154
	Список сокращений и условных обозначений.....	157
	Список литературы	158
	ПРИЛОЖЕНИЕ А Микрофотографии аншлифов стеатитовой керамики..	171
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б Рентгеновские дифрактограммы цирконовой керамики	173
	ПРИЛОЖЕНИЕ В Протокол испытаний образцов керамических диэлектриков с протоэнстатитовой кристаллической фазой	175

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Монофазная беспористая керамика на основе метасиликата магния является перспективным материалом для использования в составе приборов микроэлектроники, работающей в сверхвысокочастотном диапазоне. Трудности при производстве такой керамики связаны с обратимым полиморфизмом метасиликата магния, а также сложностью обеспечения монофазного состава керамики при синтезе. Керамика на основе силиката циркония широко используется в качестве термостойкого огнеупорного материала. Недостатком данной керамики являются ее низкие прочностные характеристики, вследствие чего наблюдается возрастание интереса к получению композиционной цирконовой керамики, дискретно армированной частицами оксида циркония различных модификаций.

Наиболее распространенным способом получения технической силикатной керамики является двухстадийная технология, по которой сначала проводится твердофазный синтез кристаллических фаз в спеке керамики из соответствующих оксидов при температурах 1400 – 1600 °С, с последующим измельчением спеков, формованием изделий и их спеканием, что делает производство данных материалов дорогостоящим. Протекающие при этом процессы силикатообразования и спекания лимитируются диффузионными процессами массопереноса в объеме порошковых смесей, что делает необходимым увеличение времени выдержки при синтезе и спекании материалов до 10 – 20 часов. Научные исследования в области новых технологий, позволяющих получать керамические материалы на основе силикатов магния и циркония с высокими эксплуатационными свойствами, являются актуальными.

Степень разработанности темы диссертационного исследования.

Значительный вклад в развитие химической технологии энстатитовой керамики внесли Усов П.Г., Верещагин В.И., Аветиков В.Г., Ullah A., Song K.X., Roshni S.B. и др. Накоплен большой экспериментальный материал по влиянию

добавок оксидов переходных металлов на температуру синтеза и спекания магнезиальносиликатной керамики, а также на ее структуру и свойства. Получение цирконовых композиционных керамических материалов из природного и синтетического сырья активно исследуется зарубежными и отечественными учеными (Анциферов В.Н., Порзова С.Е., Кульметьева В.Б., Tartaj P., Rendtorff N.M. и др.). Работы посвящены проблемам спекания цирконовых материалов и их армирования различными добавками. Публикаций по химической активации силикатов магнезия и циркония и получению на их основе керамических материалов в научно-технической литературе не встречается.

Цель работы. Разработка составов и технологии керамических материалов на основе частичного фторированных гидродифторидом аммония силикатов магнезия и циркония.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- исследование физико-химических процессов взаимодействия талька, форстерита, энстатита и циркона с гидродифторидом аммония;
- исследование влияния степени фторирования минералов на их химическую активность;
- установление закономерностей фазообразования при обжиге профторированных минералов;
- исследование физико-химических процессов синтеза керамических материалов на основе циркона и талька с различной степенью фторирования;
- разработка технологии получения керамических материалов с использованием фторированного циркона и талька;
- реализация научных разработок по технологии стеатитовой и цирконовой керамики на практике.

Научная новизна.

1. Установлено, что взаимодействие гидродифторида аммония с силикатами магнезия и циркония с наибольшей скоростью протекает при температуре 210 °С по механизму образования и роста зародышей продуктов

реакции. Лимитирующей стадией реакции фторирования силикатов магния и плазмодиссоциированного циркона является диффузия ионов гидрофторида аммония через границу раздела фаз реагент-продукт, при фторировании природного циркона лимитирующей стадией является химическое взаимодействие фторирующего агента с минералом. Процесс фторирования происходит в последовательности: образование и сублимация кремнефторида аммония – образование фторидов циркония и магния. Скорость взаимодействия силикатов с гидрофторидом аммония зависит от соотношения Si/Me (Me = Mg, Zr) в составе минералов.

2. Установлено, что продукт фторирования талька гидрофторидом аммония с мольным отношением фторирующего агента к тальку, равным 3 моль/моль, прокаленный при температуре 400 °С, характеризуется мольным отношением SiO₂/MgO, близким к единице, и является прекурсором для получения керамических диэлектриков с кристаллической фазой в виде протоэнстатитовой модификации метасиликата магния. Термообработка фторированного талька при 400 °С сопровождается дефектообразованием на поверхности зерен минерала и образованием аморфных частиц силикатов магния размером менее 1 мкм. Удельная поверхность прекурсора составляет 22 м²/г, что обеспечивает его спекание при температуре 1425 – 1450 °С без использования стеклообразующих добавок.

3. Установлено, что добавка оксида цинка в количестве 10 % к прекурсоры на основе фторированного талька обеспечивает формирование высокопрочной структуры керамического материала с протоэнстатитовой фазой при 1325 °С за счет взаимодействия прекурсора с оксидом цинка и образования твердого раствора (Mg,Zn)₂SiO₄, что способствует разрушению пироксеновых цепочек метасиликата магния и формированию объемного каркаса из кристаллических зерен размером 1 – 5 мкм.

4. Установлено, что продукты фторирования природного циркона и плазмодиссоциированного циркона (ZrO₂ + SiO₂) с мольным отношением гидрофторида аммония к циркону, равным 2 и 1 моль/моль соответственно,

прокаленные при температуре 400 – 600 °С являются прекурсорами для получения цирконовой огнеупорной термостойкой керамики. Добавка 3,5 % оксида кальция к прекурсоры на основе фторированного природного циркона обеспечивает формирование бадделеитоцирконовой керамики, содержащей 12 % мас. стеклофазы в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$, нивелирующей негативный эффект обратимого полиморфного превращения тетрагональной модификации ZrO_2 в моноклинную при охлаждении керамики, при температуре 1550 °С. Добавка 5 % оксида иттрия к прекурсоры на основе фторированного плазмодиссоциированного циркона обеспечивает образование цирконовой керамики, дисперсно армированной стабилизированным оксидом циркония в тетрагональной модификации и содержащей стеклофазу в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, при температуре 1500 °С.

Теоретическая значимость диссертационной работы.

Получены новые данные о взаимодействии силикатов магния и циркония с гидродифторидом аммония и получению из них прекурсоров с требуемым химическим составом, а также керамических протоэнстатитовых и цирконовых материалов требуемого фазового состава на их основе. Развита представления о действии добавок-модификаторов на спекание и структуру протоэнстатитовой и цирконовой керамики на основе фторированных силикатов магния и циркония. Разработаны научные положения технологии получения керамических материалов на основе фторированных гидродифторидом аммония силикатов магния и циркония.

Практическая значимость диссертационной работы.

1. Разработаны технологические основы получения прекурсоров на основе фторированных талька, природного циркона и плазмодиссоциированного циркона с применением гидродифторида аммония, а также протоэнстатитовой и бадделеитоцирконовой керамики на их основе, включая стадии фторирования, сублимационной очистки прекурсоров от летучих продуктов фторирования и получения керамики.

2. Разработаны составы высокопрочной нестареющей протоэнстатитовой керамики на основе фторированного онотского талька с мольным отношением гидродифторида аммония к тальку, равным 3 моль/моль. Впервые получена стеатитовая керамика на основе фторированного талька с добавкой 10 % оксида цинка, характеризующаяся прочностью при сжатии 662 МПа и тангенсом угла диэлектрических потерь $1,2 \cdot 10^{-4}$ при частоте 10 ГГц. Получена стеатитовая керамика с комплексной добавкой 10 % оксида бария и 2 % оксида алюминия, характеризующаяся прочностью при сжатии 338 МПа и тангенсом угла диэлектрических потерь $1,6 \cdot 10^{-4}$ при частоте 1 МГц. По совокупности свойств керамика может быть рекомендована к применению в микроэлектронике в качестве сверхвысокочастотного и высокочастотного диэлектрика.

3. Разработаны составы термостойкой плотноспеченной композиционной бадделеитоцирконовой керамики на основе фторированного природного циркона с мольным отношением гидродифторида аммония к циркону, равным 2 моль/моль, и добавкой 3,5 % оксида кальция, а также на основе фторированного плазмодиссоциированного циркона с мольным отношением гидродифторида аммония к циркону, равным 1 моль/моль, и добавкой 5 % оксида иттрия. Полученная керамика отличается более высокими термомеханическими показателями по сравнению с известными цирконовыми материалами: прочность при сжатии полученной керамики составляет 450 и 560 МПа соответственно, термостойкость по разности температуры до разрушения – 1525 и 1450 °С соответственно. Данная керамика может быть рекомендована к применению в качестве огнеупорной оснастки на металлургических производствах и в составе дугогасительных камер.

4. Разработаны составы керамических цирконовых пигментов на основе фторированного плазмодиссоциированного циркона с мольным отношением гидродифторида аммония к циркону, равным 0,3 моль/моль, с добавками оксида железа, оксида празеодима и оксида ванадия розового, желтого и голубого цветов соответственно.

Методология диссертационного исследования.

В основу методологии диссертационного исследования положена **рабочая гипотеза** о том, что частичное фторирование силикатов циркония и магния позволяет изменять их химический состав за счет удаления структурного диоксида кремния, а также создавать в их структуре поверхностные и объемные дефекты, уменьшающие энергетический барьер при синтезе конечных кристаллических фаз керамики и ее спекании. Для создания таких дефектов в работе исследовалось частичное фторирование силикатов магния (форстерита, энстатита, талька) и циркония с использованием гидрофторида аммония.

Методы диссертационного исследования.

В качестве основных практических и экспериментальных методов, методик и оборудования использовались: рентгенофазовый анализ (ДРОН-3М), рентгеноструктурный анализ (Shimadzu XRD-7000), синхронный термический анализ (NETZSCH STA 449 F3 Jupiter), электронномикроскопический анализ (JEOL JSM 6000), рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (Oxford Instruments X-Supreme 8000).

Положения, выносимые на защиту.

1. Положение об активирующей роли взаимодействия гидрофторида аммония с дисперсными силикатами магния и циркония при температурах 200 ± 10 °С с образованием и сублимацией кремнефторида аммония и образованием силикатов с незавершенной кристаллической решеткой, что является основой для получения активированных прекурсоров для магнезиальносиликатных керамических материалов, керамических композитов циркона с оксидом циркония и температуростойких пигментов.

2. Положение о формировании стабильной протоэнстатитовой модификации метасиликата магния в спекшемся состоянии без стекловидной фазы при $1425 - 1450$ °С без добавок и при 1330 ± 5 °С с добавкой ZnO 10 % мас. из прокаленного при 400 °С продукта фторирования талька до мольного отношения $\text{SiO}_2:\text{MgO} = 1$. При этом прочность при сжатии монофазной стеатитовой керамики

с добавкой оксида цинка составляет 660 МПа, что в 2 – 3 раза превышает прочность известных стеатитовых керамических материалов.

3. Положение о прекурсорах, полученных прокаливанием при 600 °С продуктов фторирования циркона ($ZrSiO_4$) и плазмодиссоциированного циркона ($ZrO_2 + SiO_2$) при мольном отношении гидрофторида аммония к циркону и плазмодиссоциированному циркону 2 и 1 моль/моль соответственно, для получения композиционных цирконовых керамических материалов при 1550 °С с добавками CaO, при 1500 °С с добавками Y_2O_3 , термостойких керамических пигментов с добавками V_2O_5 , Fe_2O_3 и Pr_2O_3 при 725 – 1150 °С.

Достоверность результатов исследования.

Подтверждается тем, что экспериментальные исследования проведены в аттестованных лабораториях на оборудовании, имеющем сертификаты, удостоверяющие их соответствие российским стандартам; использованием современных стандартных и оригинальных методик, приборов и технических средств; многократным повторением экспериментов; статистической обработкой экспериментальных данных; отсутствием противоречий с основными физико-химическими и материаловедческими правилами и закономерностями.

Апробация работы.

Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах всероссийского и международного уровней: XX, XXII, XXIII, XXIV, XXV Международных научных симпозиумах студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова (г. Томск, 2016, 2018, 2019, 2020, 2021); XIX, XX, XXI Международных научно-практических конференциях «Химия и химическая технология в XXI веке» студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева (г. Томск, 2018, 2019, 2020); VII Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы окружающей среды» (г. Чебоксары, 2018); Международной конференции «XI International Conference on Chemistry of Young Scientists» (г. Санкт-Петербург, 2019); IV Междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (г. Москва, 2018); XXI

Всероссийской научно-технической конференции «Современные проблемы радиоэлектроники» (г. Красноярск, 2018); VII Международной конференции с элементами научной школы для молодых ученых «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль, 2018).

Личный вклад автора.

Автор принимал участие в постановке цели и задач научного исследования. Лично были проведены все экспериментальные исследования с применением инструментальных методов и разработка технологических основ получения керамики на основе фторированных силикатов магния и циркония. Были проведены расчетные и экспериментальные исследования, результаты которых были проанализированы, интерпретированы и подготовлены к публикации. Анализ полученных результатов и формулирование выводов проводилось совместно с научным руководителем. При публикации результатов диссертационной работы вклад автора составлял 70 %.

Публикации.

По результатам выполненных исследований опубликованы 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ, из них 3 статьи входят в базы данных Scopus и Web of Science, 13 публикаций в материалах конференций и тезисов докладов.

Структура диссертации работы.

Диссертационная работа изложена на 175 страницах основного текста, содержит 68 рисунков, 36 таблиц; состоит из введения, четырех глав, основных выводов, заключения, списка сокращений и терминов, списка литературы, содержащего 125 источников, и трех приложений.

1 НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ МАГНИЯ И ЦИРКОНИЯ

1.1 Свойства и структура кристаллических силикатов магния и циркония

В системе MgO-SiO_2 (рисунок 1.1) существуют два двойных соединения: ортосиликат магния Mg_2SiO_4 (57,3 % MgO , 42,7 % SiO_2) и метасиликат магния MgSiO_3 (40,2 % MgO , 59,8 % SiO_2). В природе данные соединения встречаются в виде соответствующих минералов – форстерита и энстатита.

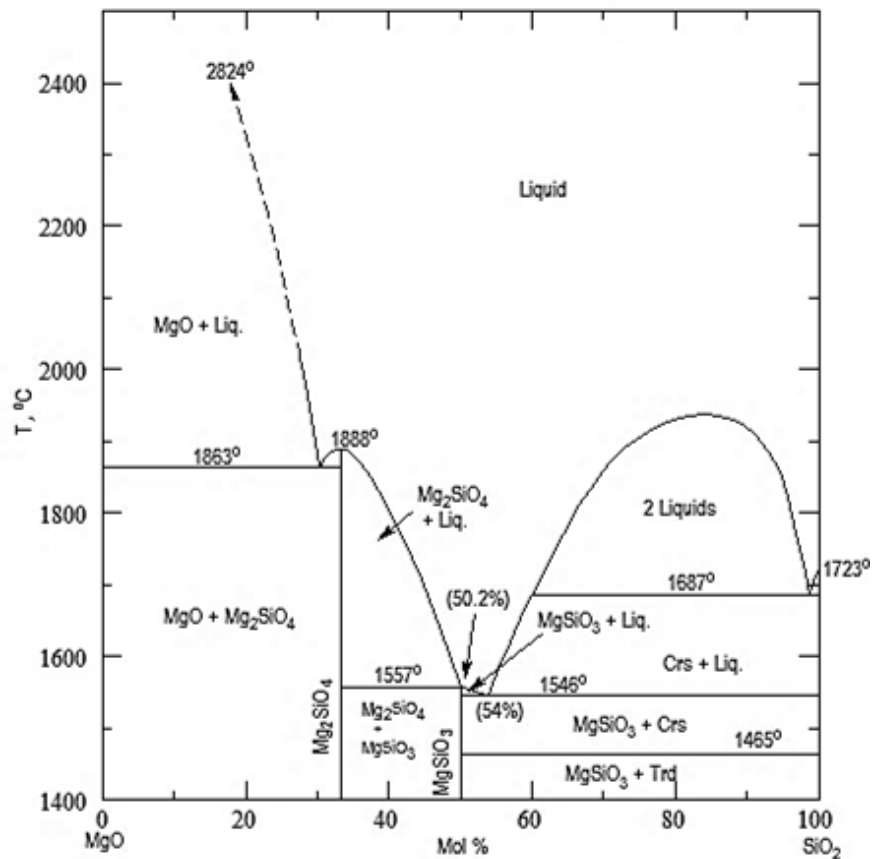


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния системы MgO-SiO_2 [1]

Форстерит является огнеупорным соединением ($T_{\text{пл}} = 1890^\circ\text{C}$), плавящимся без разложения. Не имеет полиморфных модификаций при нормальном давлении.

Является островным силикатом, структура которого состоит из изолированных кремнекислородных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, связанных друг с другом посредством октаэдрических группировок $[\text{MgO}_6]$ (рисунок 1.2). Структурная формула форстерита $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$, сингония – ромбическая, параметры элементарной ячейки форстерита: $a = 4,77 \text{ \AA}$; $b = 10,26 \text{ \AA}$; $c = 5,99 \text{ \AA}$.

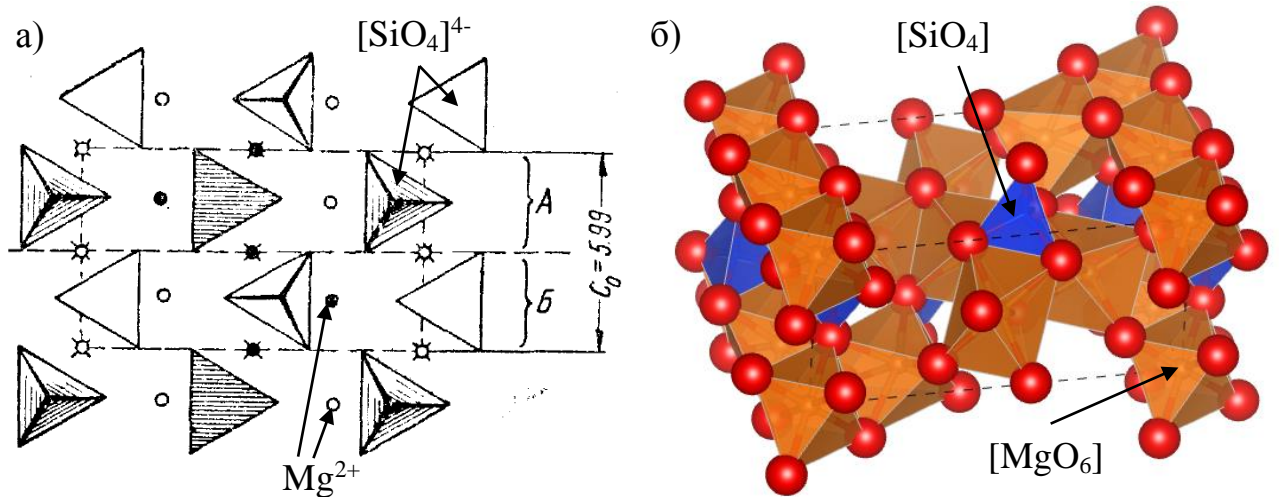


Рисунок 1.2 – Кристаллическая структура форстерита: а) схематическое изображение проекции структуры на плоскость (100) [2]; б) трехмерная модель структуры форстерита, выполненная в программе Vesta 3.5

Метасиликат магния плавится инконгруэнтно при температуре $1557 \text{ }^\circ\text{C}$ с образованием форстерита и магнезиальносиликатного расплава состава 37,5 % SiO_2 и 62,5 % MgO . Метасиликат магния характеризуется сложным полиморфизмом, схема которого представлена на рисунке 1.3. Энстатит, стабильный при низких температурах, при нагревании переходит в высокотемпературный протоэнстатит, который при охлаждении образует низкотемпературный клиноэнстатит. Энстатит может быть получен путем плавления протоэнстатита с последующей кристаллизацией соответствующего стекла состава MgSiO_3 .

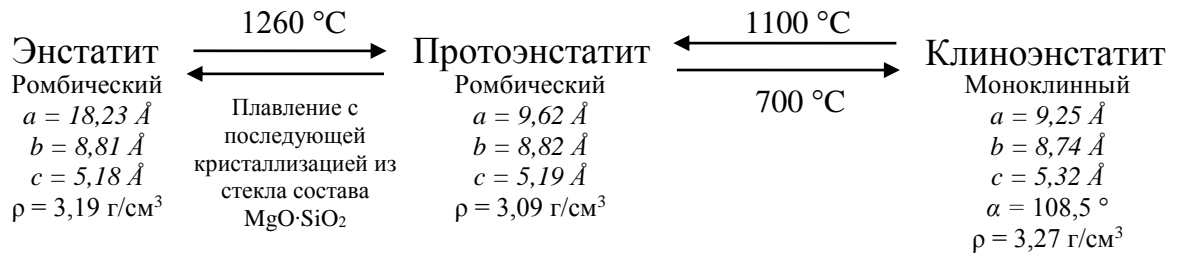


Рисунок 1.3 – Схема полиморфных превращений метасиликата магния при нормальном давлении [3, 4]

Все формы метасиликата магния являются цепочечными силикатами группы пироксенов, структура которых состоит из одномерных цепочек кремнекислородных тетраэдров с кристаллохимическим мотивом $[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Связь между отдельными пироксеновыми цепочками реализуется за счет общих кислородных вершин с октаэдрическими группами $[\text{MgO}_6]$ (рисунок 1.4).

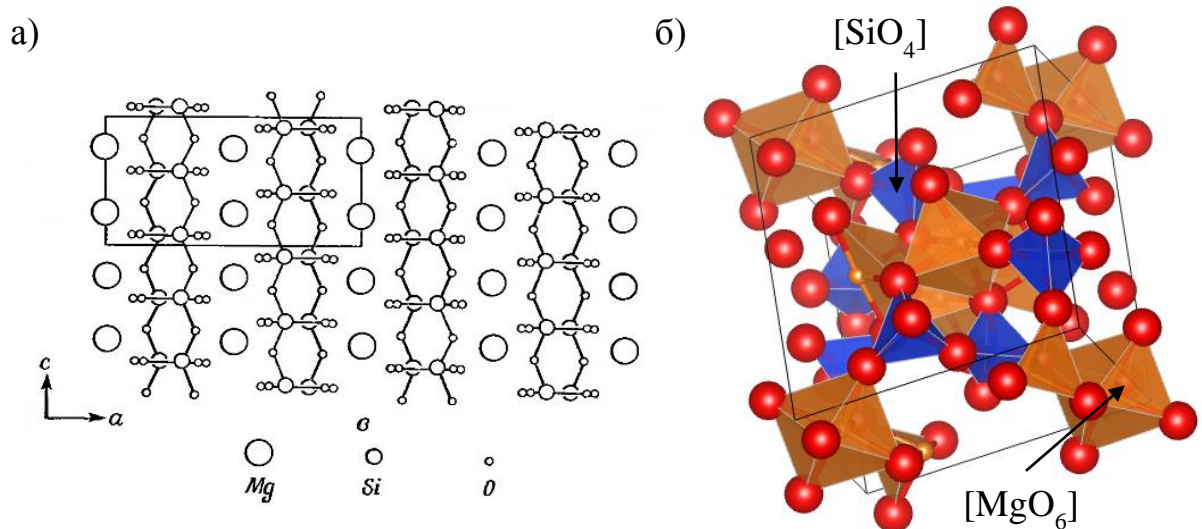
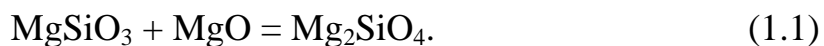


Рисунок 1.4 – Кристаллическая структура протоэнстатита: а) схематическое изображение проекции структуры на плоскость (010) [2]; б) трехмерная модель структуры протоэнстатита, выполненная в программе Vesta 3.5

Протоэнстатит с трудом растворяется в растворах кислот, способен взаимодействовать с MgO при температуре выше $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ с образованием форстерита (реакция 1.1).



Отличия в составе и структуре форстерита и энстатита обуславливают различие в их физических свойствах (таблица 1.1). Форстерит характеризуется большей энергией кристаллической решетки, поскольку обладает более плотной структурой по сравнению с метасиликатом магния (расположение ионов O^{2-} в структуре форстерита близко к гексагональной плотнейшей упаковке). Вследствие этого, форстерит обладает более высокой температурой плавления, а также более высокими физико-механическими показателями.

Таблица 1.1 – Физические свойства силикатов магния [2, 5]

Свойство	Протоэнстатит	Форстерит
Температура плавления, °С	1557 инконгруэнтно	1890 конгруэнтно
Коэффициент термического расширения, $\alpha \cdot 10^6$, °С ⁻¹	9,8	12,0
Плотность, г/см ³	3,09	3,20 – 3,22
Твердость по шкале Мооса	5,5 – 6,0	7
Микротвердость, ГПа	6,86	9,85
Модуль упругости, ГПа	100	-
Относительная диэлектрическая проницаемость	7	7
Тангенс угла диэлектрических потерь, $\text{tg } \delta \cdot 10^4$, при 1 МГц	3	1 – 2

В системе $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (рисунок 1.5) существует химическое соединение ортосиликат циркония ZrSiO_4 (67,2 % ZrO_2 , 32,8 % SiO_2), в природе встречающееся в виде минерала циркона. Особенностью данного соединения является его термическая диссоциация в твердой фазе на тетрагональный ZrO_2 ($t\text{-ZrO}_2$) и аморфный SiO_2 при температуре 1670 °С, что на 20 – 30 °С ниже температуры плавления эвтектики между $t\text{-ZrO}_2$ и SiO_2 (состав эвтектики 55,8 % SiO_2 и 44,2 % ZrO_2).

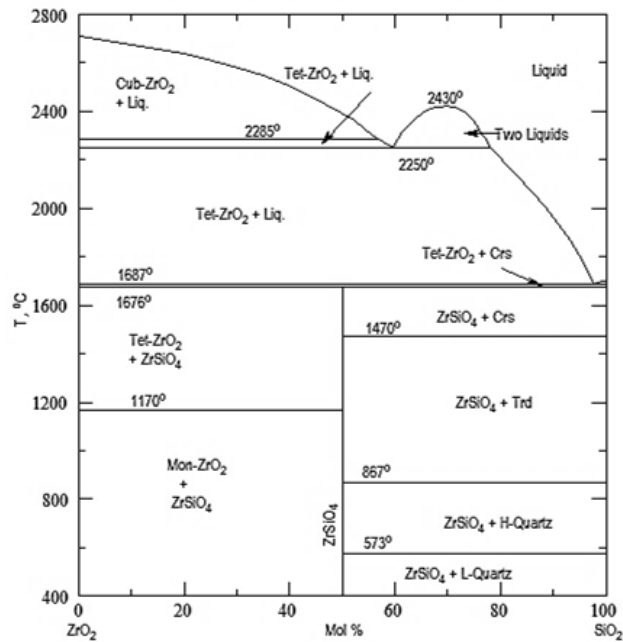


Рисунок 1.5 – Диаграмма состояния системы ZrO_2-SiO_2 [6, 7]

Циркон относится к островным силикатам с изолированными кремнекислородными тетраэдрами $[SiO_4]$, которые связаны друг с другом в единую трехмерную структуру через додекаэдрические группировки $[ZrO_8]$ (рисунок 1.6). Циркон кристаллизуется в тетрагональной сингонии, параметры его элементарной ячейки: $a = 6,60 \text{ \AA}$; $c = 5,93 \text{ \AA}$.

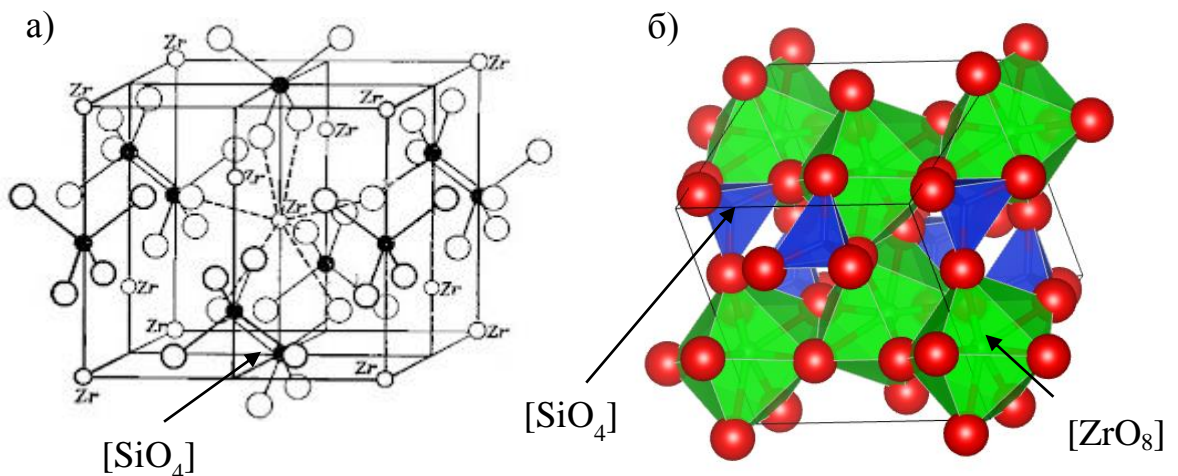
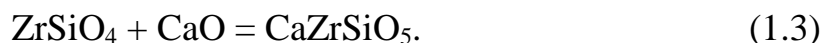


Рисунок 1.6 – Кристаллическая структура циркона: а) схематическое изображение структуры циркона [8]; б) трехмерная модель структуры циркона, выполненная в программе Vesta 3.5

Отличительной особенностью циркона является его высокая химическая инертность к действию растворов кислот и оснований: при нагревании он растворяется только в концентрированной плавиковой кислоте. Проявляет кислотные свойства, при нагревании в твердой фазе взаимодействует с щелочами с образованием цирконатов и цирконосиликатов (реакции 1.2 и 1.3).



Свойства циркона приведены в таблице 1.2. Он обладает более высокими физико-механическими характеристиками по сравнению с силикатами магния, а также значительно меньшим коэффициентом теплового расширения.

Таблица 1.2 – Физические свойства силиката циркония [8, 9]

Свойство	Значение
Температура плавления, °С	1670 (разл.)
Коэффициент термического расширения, $\alpha \cdot 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	3,8 – 4,2
Плотность, г/см ³	4,76
Твердость по шкале Мооса	7,5
Микротвердость, ГПа	14 – 17
Модуль упругости, ГПа	290
Относительная диэлектрическая проницаемость	12,0 – 12,5
Тангенс угла диэлектрических потерь, $\text{tg } \delta \cdot 10^4$, при 1 МГц	1 – 3

1.2 Керамические материалы на основе силикатов магния и циркония

Магнезиальносиликатная керамика на основе метасиликата магния (стеатитовая керамика) используется в качестве высокочастотных диэлектриков в различных электротехнических приборах и узлах вследствие значительно более высокого сопротивления и низких диэлектрических потерь данных материалов по сравнению с традиционным электрофарфором на основе глин и каолинов (таблица 1.3) [10, 11]. При сопоставимых с электрофарфором прочностных характеристиках магнезиальносиликатная керамика характеризуется гораздо более

высоким удельным сопротивлением при повышенных температурах, что обусловлено меньшим содержанием щелочей в составе стеатитовых и форстеритовых материалов, а также высокой однородностью их структуры.

Таблица 1.3 – Сравнение основных свойств электрофарфора, магнезиальносиликатной и высокоглиноземистой керамики [11]

Физические свойства		Материал			
		1	2	3	4
Предел прочности при сжатии, МПа		350 – 550	500 – 1000	500 – 600	1500 – 2000
Предел прочности при изгибе, МПа		40 – 100	100 – 150	100 – 140	250 – 350
Удельное электрическое сопротивление (Ом·см) при частоте 50 Гц и температуре:	20 °С	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$
	300 °С	10^7	$10^{10} – 10^{11}$	$10^{11} – 10^{12}$	$10^8 – 10^9$
	900 °С	10^3	$10^5 – 10^6$	$10^6 – 10^7$	10^4
Диэлектрическая проницаемость		5 – 7	5,5 – 6,5	6,2 – 6,4	8 – 10
Коэффициент термического расширения (25 – 700 °С), $\cdot 10^{-6}$, °С ⁻¹		5 – 7	8 – 9	10 – 11	6 – 9
Тангенс угла диэлектрических потерь при 20 °С и 1 МГц, $\cdot 10^{-4}$		60 – 120	3 – 5	2 – 3	6 – 40

Примечание: 1 – электрофарфор, 2 – стеатитовая керамика, 3 – форстеритовая керамика, 4 – высокоглиноземистая керамика

В освоенных промышленностью стеатитовых и форстеритовых материалах состав керамики сложен соответствующими кристаллическими фазами и стеклофазой (20 – 45 % мас.), образующими фарфороподобную структуру. Наличие стеклофазы в материалах обусловлено введением в керамические массы стеклообразующих добавок, которые снижают температуру спекания керамики за счет образования легкоплавких эвтектик при обжиге изделий.

Развитие микроэлектроники и увеличение рабочих частот электромагнитного излучения свыше 50 ГГц привело к необходимости разработки керамических материалов с исключительными электрофизическими свойствами. Основным источником диэлектрических потерь в традиционной магнезиальносиликатной керамике является стеклофаза, вследствие чего для

создания приборов и узлов, работающих в сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазоне, используются материалы, представляющие собой чисто кристаллическую беспористую керамику на основе метасиликата магния и ортосиликата магния (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Свойства керамики на основе силикатов магния [12–14]

Физические свойства		Керамика	
		MgSiO ₃	Mg ₂ SiO ₄
Удельное электрическое сопротивление (Ом·см) при частоте 23 ГГц и температуре:	20 °С	10 ¹¹ – 10 ¹²	8,5·10 ¹²
	300 °С	-	1,8·10 ¹⁰
	500 °С	-	4,4·10 ⁸
Диэлектрическая проницаемость (23 ГГц)		6,2 – 6,7	6,5 – 6,6
Добротность (23 ГГц), ГГц		110000 – 120000	250000 – 300000
Температурный коэффициент резонансной частоты, мд/°С		-17	-65
Коэффициент термического расширения (25 – 700 °С), ·10 ⁻⁶ , °С ⁻¹		2,8 – 4,7	9,4
Тангенс угла диэлектрических потерь при 20 °С и 23 ГГц, ·10 ⁻⁴		1,0 – 1,5	0,96

Керамика на основе форстерита характеризуется меньшими диэлектрическими потерями и, соответственно, более высоким показателем добротности. Вследствие относительно высокого коэффициента термического расширения (КТР) металлизация форстерита производится в основном титановыми проводниками [5, 10]. В СВЧ технике широко применяются форстеритовые подложки для патч-антенн [15–17].

Диэлектрические потери протоэнстатитовой керамики лишь незначительно превышают показатели форстеритовой керамики, однако энстатит обладает более низким КТР, что облегчает его металлизацию, а также более стабильными диэлектрическими характеристиками при изменении температуры. Улучшение

диэлектрических характеристик MgSiO_3 в настоящее время осуществляется путем введения в состав керамики добавок некоторых $3d$ -элементов [14, 18, 19].

Недостатком стеатитовой керамики, сдерживающим ее более широкое применение, является полиморфизм метасиликата магния. На процесс полиморфных превращений метасиликата магния значительное влияние оказывает дефектность его структуры, наличие модифицирующих добавок, примесей, а также размер кристаллов. При охлаждении керамических изделий до $900 - 1000$ °С протоэнстатит в составе керамики переходит в клиноэнстатит, причем процесс перехода может быть заторможен вследствие мелкой кристаллизации протоэнстатита и наличия вязкой стеклофазы между его зернами в материале. Следствием неполного перехода протоформы в клиноформу являются объемные изменения материала через продолжительное время в самом изделии и его разрушение (старение стеатитовой керамики).

Вследствие этого при получении стеатитовой керамики стремятся к стабилизации метасиликата магния в виде какой-либо одной формы, используя различные добавки [20]. Более предпочтительной является стабилизация MgSiO_3 в виде протоэнстатита, поскольку при этом необходимым является обеспечение мелкозернистой структуры материала (размер зерен менее 5 мкм), что положительно влияет на механические и электрофизические свойства керамики [21, 22].

Керамические пигменты со структурой ортосиликата магния $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ – форстерита – в основном получают твердофазным синтезом из оксидов [23], чему способствует термодинамический фактор взаимодействия между MgO и SiO_2 : форстерит обладает простой структурой, поэтому является предпочтительным продуктом реакции независимо от соотношения исходных оксидов кремния и магния в смеси. В связи с близостью ионного радиуса магния к ионными радиусами $3d$ -элементов, обладающих хромофорными свойствами следует ожидать наличия широкого изоморфизма с образованием окрашенных соединений на основе структуры ортосиликата магния – веществ со структурным типом оливинов с общей формулой $2(\text{Mg},\text{X})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, где $\text{X} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ и Cu . Однако на

практике удовлетворительной растворимостью в структуре $Mg_2[SiO_4]$ обладают только ионы железа, никеля и кобальта, поскольку при обжиге они стремятся к образованию монооксидов CoO , NiO и FeO , что облегчает вхождение их в структуру пигмента.

Малоисследованными являются пигменты на основе метасиликата магния. Это связано с тем, что при синтезе $MgSiO_3$ из оксидов в присутствии хромофорных соединений в первую очередь происходит образование твердых растворов со структурой форстерита и островных силикатов $3d$ -элементов. Поэтому протоэнстатитовые пигменты получают из чистых разновидностей природного гидросиликата магния – талька $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ [24]. Пигменты со структурой метасиликата магния, допированные ионами Co^{2+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} , имеют достаточно насыщенную розовую, зеленую и светло-коричневую окраску соответственно, устойчивы к действию высоких температур и глазурей. Пигмент $(Mg,Ni)SiO_3$ имеет желто-зеленый цвет, склонен к выгоранию в составе подглазурных красок в связи с разрушением твердого раствора при его взаимодействии с глазурью. Пигменты с добавками CuO и MnO окрашены очень слабо, что связано с насыщением $3d$ -электронных орбиталей и образованием слабдеформированных полиэдров в структуре энстатита. Количественные пределы встраивания хромофоров в структуру метасиликата магния не превышают 10 – 12 % мас [25].

Материалы на основе циркона – кристаллического силиката циркония $ZrSiO_4$ – в основном используются в качестве огнеупоров в металлургической промышленности на установках непрерывного литья заготовок [26]. Циркон разлагается в твердой фазе на составляющие его оксиды при 1600 – 1700 °С, однако, несмотря на диссоциацию, изделия из циркона обладают огнеупорностью до 1800 – 1900 °С.

Интерес к использованию циркона в качестве высокотемпературного конструкционного материала (например, в качестве материала для элементов дугогасительных камер) обусловлен комплексом его теплофизических и механических характеристик (таблица 1.5). При высоких температурах $ZrSiO_4$ имеет умеренную теплопроводность и невысокий КТР, что обуславливает его

высокую термостойкость (выше, чем у керамик на основе Al_2O_3 и ZrO_2), несмотря на его относительно невысокую механическую прочность. Преимуществом цирконовой керамики перед другими видами высокотемпературных материалов является незначительное изменение ее прочности при нагреве до 1300 – 1400 °С [27–29].

Таблица 1.5 – Свойства керамики из силиката циркония [9]

Физическое свойство	Значение
Плотность, г/см ³	4,67
Теплопроводность (200 – 1200 °С), Дж/м·°С	14,3
Микротвердость по Викерсу, ГПа	15 – 17
Коэффициент термического расширения (0 – 1100 °С), $\cdot 10^{-6}$, °С ⁻¹	4,6
Предел прочности при изгибе, МПа	150 – 200
Твердость по Моосу	6,5 – 7,5

Способность циркона к метамиктизации, его химическая инертность, а также возможность изоморфных замещений иона Zr^{4+} на ионы некоторых радиоактивных элементов (Pu, Th, U) в структуре силиката циркония делают цирконовую керамику перспективной для использования в качестве иммобилизирующих матриц для радиоактивных отходов [30, 31].

В настоящее время представляет интерес использование цирконовой керамики в качестве диэлектрика с рабочей частотой 5 – 10 ГГц [12, 32] для частичной замены подложек из Al_2O_3 (таблица 1.6) в производстве многослойных металлизированных тугоплавкими металлами композитов (высокотемпературная совместно спекаемая керамика – НТСС). Диэлектрические свойства ZrSiO_4 и Al_2O_3 близки друг к другу, однако особенностью цирконовой керамики является незначительное их изменение при колебаниях температуры в широком диапазоне. Это обуславливает целесообразность применения цирконовых НТСС в металлокерамических узлах, подвергающихся регулярному термоциклированию.

Таблица 1.6 – Сравнение свойств высокотемпературной совместно спекаемой керамики на основе Al_2O_3 и ZrSiO_4 [12, 22]

Физические свойства	Материал	
	Al_2O_3	ZrSiO_4
Удельное электрическое сопротивление (Ом·см) при частоте 5 ГГц и температуре 100 °С	10^{14}	10^{14}
Диэлектрическая проницаемость (5 ГГц)	9,5 – 9,9	9,2 – 9,5
Коэффициент термического расширения (25 – 700 °С), $\cdot 10^{-6}$, °С ⁻¹	6 – 8	4 – 5
Тангенс угла диэлектрических потерь при 100 °С и 5 ГГц, $\cdot 10^{-4}$	1 – 4	1 – 3

Широкое применение находят жаростойкие керамические пигменты на основе силиката циркония, особенностью которых является их исключительно высокая устойчивость к действию расплавленных глазурей и флюсов [33]. Это позволяет использовать цирконовые пигменты для декорирования твердого фарфора и технической керамики. Виды наиболее распространенных цирконовых пигментов приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Керамические пигменты на основе циркона [23]

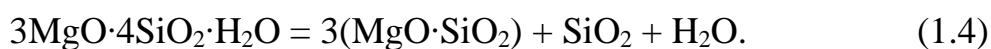
Структурная формула пигмента	Цвет	Максимальная температура применения, °С
$(\text{Zr}, \text{V})\text{SiO}_4$	Голубой	1400 – 1500
$(\text{Zr}, \text{Pr})\text{SiO}_4$	Желтый	1400 – 1500
$\text{ZrSiO}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Пурпурный, розовый	1100 – 1300
$\text{ZrSiO}_4\text{-Cd}(\text{S}, \text{Se})$	Оранжевый, красный	1100 – 1200

На основе циркона возможно создание капсулированных пигментов, в которых менее жаростойкие и химически более активные окрашенные частицы сульфоселенида кадмия или оксида железа включены в матрицу из силиката

циркония, что значительно увеличивает максимальную температуру применения данных материалов.

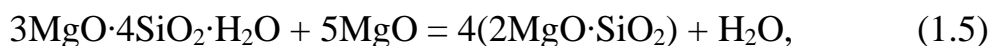
1.3 Технология получения стеатитовой и форстеритовой керамики

Основным сырьевым материалом для синтеза магнезиальносиликатной керамики является природный тальк $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ – слоистый минерал, при нагревании до 900 – 1000 °С разлагающийся с образованием метасиликата магния и аморфного кремнезема (реакция 1.4), который затем кристаллизуется в виде кристобалита.



В технологии стеатитовой керамики для связывания избыточного SiO_2 , а также для снижения температуры спекания в состав шихты вводят стеклообразующие добавки ($BaCO_3$, $CaCO_3$, ZnO), которые при обжиге образуют с кремнеземом легкоплавкие эвтектики [5, 10, 26]. Роль оксидов-модификаторов BaO , CaO и ZnO при этом является комплексной, поскольку их введение также влияет на размер кристаллов метасиликата магния и склонность его к стабилизации в одной из полиморфных форм [20]. Наиболее предпочтительным является введение в состав стеатитовых масс BaO , поскольку он способствует мелкой кристаллизации $MgSiO_3$ в форме протоэнстатита и в системе $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ образует более вязкую стеклофазу по сравнению с CaO и ZnO , что способствует расширению интервала спекшегося состояния изделий с 10 – 20 до 40 – 50 °С [10].

В технологии форстеритовой керамики в состав масс на основе талька дополнительно вводят MgO , который при обжиге взаимодействует с тальком и SiO_2 с образованием форстерита (реакции 1.5 и 1.6).



В состав форстеритовых масс вводят спекающие добавки в виде $CaCO_3$ или $BaCO_3$, а также глинистые компоненты, которые при обжиге образуют расплав в количестве 10 – 15 % мас., что снижает температуру спекания материала.

Стеатитовая и форстеритовая высокочастотная керамика, как правило, изготавливается по спековой двухстадийной технологии, которая обеспечивает лучшую воспроизводимость свойств изделий и снижает их огневую усадку после окончательного обжига. После совместного мокрого помола компонентов в шаровых мельницах шликер обезвоживается на фильтр-прессах, затем масса гранулируется на шнековых прессах. Гранулы подвергаются обжигу при 1100 – 1300 °С. Обжиг гранул преследует цель синтезировать основные фазы материала (кристаллическую и стекловидную), а также обеспечить первичный процесс уплотнения материала для снижения количества тонкодисперсных пылеватых фракций (менее 0,5 мкм) в материале.

Полученный гранулированный спек измельчается до необходимого размера частиц, смешивается с временной связкой и формуется методами горячего литья под давлением или полусухим прессованием. Сформованные изделия подвергаются окончательному обжигу при 1200 – 1400 °С с последующей механической обработкой.

Керамика на основе чистых фаз форстерита и энстатита может быть получена путем твердофазного синтеза из оксидов [34–37]. Особенностью твердофазного синтеза фаз в системе MgO-SiO₂ является то, что независимо от соотношения MgO:SiO₂ в исходной смеси первым продуктом реакции всегда является более простой по структуре по сравнению с метасиликатом магния форстерит. Образование метасиликата магния происходит при более высокой температуре за счет взаимодействия форстерита с избыточным оксидом кремния в смеси (реакция 1.7).



Реакции протекают при высоких температурах (1300 – 1400 °С). Для снижения температуры синтеза энстатита и форстерита часто используют предварительную механохимическую активацию смесей. При этом предпочтительным является использование термически неустойчивых соединений магния, таких как MgCO₃ или Mg(OH)₂, поскольку при их разложении образуется

тонкодисперсный высокоактивный MgO, облегчающий протекание твердофазных реакций.

Введение добавок ZnO, CoO, NiO и MnO позволяет регулировать диэлектрические и прочностные свойства керамики, а также интенсифицировать процессы синтеза форстерита и энстатита [14, 17–19, 38]. Ускорение реакций достигается за счет увеличения скорости диффузии ионов вследствие образования твердых растворов на основе клиноэнстатита и форстерита.

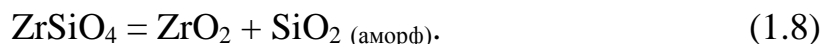
Синтезированные материалы в виде брикетов или гранул подвергаются измельчению до размеров частиц менее 1 мкм. Изделия из полученных порошков могут быть сформованы полусухим прессованием или литьем пленок на основе спиртовых шликеров. Обжиг конечных изделий ведется при температуре 1400 – 1500 °С.

Одним из подходов к получению нанокристаллической стеатитовой керамики является технология ситаллов [39–41]. Данный способ подразумевает предварительную варку стекол при 1400 – 1500 °С на основе магнезиальносиликатных систем с добавками BaO, B₂O₃, Al₂O₃ (в качестве нуклеатора зародышеобразования при кристаллизации пироксеновых стекол обычно вводят TiO₂) с последующим их фриттованием, и измельчением фритты. Из стеклопорошка формуется изделия, которые затем подвергаются обжигу при 900 – 1100 °С по режиму, обеспечивающему их спекание и кристаллизацию протоэнстатита или клиноэнстатита.

1.4 Технология получения цирконовой керамики

Наиболее распространенным сырьевым материалом для производства цирконовой керамики и огнеупоров является природный минерал циркон. После помола цирконового концентрата изделия из него могут быть получены по любому непластичному способу: прессование или горячее литье под давлением [5, 26]. Использование природного циркона в технологии тонкой технической керамики затруднено, поскольку наличие в его составе примесей (Fe₂O₃, CaO, MgO)

способствует снижению температуры диссоциации циркона с 1600 – 1700 до 1400 – 1500 °С (реакция 1.8) [7, 42].



Вследствие этого при обжиге изделий из природного циркона при 1500 – 1600 °С процессы спекания и диссоциации ZrSiO_4 являются конкурирующими, что затрудняет получение плотноспеченной беспористой керамики. Это приводит к необходимости использовать механохимическую активацию порошков природного циркона для снижения температуры спекания [43, 44]. Альтернативой этому является стабилизация тетрагональной модификации ZrO_2 , образующегося при разложении ZrSiO_4 , за счет введения в состав керамики добавки Y_2O_3 [45]. Это позволяет снизить пористость в материале за счет устранения обратимого полиморфного превращения ZrO_2 при охлаждении изделий.

Для получения цирконовой керамики также используется синтетический циркон, наиболее распространенным способом получения которого является синтез из смеси ZrO_2 и SiO_2 [46, 47]. Недостатком данного способа является необходимость обеспечения высокой температуры синтеза (1500 – 1550 °С) и длительной выдержки для полного завершения реакции образования ZrSiO_4 , поскольку лимитирующей стадией реакции является диффузия ионов Si^{4+} через границу раздела фаз реагент-продукт к ZrO_2 .

Снижение температуры синтеза ZrSiO_4 может быть достигнуто при использовании прекурсоров, полученных методами химического осаждения из растворов силиката натрия и оксихлорида циркония [48] и золь-гель способом [49–52]. Данные методы позволяют получать тонкодисперсные аморфные или слабозакристаллизованные порошки (0,2 – 1,0 мкм), которые при термообработке при 1000 – 1300 °С кристаллизуются с получением циркона высокой степени чистоты. Ограниченное применение данных методов обусловлено необходимостью использования для синтеза дорогостоящих высокочистых реагентов, а также значительным усложнением технологического процесса (использование реакторов для синтеза, аппаратов для отделения растворов от осадков и т.д.).

Перспективным материалом для получения цирконовой керамики является продукт плазменной обработки природного цирконового концентрата – плазмодиссоциированный циркон – ПДЦ (PDZ – plasma dissociated zircon) [53]. При обработке циркона в низкотемпературной плазме с температурой порядка 10^4 К происходит быстрый нагрев минерала, сопровождающийся его диссоциацией и плавлением, в результате чего образуются сферические частицы, состоящие из кристаллических зерен бадделеита ($m\text{-ZrO}_2$), соединенных друг с другом прослойками кварцевого стекла (рисунок 1.7).

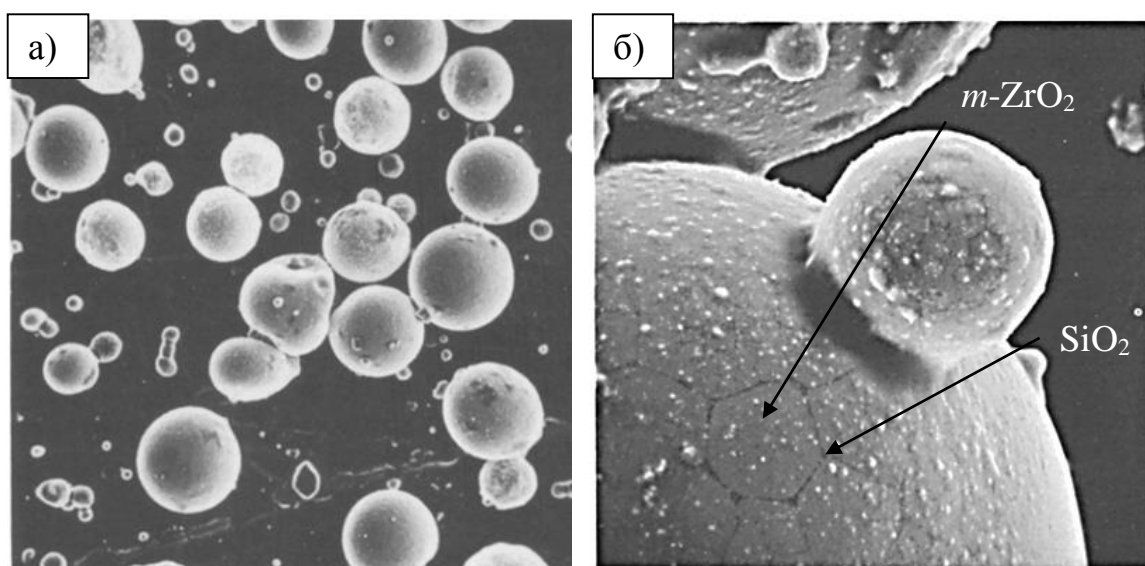


Рисунок 1.7 – Микрофотографии частиц плазмодиссоциированного циркона [54, 55]: а) общий вид сферических частиц; б) увеличенное изображение отдельной частицы

Особенностями ПДЦ являются [56]: 1) более высокая чистота по сравнению с исходным цирконом за счет испарения более легкоплавких примесей в процессе плазменной обработки; 2) высокая степень дефектности кварцевого стекла в составе материала вследствие частичного испарения за счет образования короткоживущего летучего монооксида кремния SiO и быстрого охлаждения частиц. Вследствие этого ПДЦ рассматривается как перспективный материал для получения бадделеитоцирконового $\text{ZrO}_2\text{-ZrSiO}_4$ материалов [57–59],

превосходящих цирконовую керамику по показателям механической прочности за счет армирования цирконовой матрицы частицами диоксида циркония.

ПДЦ представляет собой высокоомогенную смесь из ZrO_2 и химически активного SiO_2 , что снижает температуру спекания керамики с 1600 до 1500 – 1550 °С. Это делает использование ПДЦ в технологии композиционной ZrO_2 - $ZrSiO_4$ керамики более предпочтительным по сравнению с синтезом данных материалов из оксидов [27, 60–62]. Для регулирования химического состава ПДЦ для получения композитов с различным содержанием ZrO_2 и $ZrSiO_4$ применяется обработка материала в растворах щелочей для частичного удаления SiO_2 [59].

Синтез керамических пигментов со структурой циркона ведется из смеси оксидов ZrO_2 и SiO_2 в присутствии оксидов-хромофоров (V_2O_5 , Pr_2O_3 и Fe_2O_3), а также минерализаторов, обеспечивающих снижение температуры синтеза циркона [23]. Большую роль при синтезе цирконовых пигментов играет фторид натрия [63]. При температуре около 700 °С NaF в расплавленном состоянии взаимодействует с SiO_2 с образованием газообразного SiF_4 и щелочно-силикатного расплава по механизму реакции 1.9.



Оксиды хромофоров и ZrO_2 взаимодействуют с щелочно-силикатным расплавом и частично растворяются в нем, что активизирует зерна твердых частиц. SiF_4 в газовой фазе взаимодействует с ZrO_2 с образованием циркона (реакция 1.10). Газообразный фтор взаимодействует с щелочно-силикатным расплавом, в результате чего образуется новая порция SiF_4 , что обуславливает постоянство массопереноса ионов Si^{4+} через газовую фазу и значительное снижение температуры синтеза циркона до 900 – 1200 °С.



Для синтеза цирконовых пигментов также может быть использован ПДЦ [64]. Полученные при этом пигменты характеризуются цветовыми характеристиками, не уступающими пигментам на основе смесей синтетических оксидов.

1.5 Перспективные технологии получения керамических материалов на основе силикатов магнезия и циркония

В настоящее время активно исследуются новые способы синтеза и спекания керамических материалов различной структуры. Перспективными методами для синтеза кристаллических фаз силикатов магнезия и циркония являются методы сжигания растворов [65, 66] и золь-гель методы [51, 52, 67], позволяющие получать нанокристаллические материалы с высокой степенью активности при спекании. Также большой интерес представляет применение техники искрового плазменного спекания и горячего прессования для получения беспористой керамики с высокими эксплуатационными свойствами [28, 29, 60]. Факторами, сдерживающими широкое применение вышеуказанных методов, являются их аппаратная сложность и дороговизна.

В технологии силикатных материалов интерес представляет частичное фторирование исходного сырья гидрофторидом аммония (ГДФА) NH_4HF_2 с целью получения активных к спеканию порошковых силикатных прекурсоров. Данный метод хорошо зарекомендовал себя при получении корундовой и муллитокорундовой керамики на основе силлиманита, каолина и топаза [68, 69]. При взаимодействии расплавленного ГДФА с силикатами на поверхности минеральных частиц образуется слой из кремнефторидов аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$. Данные соединения способны к сублимации при температуре 300 – 400 °С, что обеспечивает обескремнивание исходных минералов и образование дефектов на поверхности их зерен. Обжиг фторированных силикатов алюминия приводит к их структурной перестройке в муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ без образования побочной фазы кристобалита, что положительно сказывается на свойствах конечного керамического материала.

Изменением соотношения ГДФА/минерал в смесях для фторирования можно добиваться различного отношения $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ в продуктах фторирования, что приводит к изменению фазового состава продуктов обжига от муллитокремнеземистых до муллитокорундовых материалов. При этом дефектная

структура зерен прекурсоров на основе фторированных силикатов способствует снижению температуры спекания керамики. Большим преимуществом фторидной технологии получения прекурсоров на основе фторированного гидрофторидом аммония природного сырья является возможность простой регенерации фторирующего агента за счет обработки фторометаллатных комплексов аммония раствором аммиака с последующим выпариванием водного раствора фторида аммония [70]. Это обеспечивает высокую экологичность процесса за счет реализации замкнутого технологического цикла.

Данный подход представляет интерес для применения в технологии магнезиальносиликатной керамики. Основным сырьевым материалом для получения энстатитовой и форстеритовой керамики в России является чистый тальк Онотского месторождения, использование которого делает необходимым введение в состав масс добавок для связывания избыточного кремнезема, образующегося при разложении минерала. Обработка талька и других природных силикатов магнезия гидрофторидом аммония потенциально позволит регулировать их химический состав, фазовый состав получаемой керамики, а также снизить температуру ее синтеза и спекания.

В технологии цирконовой керамики метод предварительной фторидной активации природного сырья также представляет интерес, поскольку удаление структурного SiO_2 из состава силиката циркония будет способствовать получению бадделеитоцирконовой керамики, обладающей более высокими прочностными показателями по сравнению с цирконовой керамикой, без введения в состав шихт дорогостоящего ZrO_2 .

Постановка цели и задач исследования

В результате анализа научной литературы поставлена **цель диссертационного исследования**: разработка составов и технологии керамических материалов на основе частичного фторированных гидрофторидом аммония силикатов магнезия и циркония.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- исследование физико-химических процессов взаимодействия талька, форстерита, энстатита и циркона с гидродифторидом аммония;
- исследование влияния степени фторирования минералов на их химическую активность;
- установление закономерностей фазообразования при обжиге профторированных минералов;
- исследование физико-химических процессов синтеза керамических материалов на основе циркона и талька с различной степенью фторирования;
- разработка технологии получения керамических материалов с использованием фторированного циркона и талька;
- реализация научных разработок по технологии стеатитовой и цирконовой керамики на практике.

2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

2.1 Характеристики исходных материалов

2.1.1 Природные силикаты магния

В работе были исследованы минеральные концентраты, содержащие форстерит, энстатит и тальк – силикаты магния островной, цепочечной и слоистой структуры соответственно. Их химический и минералогический состав приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический и минералогический состав магнезиальносиликатных пород

Материал	Химический состав, % мас.							Минералогический состав
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O + K ₂ O	Δm _{прк}	
Тальк онотский	64,40	2,15	0,66	27,54	0,03	0,02	5,20	Тальк, примеси кварца
Энстатитовый концентрат (Памир)	60,72	0,08	4,45	34,61	0,02	0,07	0,05	Энстатит, примеси кварца
Форстеритовый концентрат (Памир)	42,22	0,09	1,45	55,28	0,08	0,06	0,82	Форстерит, примеси серпентина, кварца

Наличие примесного оксида алюминия в тальке обусловлено изоморфизмом вида $3\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+}$ в ряду тальк $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ – пирофиллит $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Содержание в породе основных минералов по данным химического анализа: 94 % мас. талька (примерный состав $\text{Mg}_{2,74}\text{Al}_{0,17}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$) и 6 % мас. кварца. Наличие примесного оксида железа в составе минералов обусловлено часто встречающимся в природном магнезиальносиликатном сырье изоморфизмом $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, поскольку данные ионы имеют близкие значения ионного радиуса (0,086 и 0,091 нм соответственно [71]).

Входящий в состав концентрата энстатит характеризуется формулой $\text{Mg}_{1,88}\text{Fe}_{0,12}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, его количество составляет 94,2 % мас. В состав энстатитового

концентрата также входит рентгеноаморфный SiO_2 в количестве 5,6 % мас. В состав форстеритового концентрата входит минерал серпентин $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, наличие которого обуславливает потери при прокаливании, равные 0,82 %. Данному значению потерь при прокаливании соответствует содержание серпентина в концентрате в количестве 6,3 % мас. Расчетное количество форстерита состава $\text{Mg}_{1,97}\text{Fe}_{0,03}[\text{SiO}_4]$ составляет 91,0 % мас. Также в составе концентрата присутствует примесный кварц в количестве 2,5 % мас.

Среди исследуемых силикатов магния наиболее чистым с точки зрения механических и структурных примесей является тальк Онотского месторождения. Ввиду небольшого содержания в исследуемых концентратах примесей в тексте диссертации было принято допущение о тождественности названия концентрата и соответствующего ему основного минерала.

Сырьевые материалы в исходном виде представляют собой щебень с размером кусков 5 – 10 мм, для дальнейших исследований материалы подвергались измельчению до тонкодисперсного состояния. Характеристики измельченных минералов представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Удельная поверхность, эквивалентный размер частиц, пикнометрическая и истинная плотность измельченных форстерита, энстатита и талька

Исследуемый минерал	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Эквивалентный диаметр частиц, мкм	Пикнометрическая плотность породы, $\text{г}/\text{см}^3$	Плотность истинная минерала, $\text{г}/\text{см}^3$
Форстерит	0,88	2,2	3,10	3,20
Энстатит	0,71	2,8	3,12	3,19
Тальк	1,74	1,3	2,65	2,70

Примечание: частицы талька имеют неизометричное слоистое строение, в результате чего значение удельной поверхности завышено на 20 – 30 %, реальный размер частиц талька, энстатита и форстерита по данным электронной микроскопии составляет 1 – 10 мкм.

Для получения тонкодисперсных порошков материалы предварительно дробились на щековой дробилке до размера частиц 1 – 2 мм, затем измельчались

сухим способом в размольных барабанах корундовыми мелющими телами до полного прохождения материала через сито с размером ячейки 0,063 мкм. Для определения дисперсности материалов измерялась их удельная поверхность и эквивалентный диаметр частиц на приборе Соломинского-Ходакова ПСХ-2, а также пикнометрическая плотность по методике [72].

2.1.2 Силикат циркония

В работе были использованы маложелезистый цирконовый концентрат марки КЦЗ и плазмодиссоциированный циркон (ПДЦ) производства ООО «Технокерамика» (г. Москва), полученный обработкой цирконового концентрата с применением высокочастотной индукционной плазмы, обеспечивающей 100 % диссоциацию циркона [73]. Химический и фазовый состав материалов представлен в таблице 2.3. Потери массы при прокаливании материалов составляют менее 0,1 %. Основным примесным оксидом в составе цирконовых материалов является структурный оксид гафния вследствие изоморфизма вида $Zr^{4+} \leftrightarrow Hf^{4+}$, часто встречающегося в циркониевом сырье.

Таблица 2.3 – Химический и фазовый состав природного и плазмодиссоциированного циркона

Материал	Химический состав, % мас.						Фазовый состав
	ZrO ₂	HfO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	
Цирконовый концентрат	64,22	1,01	33,15	0,82	0,16	0,64	Циркон
Плазмодиссоциированный циркон	65,64	1,33	32,00	0,64	0,14	0,25	Бадделит, аморфный кремнезем

Примечание: ПДЦ является трудноизмельчаемым материалом, в результате мокрого помола в его состав было внесено 3 – 5 % Al₂O₃ вследствие намола от материала корундовых мелющих тел

По данным химического анализа природный циркон имеет формулу Zr_{0,99}Hf_{0,01}[SiO₄]. Механические примеси в породе представляют собой кварц и полевые шпаты, суммарное содержание которых по расчетным данным составляет 3 % мас. Оксид циркония в составе плазмодиссоциированного циркона имеет формулу Zr_{0,98}Hf_{0,02}O₂, количество оксида кремния в составе не соответствует

стехиометрии $ZrSiO_4$, что свидетельствует об испарении части легкоплавких компонентов во время плазменной обработки исходного концентрата.

Циркон и ПДЦ представляют собой зернистые дисперсные материалы с размером частиц 100 – 300 мкм. Природный циркон характеризуется изометрическими зернами неправильной формы, ПДЦ – в основной массе сферическими частицами с небольшим количеством оплавленных агрегатов (рисунок 2.1).

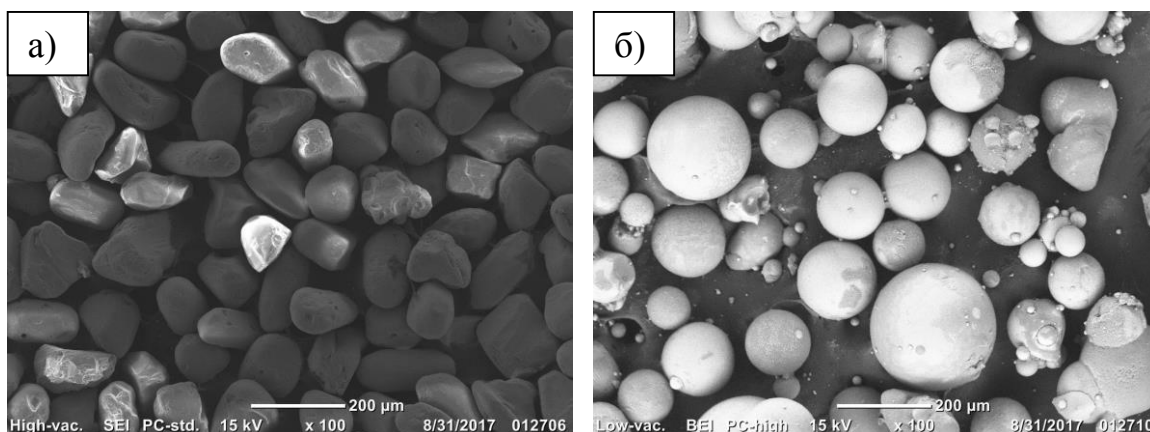


Рисунок 2.1 – Микрофотографии исходных материалов: а) природный циркон; б) плазмодиссоциированный циркон ($ZrO_2 + SiO_2$)

Для получения тонкодисперсных порошков природный циркон и ПДЦ подвергались мокрому помолу в среде дистиллированной воды в размольных барабанах корундовыми мелющими телами. Применение мокрого помола обусловлено высокой прочностью материалов. Помол велся до полного прохождения суспензий через сито с размером ячейки 0,063 мкм, затем суспензии высушивались при температуре 110 °С до постоянной массы. Характеристики полученных порошков представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Удельная поверхность и эквивалентный размер частиц измельченных природного циркона и плазмодиссоциированного циркона (ПДЦ)

Исследуемый материал	Удельная поверхность, м ² /г	Эквивалентный диаметр частиц, мкм	Пикнометрическая плотность, г/см ³	Плотность истинная, г/см ³
Природный циркон	0,59	2,2	4,62	4,68
ПДЦ (ZrO ₂ + SiO ₂)	0,51	3,1	3,81	3,75

Примечание: реальный размер частиц материалов по данным электронной микроскопии составляет 1 – 10 мкм.

2.1.3 Фторирующий компонент и компоненты добавок

Используемые в диссертационной работе реактивы и их характеристики приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Характеристики химических реактивов

Название	Формула	Квалификация (марка)	Нормативные документы
Аммоний фтористый кислый	NH ₄ HF ₂	ЧДА	ГОСТ 9546-75. Реактивы. Аммоний фтористый кислый. Технические условия
Бария окись	BaO	ХЧ	ТУ 6-09-5397-88
Цинка окись	ZnO	ЧДА	ГОСТ 10262-73. Реактивы. Цинка окись. Технические условия
Глинозем	Al ₂ O ₃	ГН	ГОСТ 30559-98. Глинозем неметаллургический. Технические условия
Циркония двуокись	ZrO ₂	ЦрО 1 сорт	ГОСТ 21907-76. Циркония двуокись. Технические условия.
Кальций углекислый	CaCO ₃	ЧДА	ГОСТ 4530-76. Реактивы. Кальций углекислый. Технические условия
Оксид иттрия	Y ₂ O ₃	ИтО-И	ТУ 48-4-191-72
Аммоний ванадиево-кислый мета	NH ₄ VO ₃	ЧДА	ГОСТ 9336-75. Реактивы. Аммоний ванадиево-кислый мета. Технические условия

Таблица 2.5 (продолжение)

Название	Формула	Квалификация (марка)	Нормативные документы
Натрий фтористый	NaF	ЧДА	ГОСТ 4463-76. Реактивы. Натрий фтористый. Технические условия
Натрий хлористый	NaCl	ЧДА	ГОСТ 4233-77. Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия
Оксид празеодима	Pr ₆ O ₁₁	ПрО-М	ТУ 48-4-496-88
Железо (II) серно-кислое 7-водное	FeSO ₄ ·7H ₂ O	ЧДА	ГОСТ 4148-78. Реактивы. Железо (II) серно-кислое 7-водное. Технические условия
Натрий азотнокислый	NaNO ₃	ЧДА	ГОСТ 4168-79. Реактивы. Натрий азотнокислый. Технические условия

2.2 Методы анализа

2.2.1 Рентгенофазовый анализ

Исследуемые образцы предварительно измельчались с использованием лабораторной вибромельницы Pulverisette 23 (Fritsch, Германия) в циркониевом барабане циркониевыми мелющими телами до полного прохождения через сито с размером ячейки 0,063 мкм.

Фазовый состав исследуемых материалов определялся методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М (Научно-образовательный центр Н.М. Кижнера Инженерной школы новых производственных технологий Томского политехнического университета, г. Томск) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, материал кювет для съемки – кварцевое стекло. Качественный рентгенофазовый анализ проводился в программе Crystallographica Search-Match (Oxford Cryosystems, Великобритания) с использованием базы данных порошковых дифрактограмм ICDD PDF-2 версии 2004 года.

Количественный рентгенофазовый анализ двухфазных смесей в системе $\text{ZrSiO}_4\text{-ZrO}_2$ проводился согласно методике анализа двухфазных материалов с

различным коэффициентом массового поглощения по калибровочному графику отношения интенсивностей аналитических рефлексов, полученному на основе анализа искусственно составленных смесей с известным содержанием компонентов [74, 75].

Количественный состав материалов на основе фторированного форстерита и энстатита, а также параметры элементарной ячейки пигментов на основе силиката циркония определялся путем полнопрофильного анализа с применением метода Ритвельда в программном пакете Profex 4.3 [76]. Для получения высококачественных рентгеновских дифрактограмм съемка проводилась на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 с полупроводниковым детектором (Отделение экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий Томского политехнического университета, г. Томск) с использованием CuK_α -излучения.

2.2.2 Термический анализ

Процессы, протекающие при нагревании материалов, сопровождающиеся выделением/поглощением тепла и изменением массы образца, исследовались на синхронном термическом анализаторе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) с применением методов дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического (ТГ) анализа при постоянной скорости нагрева $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ (Научно-образовательный центр Н.М. Кижнера Инженерной школы новых производственных технологий Томского политехнического университета, г. Томск). Измерения проводились в динамической среде воздуха на навесках тонкоизмельченных материалов (размер частиц менее $0,063\text{ }\mu\text{м}$) массой до 10 мг в корундовых тиглях цилиндрической формы. Для качественного анализа отдельных компонентов газообразных веществ, образующихся во время термообработки материалов, использовалась приставка к прибору СТА для масс-спектрометрии QMS 403 D (Netzsch, Германия). Первичная обработка полученных термограмм проводилась с использованием программного обеспечения Proteus. Компьютерная обработка данных для использования в диссертации проводилась в программном пакете Origin 2018.

Кинетические исследования реакций фторирования проводились методом ТГ по потере массы образцов во время изотермического нагрева согласно методике, указанной в работах [77, 78] на установке, изображенной на рисунке 2.2. Установка состоит из вертикальной трубчатой печи, в которую на держатель помещается тигель с образцом массой 5 г. Для регулирования температуры используется ПИД-регулятор РПН-4 (ИТМ, Россия), масса образца измеряется с помощью весов ВЛТЭ-150 (Госметр, Россия), показания с весов передаются в контроллер, собранный на базе Arduino Nano, и передаются в компьютер в виде файла с данными. Обработка данных производилась в программном пакете Origin 2018.

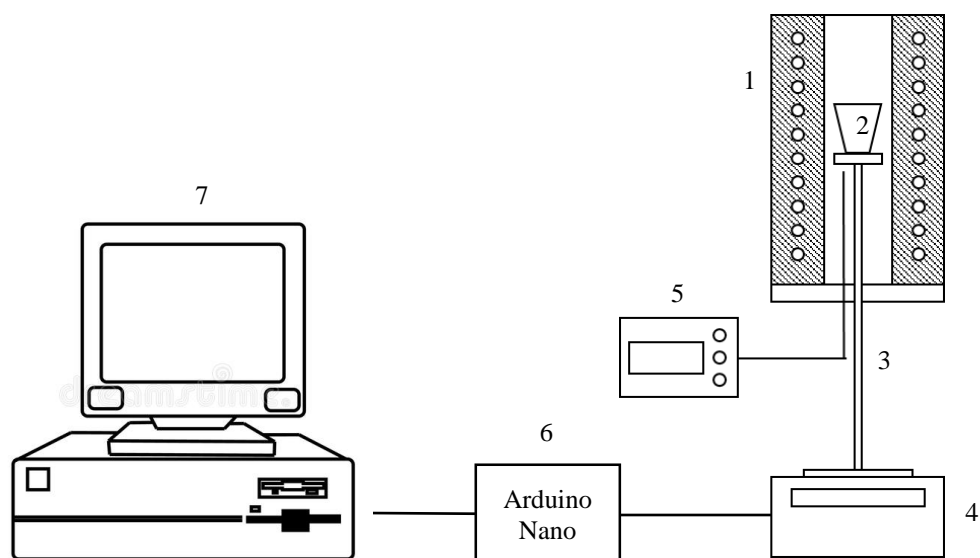


Рисунок 2.2 – Термогравиметрическая установка для определения кинетических характеристик реакций фторирования

1 – трубчатая печь; 2 – тигель с образцом; 3 – держатель для тигля; 4 – весы; 5 – терморегулятор с термопарой; 6 – контроллер; 7 – персональный компьютер

2.2.3 Электронная микроскопия

Исследование морфологии и размеров частиц порошков и зерен керамических материалов проводилось на электронном микроскопе JSM 6000 (Jeol, Япония) на базе оборудования Научно-образовательного центра Н.М. Кижнера

Инженерной школы новых производственных технологий Томского политехнического университета (г. Томск). Порошковые образцы и сколотые образцы керамики для съемки наносились на токопроводящий графитовый скотч для предотвращения накопления на поверхности избыточного заряда, из образцов керамики готовились аншлифы (травление проводилось в 5 % растворе плавиковой кислоты). Съемка проводилась при ускоряющем напряжении 15 кВ с использованием детекторов вторичных и обратно рассеянных электронов. Оценка распределения размеров зерен в керамике проводилась с использованием программного пакета ImageJ путем полуавтоматического анализа растровых изображений аншлифов с электронного микроскопа. Для получения статистически значимой выборки анализировались 1000 – 1500 зерен на изображениях аншлифов керамики. Из полученных значений площадей зерен рассчитывались эквивалентные диаметры (при допущении о сферической форме частиц), математическая обработка полученных данных проводилась в программе Origin 2018.

2.2.4 Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ

Качественное и полуколичественное определение элементного состава материалов проводилось на рентгенофлуоресцентном спектрометре X-Supreme 8000 (Oxford Instruments, Великобритания) в среде гелия на базе оборудования Научно-образовательного центра Н.М. Кижнера Инженерной школы новых производственных технологий Томского политехнического университета (г. Томск). Измельченные пробы материалов запрессовывались в кюветы из борной кислоты на специализированной пресс-форме диаметром 40 мм (LabTools, Россия). Расшифровка спектров проводилась на встроенном в спектрометр программном обеспечении X-Supreme Focus SD, обработка данных – в программе Origin 2018.

2.2.5 Анализ удельной поверхности

Определение удельной поверхности исходных порошков и фторированных прекурсоров проводилось на анализаторе удельной поверхности Сорбтометр-М (КАТАКОН, Россия) по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) на базе

оборудования Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск). Измерения проводились по изотермам низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

2.2.6 Спектрофотометрия

Определение спектральных характеристик керамических пигментов проводилось на спектрофотометре СФ-256 УВИ (ЛОМО Фотоника, Россия) на базе центра коллективного пользования Научно-образовательного инновационного центра Наноматериалов и нанотехнологий Томского политехнического университета (г. Томск). Измельченные пигменты смешивались с силикатным клеем и наносились на оптическое предметное стекло (толщина цветного покрытия составляла 20 – 30 мкм). Измерение координат цветности пигментов производилось на основе спектров отражения согласно методическим указаниям [79] путем обработки спектров в программном пакете Origin 2018.

2.2.7 Определение пористости и кажущейся плотности керамики

Для определения пористости и кажущейся плотности керамики образцы в виде дисков подвергались гидростатическому взвешиванию согласно методике, изложенной в [72], соответствующей ГОСТ 24409-80 «Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний». Взвешивание образцов производилось на весах для гидростатических исследований ME 235 S (Sartorius, Германия).

2.2.8 Определение предела прочности при сжатии

Определение предела прочности при сжатии образцов керамики (цилиндрические образцы диаметром 5 мм и высотой 5 мм) проводилось на испытательной установке МИ-20 УМТ («Учебная техника», Украина). Перед проведением испытаний торцевые поверхности образцов подвергались механической обработке на алмазном диске для обеспечения их плоскопараллельности.

2.2.9 Определение электрофизических свойств материалов

Измерение электрофизических характеристик керамических материалов проводилось на базе лабораторного оборудования ООО «НАНОКЕРАМИКС» (г. Новосибирск). Исследования относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь при частоте переменного тока более 2 ГГц проводились на установке для измерений комплексной диэлектрической проницаемости УКДП-1 методом волноводно-диэлектрического резонанса. Исследования относительной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и удельного электрического сопротивления при частоте переменного тока менее 1 ГГц проводились с использованием высокочастотного анализатора импеданса E4991B (Keysight Technologies, США) на специализированной измерительной ячейке E4991A Test Head (Agilent Technologies, США).

2.2.10 Определение термостойкости материалов

В качестве основного метода определения термостойкости гомогенных плотноспеченных материалов был выбран метод нагрева кольца, описанный в [80]. В связи с ограниченной массой исследуемых материалов и отсутствием оснастки для формования образцов необходимой формы метод был скорректирован следующим образом. Сравнительные исследования термостойкости материалов проводились путем измерения перепада температур, при котором образец керамики (балочка размером $40 \times 5 \times 5$) разрушается. Образцы керамики нагревались в электропечи со скоростью $100 \text{ }^\circ\text{C/ч}$ и выдерживались в течение 1 часа при требуемой температуре ($1200 - 1550 \text{ }^\circ\text{C}$), после чего извлекались из печи, помещались на стальную плиту и охлаждались на воздухе (температура воздуха принималась равной $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Температура в печи на каждом последующем этапе увеличивалась на $25 \text{ }^\circ\text{C}$, испытания каждый раз проводились на новых образцах, ранее не подвергавшихся термоциклированию.

2.3 Методология исследования

В основу методологии диссертационного исследования положена рабочая гипотеза о том, что создание поверхностных и объемных дефектов в структурах силикатов магния и циркония позволяет уменьшить энергетический барьер при синтезе и спекании керамических материалов. Для создания таких дефектов в работе исследовалось частичное фторирование силикатов магния и циркония с применением гидрофторида аммония (ГДФА). Структурно-методологическая схема исследования представлена на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 – Структурно-методологическая схема исследований процессов получения керамических материалов на основе продуктов фторирования силикатов магния и циркония

На первой стадии исследования проводились кинетические эксперименты (ТГ в изотермическом режиме, синхронный термический анализ) по фторированию минералов для установления оптимальных параметров термообработки смесей минералов с ГДФА: температуры и времени выдержки, обеспечивающих максимальную степень превращения ГДФА и полного удаления летучих продуктов фторирования. Далее исследовалась зависимость свойств продуктов фторирования от соотношения ГДФА/минерал в составе исходных смесей: определялся фазовый и химический состав продуктов (соотношение Si/Mg и Si/Zr), а также размер частиц материалов и морфологические особенности их строения (СЭМ, БЭТ).

Профторированные силикаты магния и циркония подвергались обжигу в среде воздуха в электропечах сопротивления ТК-34 17503Ф и ТК-27 1400Ш1Ф (Термокерамика, Россия), исследовалась зависимость фазового состава получаемых материалов от степени фторирования минералов. На основании полученных результатов определялись оптимальные соотношения ГДФА/минерал для получения прекурсоров на основе фторированного талька и циркона.

На второй стадии работы проводились исследования процессов синтеза керамических материалов и пигментов на основе полученных прекурсоров. Исследовалось влияние степени фторирования прекурсоров, температуры обжига, количества и вида добавок-модификаторов на свойства керамических материалов. Для наиболее перспективных протоэнстатитовых материалов на основе фторированного талька измерялись электрофизические свойства, для наиболее перспективных цирконовых материалов – термостойкость. На основе полученных результатов разрабатывалась технология получения протоэнстатитовой и цирконовой керамики на основе частично фторированного талька и циркона, а также керамических пигментов на основе фторированного циркона.

**3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ
ФТОРИРОВАНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНОСИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ
ГИДРОДИФТОРИДОМ АММОНИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ФТОРИРОВАННОГО ТАЛЬКА**

**3.1 Физико-химические закономерности взаимодействия форстерита,
энстатита и талька с гидродифторидом аммония**

При взаимодействии минералов с гидродифторидом аммония NH_4HF_2 (ГДФА) возможно протекание различных реакций, отличающихся глубиной фторирования и конечными продуктами реакций. Продуктами полного фторирования силикатов магния согласно [81] являются кремнегексафторид аммония (КГФА) $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и тетрафтормагнат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MgF}_4$. Оценка термодинамической возможности протекания наиболее вероятных реакций фторирования (таблица 3.1) проводилась путем расчета изобарно-изотермического потенциала (ΔG_T^0) согласно [82].

Таблица 3.1 – Значение изобарно-изотермического потенциала реакций фторирования форстерита, энстатита и талька при различных температурах

№	T, K	298	400	500	600	700	800
1	$2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{MgO} + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$						
	ΔG_T^0 , кДж/моль	38,8	-8,2	-53,0	-96,7	-139,3	-180,8
2	$\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2 + 1,5\text{NH}_4\text{HF}_2 = 0,5(2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2) + 0,5(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 0,5\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$						
	ΔG_T^0 , кДж/моль	-8,2	-31,8	-54,3	-76,3	-97,8	-118,9
3	$\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{MgO} + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$						
	ΔG_T^0 , кДж/моль	11,1	-35,8	-80,8	-124,6	-167,4	-209,3
4	$3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O} + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = 3(\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2) + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$						
	ΔG_T^0 , кДж/моль	-35,7	-101,5	-164,9	-227,3	-288,7	-349,2
5	$3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O} + 7,5\text{NH}_4\text{HF}_2 = 1,5(2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2) + 2,5(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2,5\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$						
	ΔG_T^0 , кДж/моль	-60,4	-196,8	-327,7	-456,1	-582,1	-705,8
6	$3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O} + 12\text{NH}_4\text{HF}_2 = 3\text{MgO} + 4(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{NH}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$						
	ΔG_T^0 , кДж/моль	-2,2	-209,0	-407,2	-601,1	-791,0	-977,0

Поскольку $(\text{NH}_4)_2\text{MgF}_4$ является малоизученным веществом с точки зрения термодинамических свойств, то при составлении модельных реакций допускалось образование в качестве продукта реакции фторида магния. Полученные значения изобарно-изотермического потенциала имеют отрицательные величины, что свидетельствует о возможности протекания реакций между исследуемыми силикатами магния и ГДФА выше температуры его плавления (400 К).

Для установления оптимальных параметров фторирования магнезиальносиликатных минералов были проведены термогравиметрические кинетические исследования. В таблице 3.2 приведены составы исследуемых смесей.

Таблица 3.2 – Составы исследуемых смесей минералов с гидродифторидом аммония (ГДФА) для проведения кинетических экспериментов

Исследуемый минерал	Массовое содержание компонентов в смеси, % мас.		Мольное отношение ГДФА/минерал	Эквивалентный размер частиц дисперсных минералов по ПСХ-2, мкм
	Минерал	ГДФА		
Форстерит	71,15	28,85	1	2,2
Энстатит	77,87	22,13	1	2,8
Тальк	76,88	23,12	2	1,3

Тальк $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ обладает большей молярной массой формульной единицы (379,263 г/моль) по сравнению с энстатитом $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (200,766 г/моль) и форстеритом $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ (140,692 г/моль), мольному соотношению ГДФА/тальк, равному единице, отвечает смесь состава: 86,93 % мас. талька и 13,07 % мас. ГДФА. Количество ГДФА в смеси при этом практически в два раза меньше по сравнению с аналогичными смесями с форстеритом и энстатитом. Низкое содержание фторирующего агента в смеси приводит к снижению чувствительности гравиметрического метода исследования реакции, поскольку абсолютные значения изменения массы за счет образования газообразных продуктов реакции

уменьшаются. В связи с этим для исследования был выбран состав с мольным соотношением ГДФА/тальк, равным двум.

Кинетические кривые взаимодействия ГДФА с минералами представляют собой сигмоиды (рисунок 3.1). При взаимодействии ГДФА с форстеритом наблюдается меньший индукционный период по сравнению с энстатитом и тальком. Это связано с тем, что тальк и энстатит имеют большую теплоемкость и меньшую теплопроводность по сравнению с форстеритом, что увеличивает время прогрева реакционной смеси до заданной температуры.

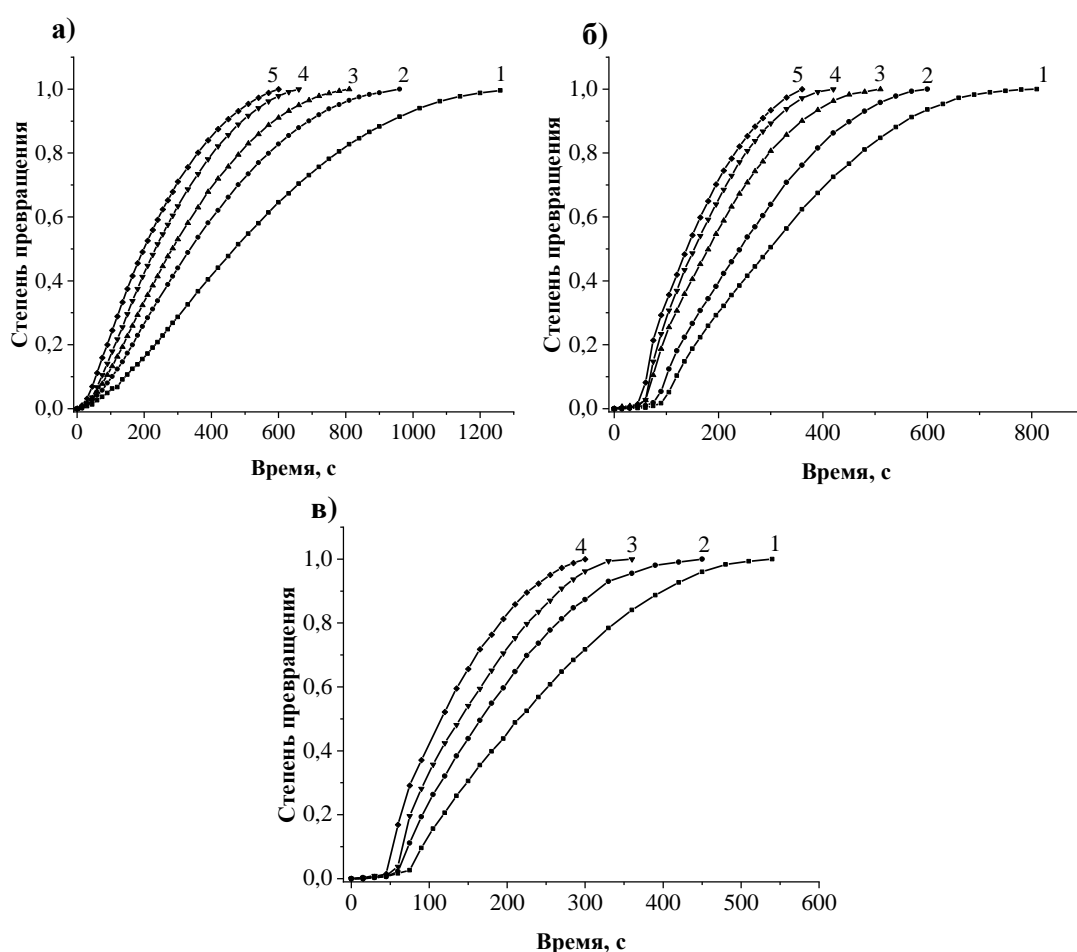


Рисунок 3.1 – Кинетические кривые реакций фторирования в смесях минералов с гидродифторидом аммония:

а) $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{форстерит} = 1$ моль/моль; б) $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{тальк} = 1$ моль/моль;

в) $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{тальк} = 2$ моль/моль

1 – 130 °С; 2 – 150 °С; 3 – 170 °С; 4 – 190 °С; 5 – 210 °С

При температуре 210 °С тальк достаточно интенсивно взаимодействует с ГДФА с образованием большого количества газообразных продуктов реакции. Образующиеся летучие вещества взрывообразно покидают реакционное пространство, что сопровождается значительными потерями реакционной смеси, которая выбрасывается из тигля. Это приводит к невозможности кинетического анализа реакции фторирования талька при данной температуре.

На рисунке 3.2 приведены результаты линейризации кривых по кинетической модели сжимающихся площадей $f(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/2}$.

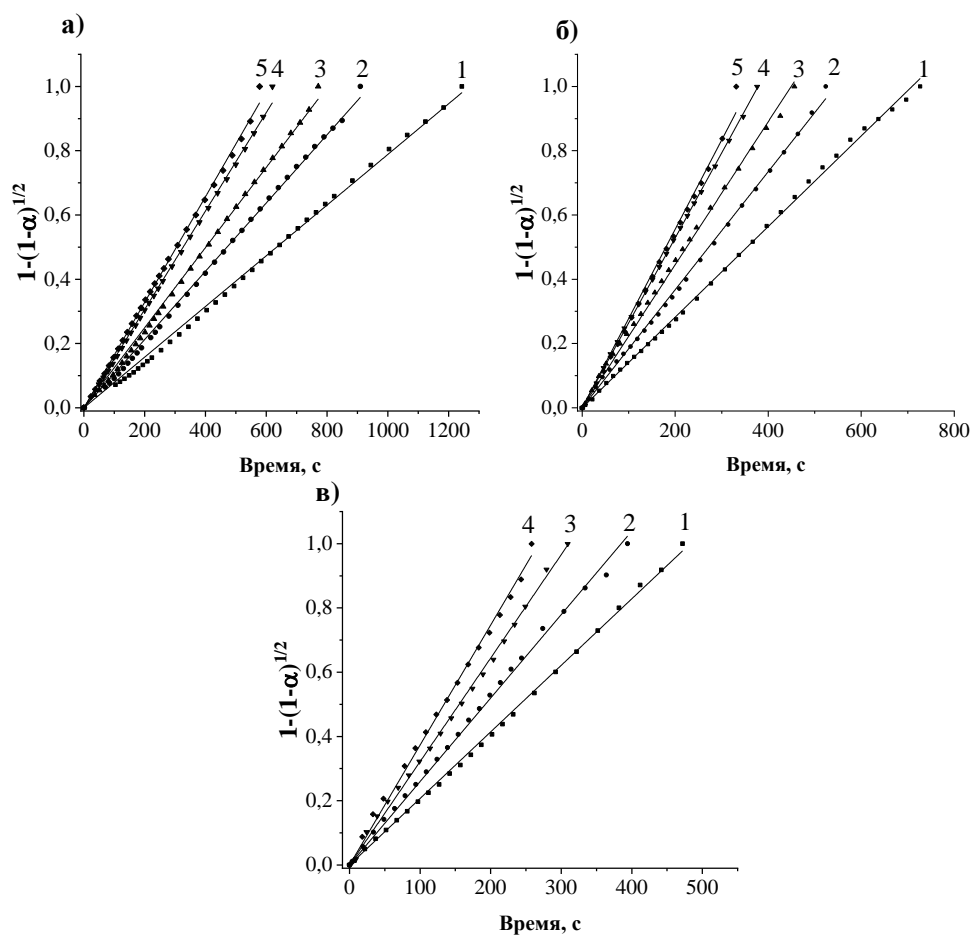


Рисунок 3.2 – Линейризация кинетических кривых реакций фторирования по уравнению сжимающихся площадей:

а) $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{форстерит} = 1$ моль/моль; б) $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{энстатит} = 1$ моль/моль;

в) $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{тальк} = 2$ моль/моль

1 – 130 °С; 2 – 150 °С; 3 – 170 °С; 4 – 190 °С; 5 – 210 °С

Выбор кинетической модели для описания экспериментальных кинетических кривых проводился методом их линеаризации с вычетом индукционного периода реакции согласно [83]. Согласно выбранной модели сжимающихся площадей реакция протекает за счет образования зародышей продуктов реакции и их двумерного роста по определенным кристаллическим плоскостям реагентов.

Тангенс угла наклона линеаризованных кинетических кривых численно равен константе скорости реакции при данной температуре (k_t) в уравнении Аррениуса (3.1).

$$k_t = k_0 e^{\frac{-E^*_A}{RT}}, \quad (3.1)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель;

E^*_A – кажущаяся энергия активации, Дж/моль;

R – газовая постоянная, Дж/моль·К;

T – температура, К.

Значения констант скоростей реакций фторирования магнезиальносиликатных минералов при различных температурах представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Константы скоростей реакций взаимодействия форстерита, энстатита и талька с гидродифторидом аммония (ГДФА)

Температура, °С	Температура, К	Константа скорости реакции взаимодействия ГДФА с минералами		
		форстерит	энстатит	тальк
130	403	0,00079	0,00141	0,00207
150	423	0,00106	0,00184	0,00260
170	443	0,00125	0,00223	0,00322
190	463	0,00153	0,00264	0,00373
210	483	0,00164	0,00278	-

На рисунке 3.3 приведены графики зависимости натурального логарифма константы скорости от обратного значения температуры. Полученные прямые близки к параллельным, поскольку кинетические особенности протекания реакций фторирования исследуемых силикатов магния адекватно описываются одной и той же моделью.

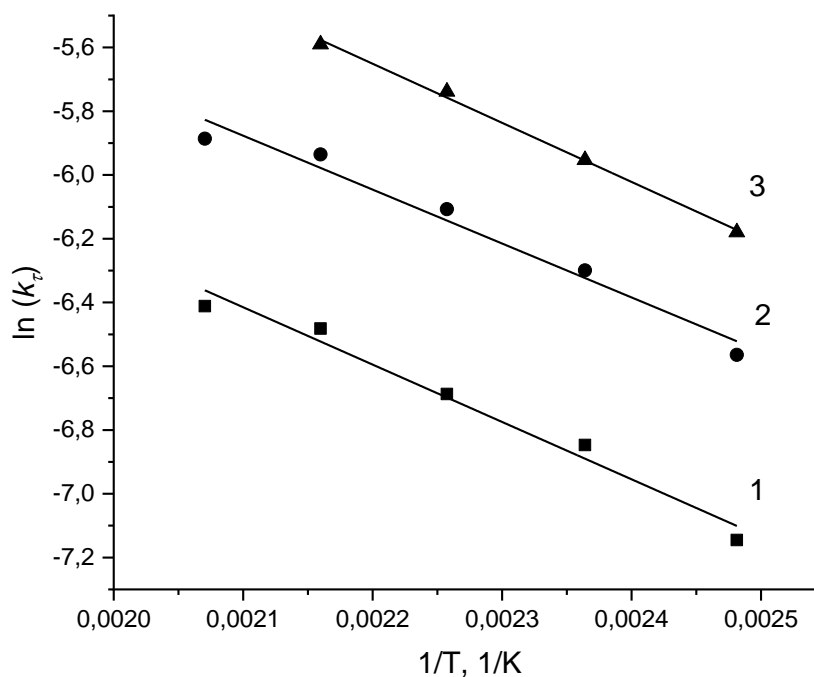


Рисунок 3.3 – Зависимость натурального логарифма константы скорости реакций взаимодействия гидродифторида аммония с минералами от обратного значения температуры: 1 – форстерит; 2 – энстатит; 3 – тальк

Из данных зависимостей путем экстраполяции и определения тангенса угла наклона кривых были получены значения предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса и кажущейся энергии активации (таблица 3.4). Кажущаяся энергия активации реакций взаимодействия форстерита, энстатита и талька с ГДФА составляет менее 15 кДж/моль, что свидетельствует о том, что лимитирующей стадией взаимодействия является диффузия ионов фторирующего агента через границу раздела фаз реагент-продукт.

Таблица 3.4 – Значения предэкспоненциального множителя и кажущейся энергии активации реакций взаимодействия форстерита, энстатита и талька с гидродифторидом аммония

Минерал	Предэкспоненциальный множитель	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	Кинетическая модель
Форстерит	0,0716	15,0	$f(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
Энстатит	0,0977	14,0	
Тальк	0,0621	11,3	

Скорость взаимодействия ГДФА с минералами зависит от их кристаллического строения. Минералы со слоистой и цепочечной структурой взаимодействуют с ГДФА с большей скоростью по сравнению с силикатами островной структурой [70, 84]. Это связано с тем, что островные силикаты обладают большей энергией кристаллической решетки и, соответственно, большей энергией связи между ионами, что делает их менее реакционноспособными в гетерофазных взаимодействиях по сравнению с силикатами более сложной структуры. Также большую роль играет морфология зерен, вступающих в реакцию фторирования минералов, поскольку при фторировании происходит разрушение отдельных частиц по плоскостям спайности. Это объясняет более высокую скорость реакции взаимодействия талька и энстатита с ГДФА по сравнению с форстеритом.

Наиболее высокая скорость фторирования достигается при температурах 190 – 210 °С, однако при этом ГДФА начинает взаимодействовать с материалом тигля. Вследствие этого оптимальной температурой фторирования была выбрана температура 180 °С.

Согласно [68, 69] протекание процессов фторирования силикатных материалов зависит от соотношения ГДФА и минерала в исходной смеси. Расчет составов исследуемых смесей проводился в предположении о том, что в реакции

фторирования участвует только структурный кремнезем по реакции 3.2, при этом образуются прекурсоры с проектируемым мольным отношением $MgO:SiO_2$.



Форстерит имеет в своем составе наименьшее количество SiO_2 . Кристаллические силикаты с мольным соотношением $MgO:SiO_2$ более двух неизвестны, поэтому смесь, содержащая наибольшее количество ГДФА, соответствует составу, обеспечивающему теоретическое удаление половины структурного кремнезема с образованием прекурсора, состав которого соответствует соотношению мольному $MgO:SiO_2$, равному 4. Остальные составы рассчитывались с увеличением мольного соотношения $MgO:SiO_2$ в продукте фтораммонийной обработки от 1:0,25 до 1:0,50 (чистый форстерит). Рассчитанные компонентные составы смесей форстерита с ГДФА приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Компонентные составы смесей для фторирования форстерита гидроdifторидом аммония (ГДФА)

Шифр	Мольное отношение ГДФА/форстерит	Содержание компонентов в смеси, % мас.		Проектируемое мольное отношение $MgO:SiO_2$ в продукте реакции
		Форстерит	ГДФА	
F-0	0,0	100,0	0,0	1:0,50
F-1	0,3	89,2	10,8	1:0,45
F-2	0,6	80,4	19,6	1:0,40
F-3	0,9	73,3	26,7	1:0,35
F-4	1,2	67,3	32,7	1:0,30
F-5	1,5	62,2	37,8	1:0,25

Составы энстатита с ГДФА приведены в таблице 3.6. Состав с наибольшим содержанием ГДФА в смеси соответствует получению прекурсора со стехиометрией форстерита по уравнению реакции 3.3.

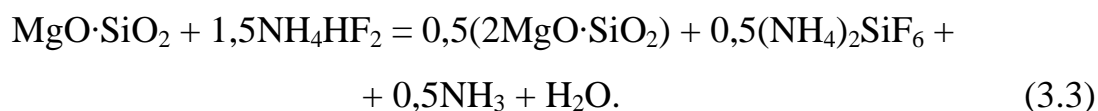
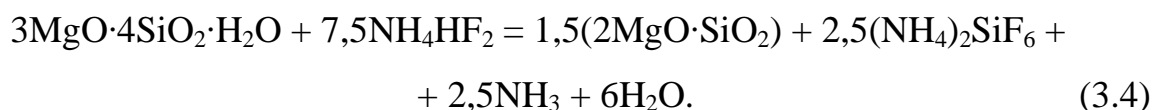


Таблица 3.6 – Компонентные составы смесей для фторирования энстатита гидрофторидом аммония (ГДФА)

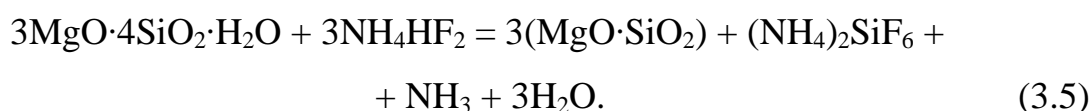
Шифр	Мольное отношение ГДФА/энстатит	Содержание компонентов в смеси, % мас.		Проектируемое мольное отношение MgO:SiO ₂ в продукте реакции
		Энстатит	ГДФА	
Е-0	0,0	100,0	0,0	1:1,00
Е-1	0,3	85,4	14,6	1:0,90
Е-2	0,6	74,6	25,4	1:0,80
Е-3	0,9	66,2	33,8	1:0,70
Е-4	1,2	59,5	40,5	1:0,60
Е-5	1,5	54,0	46,0	1:0,50

Остальные составы ГДФА с энстатитом рассчитывались с увеличением мольного соотношения MgO:SiO₂ в продукте фтораммонийной обработки от 1:0,5 до 1:1,0 (чистый энстатит).

Тальк – наиболее богатый кремнеземом силикат магния из исследуемых магнзиальносиликатных минералов. Состав с наибольшим содержанием ГДФА в смеси соответствует получению прекурсора со стехиометрией форстерита за счет удаления структурного SiO₂ по уравнению реакции 3.4.



В числе промежуточных составов представляет интерес смесь, которая соответствует получению прекурсора со стехиометрией энстатита по реакции 3.5.



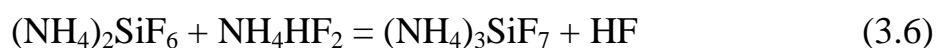
Таким образом, составы смесей талька с ГДФА рассчитывались с увеличением мольного отношения ГДФА/тальк от 0,0 (чистый тальк) до 7,5 (стехиометрия форстерита) с шагом в 1,5 моль ГДФА. Рассчитанные компонентные составы смесей талька с ГДФА приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Компонентные составы смесей для фторирования талька гидрофторидом аммония (ГДФА)

Шифр	Мольное отношение ГДФА/тальк	Содержание компонентов в смеси, % мас.		Проектируемое мольное отношение MgO:SiO ₂ в продукте реакции
		Тальк	ГДФА	
T-0	0,0	100,0	0,0	1:1,33
T-1	1,5	81,6	18,4	1:1,17
T-2	3,0	68,9	31,1	1:1,00
T-3	4,5	59,6	40,4	1:0,83
T-4	6,0	52,6	47,4	1:0,67
T-5	7,5	47,0	53,0	1:0,50

Основным продуктом фторирования силикатов магния является КГФА (рисунок 3.4). Образование кремнегептафторида аммония (NH₄)₃SiF₇ наблюдается при фторировании энстатита и талька в смесях с мольным соотношением ГДФА/минерал более 0,6 и 0,9 соответственно.

Реакция взаимодействия ГДФА с энстатитом и тальком протекает достаточно быстро, однако, поскольку лимитирующей стадией реакции является диффузия ионов через границу раздела фаз продукт-реагенты, то при большом количестве фторирующего агента в реакционном пространстве начинает протекать реакция 3.6 между ГДФА и КГФА [85] с образованием более насыщенного относительно NH₄F кремнефтористого соединения (NH₄)₃SiF₇.



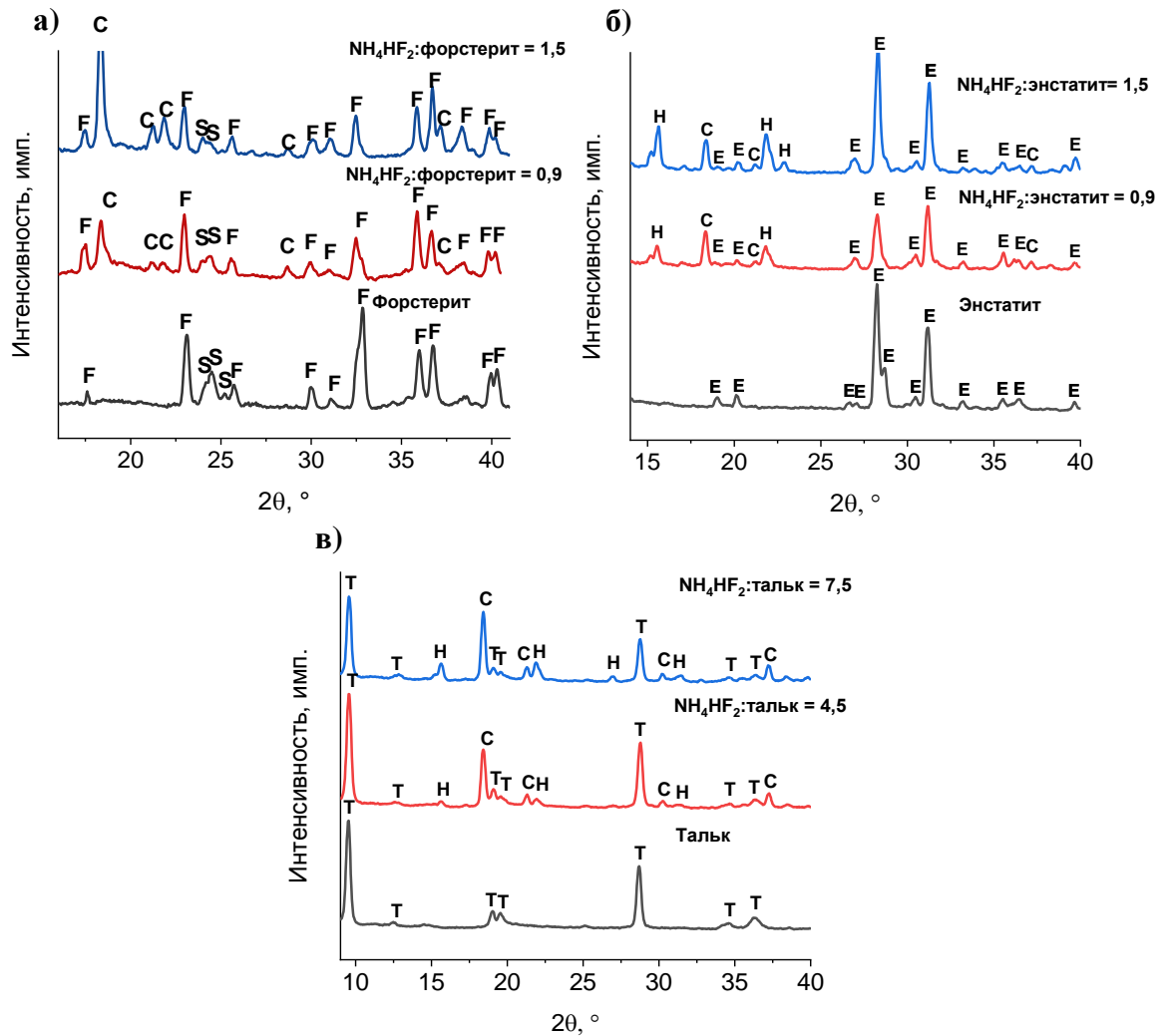


Рисунок 3.4 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов фторирования минералов: а) форстерит; б) энстатит; в) тальк

F – форстерит (PDF № 03-1117); S – серпентин (PDF № 44-1447);

E – энстатит (PDF № 19-0768); T – тальк (PDF № 29-1493);

C – кремнегексафторид аммония (PDF № 44-1484); H – кремнегептафторид аммония (PDF № 03-0097)

Количество кремнефторидов аммония в продуктах фторирования силикатов магния возрастает с увеличением содержания ГДФА в исходной смеси (рисунок 3.5). Нелинейная зависимость интенсивности рефлексов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ от мольного отношения ГДФА/минерал при фторировании талька и энстатита обусловлена образованием в ходе фторирования $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$.

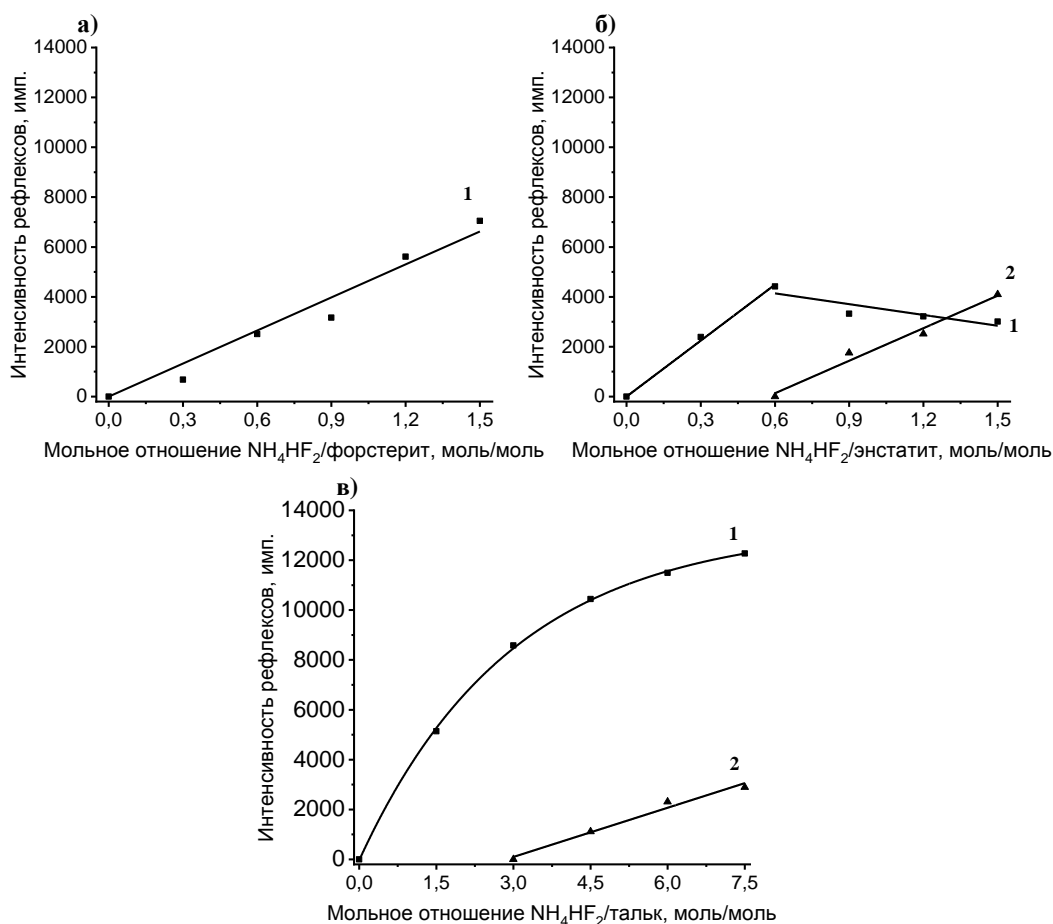


Рисунок 3.5 – Зависимость интенсивности рефлексов гексакремнефторида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и гептакремнефторида аммония $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ от мольного отношения ГДФА/минерал в продуктах фторирования минералов:

а) форстерит; б) энстатит; в) тальк

1 – $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ($d = 4,8440 \text{ \AA}$); 2 – $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ ($d = 5,8000 \text{ \AA}$)

При нагревании смесей магниезальных минералов с ГДФА последовательность и сущность протекающих при взаимодействии силикатов с фторирующим агентов физико-химических процессов в малой степени зависит от структуры минералов (рисунок 3.6). Отсутствие на термограммах пиков экзотермических процессов, соответствующих взаимодействию минералов с ГДФА, обусловлено тем, что данный процесс протекает непрерывно в широком интервале температур, вследствие чего на кривых термического анализа не наблюдается четко выраженных термических эффектов, что согласуется с работами [70, 77, 84].

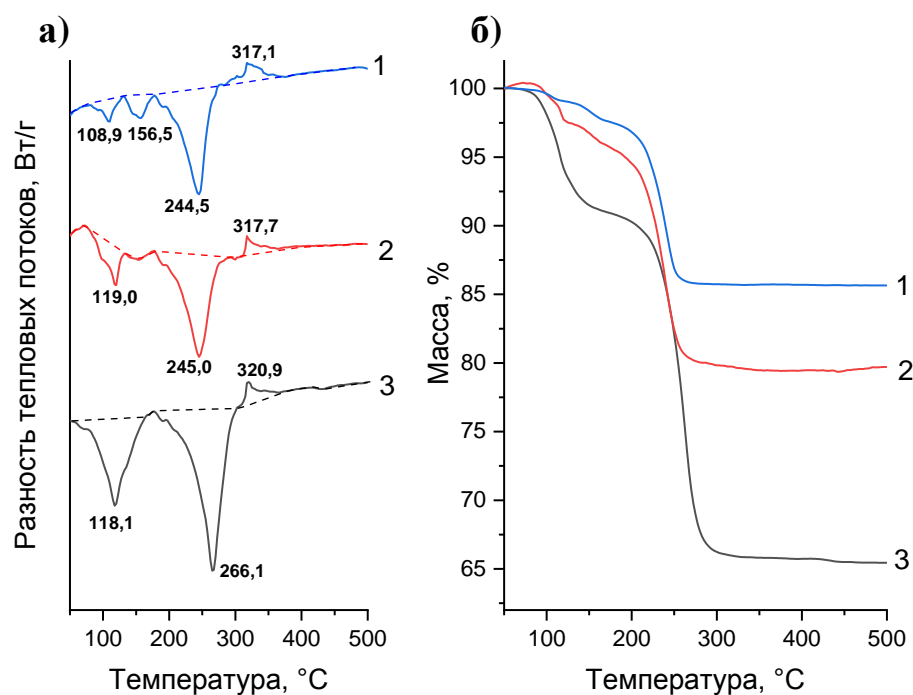


Рисунок 3.6 – Кривые термического анализа смесей минералов с гидродифторидом аммония в мольном отношении 1:1 при скорости нагрева 15 °C/мин: а) зависимость теплового потока от температуры (ДСК); б) зависимость массы образца от температуры (ТГ)

1 – тальк; 2 – энстатит; 3 – форстерит

Эндотермические эффекты сложной формы на термограммах смесей форстерита и энстатита с ГДФА в диапазоне температур 50 – 200 °C являются результатом наложения эффектов плавления ГДФА, а также удаления из системы газообразных продуктов фторирования: аммиака и воды, что сопровождается уменьшением массы на 6 – 9 %. Для смеси талька с ГДФА в данном температурном диапазоне наблюдаются два последовательных эндотермических эффекта, сопровождающихся ступенчатым изменением массы, что связано с содержанием структурной воды в данном минерале. Первый эндотермический эффект (108,9 °C) обусловлен удалением воды, образовавшейся вследствие взаимодействия ГДФА с тальком в твердой фазе. Гидроксильные группы при взаимодействии с ГДФА высвобождаются в виде водяных паров, что способствует растворению ГДФА и

перекристаллизации его в виде фторида аммония NH_4F вследствие гидролиза [85]. Следующий эндотермический эффект ($156,5\text{ }^\circ\text{C}$) обусловлен плавлением фторида аммония с разложением, а также удалению газообразных продуктов реакции из системы.

Для всех исследованных смесей общим является появление интенсивного эндотермического эффекта в диапазоне $200 - 300\text{ }^\circ\text{C}$ на термограммах, который сопровождается значительными потерями массы ($11 - 25\%$). Данный эффект обусловлен сублимацией (возгонкой) кремнефторидов аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ [86]. Слабо выраженный экзотермический эффект с максимумом при $317 - 320\text{ }^\circ\text{C}$ не сопровождается изменением массы, его появление обусловлено кристаллизацией фторида магния MgF_2 , образование которого подтверждается данными рентгенофазового анализа подвергнутых термообработке при $400\text{ }^\circ\text{C}$ продуктов фторирования силикатов магния (рисунок 3.7).

Кристаллизация MgF_2 свидетельствует о том, что при фторировании силикатов магния с использованием ГДФА магниезиальная часть минералов вступает в побочную реакцию фторирования с образованием низкокристаллического тетрафторомагната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MgF}_4$ [87]. $(\text{NH}_4)_2\text{MgF}_4$ подвергается ступенчатой термической диссоциации с отщеплением NH_4F в интервале температур $200 - 350\text{ }^\circ\text{C}$ по схеме реакции 3.7 [85].



Образующийся MgF_2 обладает низкой степенью кристалличности, о чем свидетельствуют широкие рефлекссы на рентгеновских дифрактограммах, что затрудняет точное определение количества данной фазы с применением метода количественного рентгенофазового анализа. По сравнению с рефлекссами исходных минералов MgF_2 имеет рефлекссы со значительно более низкой интенсивностью, что в совокупности с малой площадью теплового эффекта кристаллизации MgF_2 свидетельствует о том, что данное соединение образуется в относительно небольших количествах.

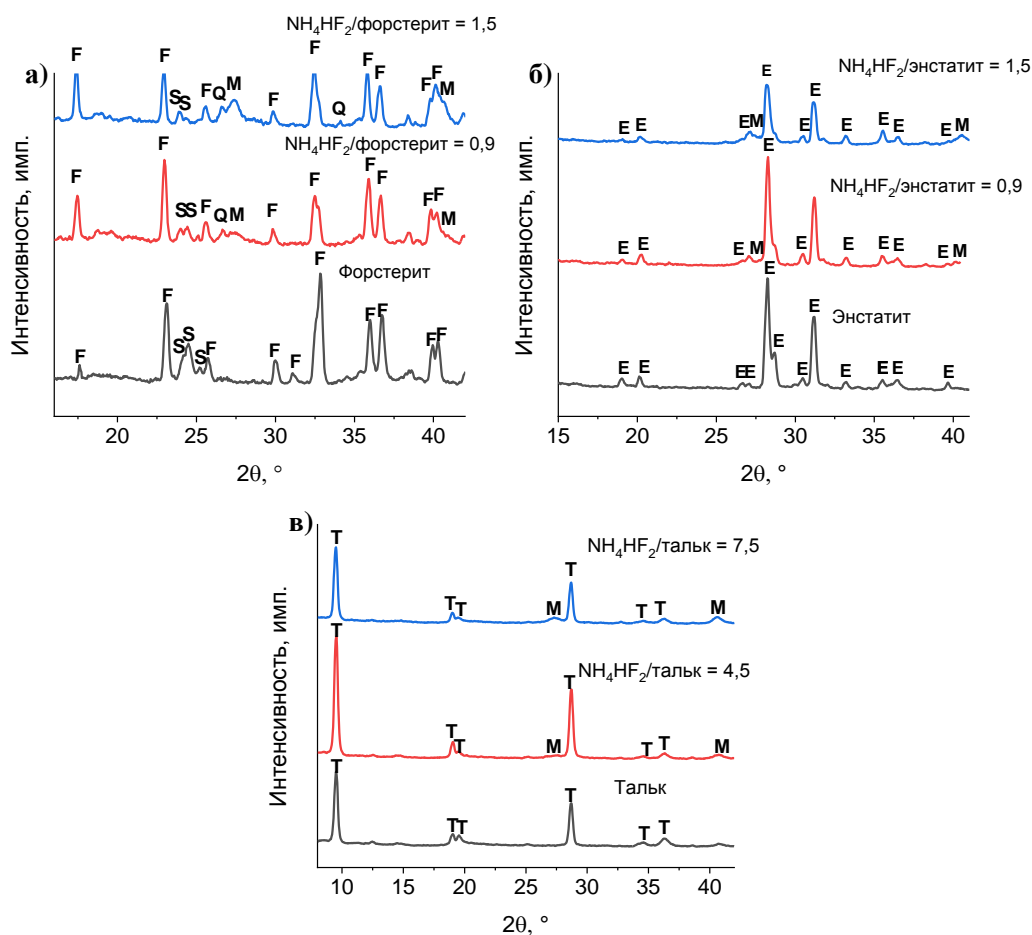


Рисунок 3.7 – Рентгеновские дифрактограммы прокаленных при 400 °С продуктов фторирования минералов: а) форстерит; б) энстатит; в) тальк

F – форстерит (PDF № 03-1117); S – серпентин (PDF № 44-1447);

E – энстатит (PDF № 19-0768); T – тальк (PDF № 29-1493); M – фторид магния (PDF № 41-1443); Q – кварц (PDF № 01-0649)

С увеличением содержания ГДФА в исходной смеси количество MgF_2 возрастает, что выражается в увеличении интенсивности рентгеновских рефлексов данного соединения (рисунок 3.8). Количество образующегося MgF_2 резко возрастает с увеличением содержания ГДФА в исходных смесях при фтораммонийной обработке энстатита и форстерита. В случае фторированного талька рост количества MgF_2 носит более плавный характер. Это связано с тем, что молярная масса формульной единицы талька имеет большее значение по сравнению с молярными массами форстерита и энстатита, соответственно для достижения сопоставимых значений количества образующегося фторида магния

при фторировании в случае талька требуется большее количество фторирующего агента, что согласуется с ранее описанными данными кинетических исследований.

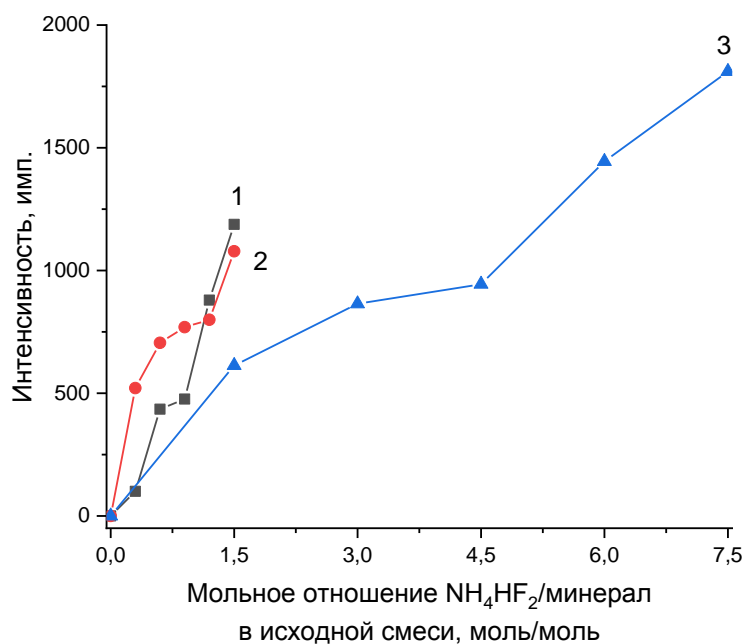


Рисунок 3.8 – Зависимость интенсивности рефлекса ($d = 3,2670 \text{ \AA}$) фторида магния MgF_2 от мольного отношения ГДФА/минерал в прокаленных при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ продуктах фторирования минералов:

1 – форстерит; 2 – энстатит; 3 – тальк

Оптимальной температурой прокаливания продуктов фторирования силикатов магния следует считать температуру $400 \text{ }^\circ\text{C}$, поскольку при этом происходит интенсивное удаление летучих продуктов взаимодействия минералов с ГДФА – кремнефторидов аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$, а также кристаллизация образовавшегося в результате побочной реакции MgF_2 .

Селективность процесса фторирования силикатов магния с использованием ГДФА относительно реакции образования кремнефторидов аммония достаточно высокая (рисунок 3.9). В продуктах фторирования силикатов магния после их термообработки при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается снижение массового содержания кремния относительно количества магния. Это свидетельствует о том, что в результате фтораммонийной обработки происходит обескремнивание минералов.

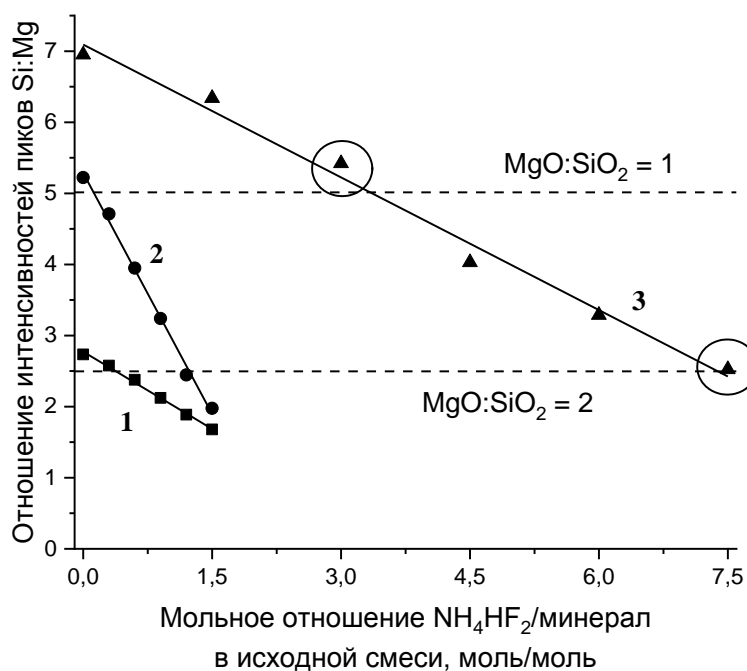


Рисунок 3.9 – Зависимость отношения интенсивности пиков $\text{SiK}\alpha_1$ (1,739 кэВ) и $\text{MgK}\alpha_1$ (1,252 кэВ) по результатам рентгеноспектрального флуоресцентного анализа от мольного отношения $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{минерал}$ в прокаленных при 400 °С продуктах фторирования минералов:
1 – форстерит; 2 – энстатит; 3 – тальк

Большой угол наклона прямых зависимостей Si/Mg от мольного отношения ГДФА/минерал наблюдается для фторированных форстерита и энстатита, поскольку данные соединения содержат меньшее количество структурного SiO_2 по сравнению с тальком, вследствие чего для достижения меньшего количества Si/Mg при фторировании требуется меньшее количество ГДФА. При фторировании талька могут быть получены полупродукты со стехиометрией, близкой к $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, на основе составов с мольным отношением $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{тальк}$, равным 3 и 7,5 моль/моль соответственно, что хорошо согласуется с расчетными данными по составам для фторирования с целью получения метасиликата и ортосиликата магния.

Процесс фторирования минералов с последующей термообработкой продуктов фторирования сопровождается разрушением их частиц (рисунок 3.10). Действие ГДФА на минералы приводит к полному или частичному разрушению

относительно больших по размеру частиц (10 – 15 мкм) с образованием большого количества мелкодисперсных частиц субмикронных размеров.

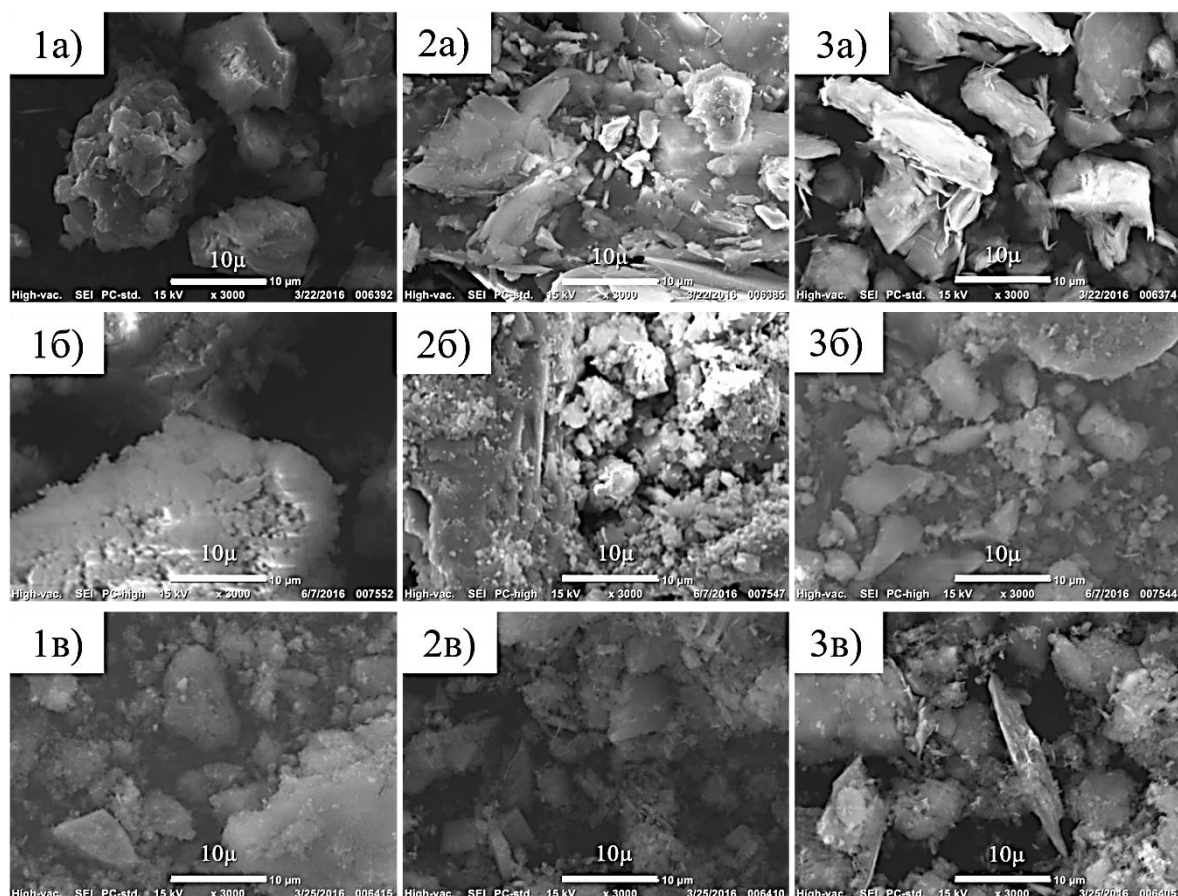


Рисунок 3.10 – Микрофотографии порошков: а) исходные минералы; б) продукты фторирования минералов с использованием гидрофторида аммония; в) продукты фторирования минералов после термообработки при 400 °С: 1 – форстерит, 2 – энстатит, 3 – тальк

Другим основным проявлением деструктивного действия фторирующего агента на минералы является разрушение поверхностного слоя частиц исходных материалов в результате чего образуются частицы, представляющие собой ядро, состоящее из зерен исходных минералов, и аморфизованной дефектной оболочки. Это связано с тем, что ГДФА находится в недостатке относительно реакций полного фторирования с образованием в качестве конечных продуктов

взаимодействия MgF_2 и $(NH_4)_2SiF_6$. Вследствие этого реакция фторирования протекает не во всем объеме зерен минералов.

При изучении процессов, протекающих при фторировании грубых порошков с размером частиц 0,5 – 1,0 мм, были выявлены особенности протекания процессов разрушения зерен материалов при их взаимодействии с ГДФА с последующим прокаливанием для сублимационного удаления кремнефторидов аммония (рисунок 3.11).

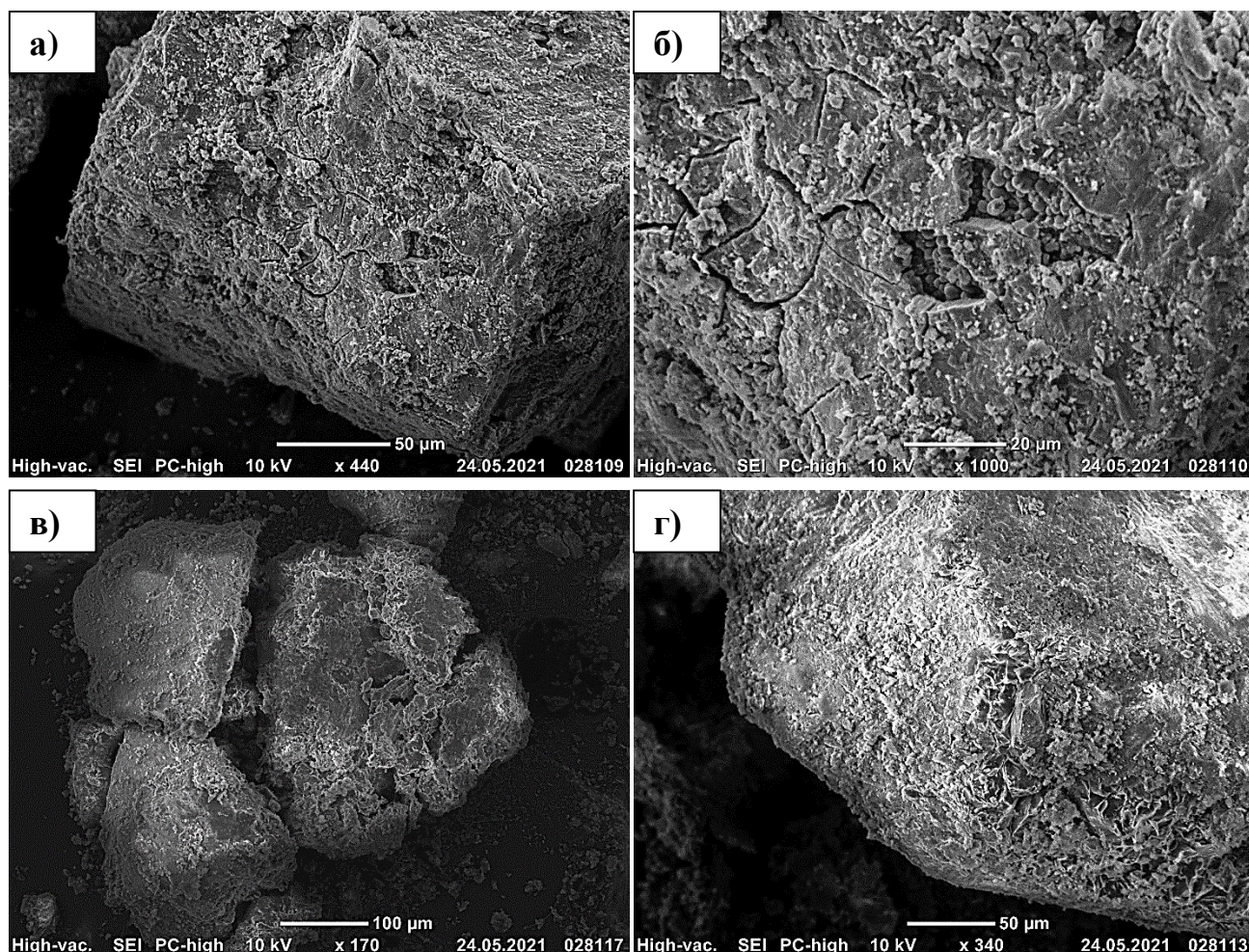


Рисунок 3.11 – Микрофотографии частиц: а, б – продукты фторирования талька при мольном отношении NH_4HF_2 /тальк = 3,0 моль/моль; в, г – термообработанные при 400 °С продукты фторирования талька при мольном отношении NH_4HF_2 /тальк = 3,0 моль/моль

В результате взаимодействия ГДФА с силикатами магния на поверхности зерен образуется слой продуктов реакции, который представляет собой в основном смесь кристаллических кремнефторидов аммония и в меньшем количестве – низкокристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{MgF}_4$. Также расплавленный ГДФА способен проникать в микропоры зерен, что приводит к появлению прослоек из продуктов реакции между локальными не подвергнутыми фторированию участками зерен.

При последующей термообработке продуктов фторирования происходит удаление кремнефторидов аммония, что сопровождается значительными дефектообразованием на поверхности зерен минералов. Образующиеся при этом на поверхности дефектные и аморфные мелкие агрегаты, слабо связанные с не подверженным фторированию ядром зерна, отделяются от него и образуют субмикронную мелкую фракцию в продуктах фтораммонийной обработки. Сублимация $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ из внутризеренных прослоек приводит к разрушению исходных зерен минералов на более мелкие зерна. Схема протекания процесса фтораммонийной обработки приведена на рисунке 3.12.

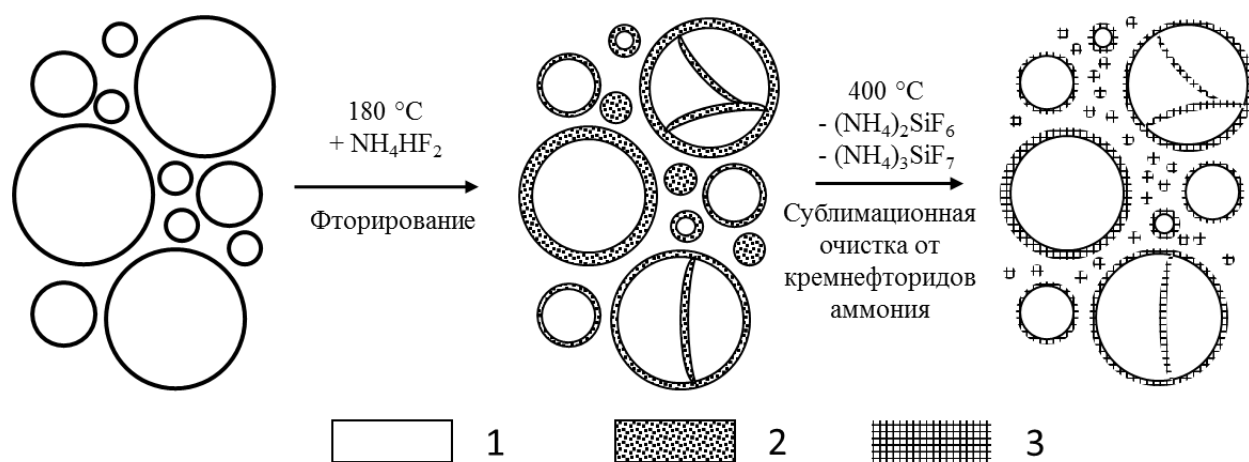


Рисунок 3.12 – Схема протекания процесса фторирования при фтораммонийной обработке силикатов магния с использованием гидрофторида аммония: 1 – исходные силикаты магния; 2 – продукты фторирования; 3 – аморфное вещество

Образование частиц с высокодефектной поверхностью, а также частиц субмикронного размера при фтораммонийной обработке силикатов магния объясняет увеличение удельной поверхности полученных порошковых материалов. При этом наиболее интенсивный прирост удельной поверхности наблюдается для продуктов фторирования талька (рисунок 3.13). Это обусловлено тем, что слоистое строение талька значительно облегчает проникновение фторирующего агента во внутризерновое пространство.

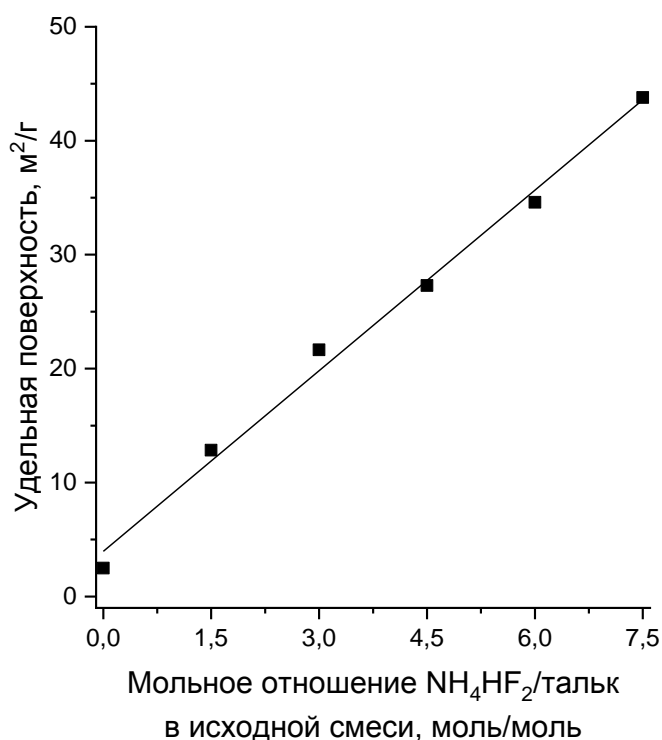


Рисунок 3.13 – Зависимость удельной поверхности (по методу БЭТ) продуктов фторирования талька от мольного отношения ГДФА/тальк

Полученные в результате фторирования и последующего прокаливания материалы на основе энстатита, форстерита и талька представляют собой порошковые материалы, обедненные SiO_2 относительно исходных минералов [88]. Порошки состоят из тонкодисперсных аморфных частиц размером менее 1 мкм, а также зерен, состоящих из ядра исходного минерала, окруженного аморфной оболочкой. С точки зрения химической технологии керамики данные материалы можно рассматривать как прекурсоры, на основе которых возможно получение

магнезиальносиликатных керамических материалов. Дальнейшие исследования проводились с продуктами фтораммонийной обработки форстерита, энстатита и талька.

3.2 Процессы фазообразования при обжиге продуктов фторирования силикатов магния

В процессе высокотемпературного обжига (1100 – 1300 °С) в прекурсорах, полученных на основе фторирования и последующего прокаливания форстерита, энстатита и талька, возможно протекание различных физико-химических процессов (рисунок 3.14).

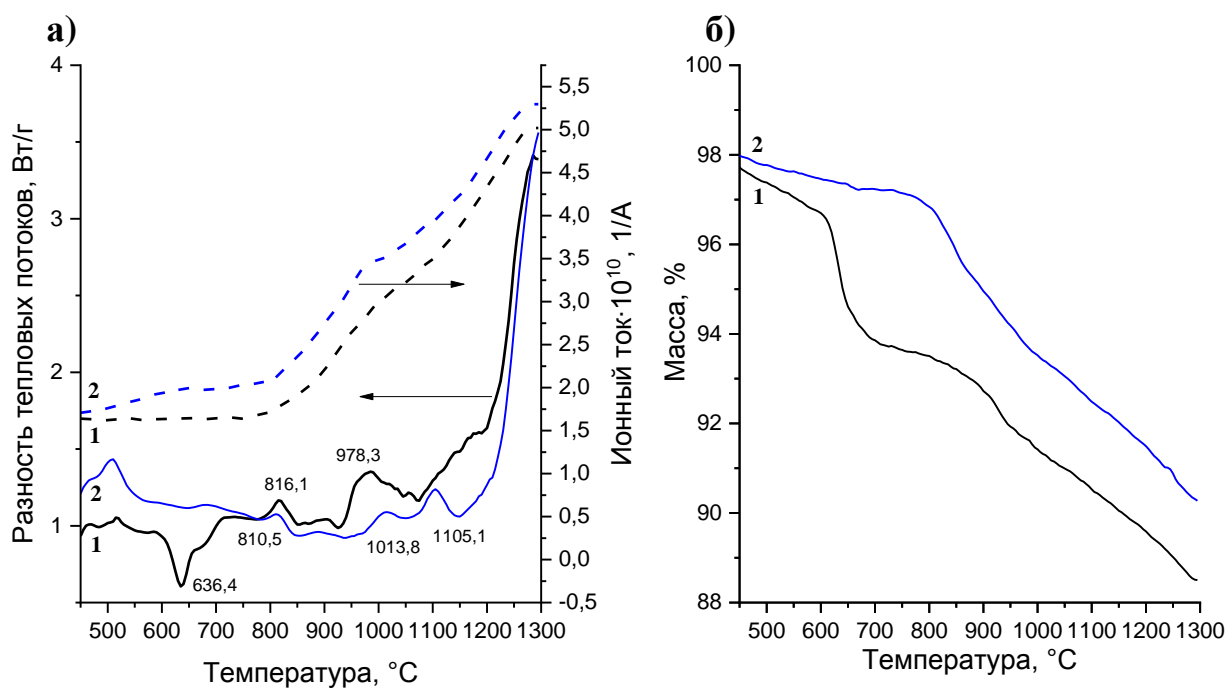


Рисунок 3.14 – Кривые термического анализа прекурсоров на основе продуктов фторирования силикатов магния (при мольном отношении NH_4HF_2 /минерал = 1,5 в исходной смеси) при скорости нагрева 15 °С/мин: а) зависимость теплового потока (ДСК) и ионного тока F^- ($m/z = 19$) от температуры; б) зависимость массы образца от температуры (ТГ)

1 – форстерит; 2 – энстатит

Появление эндотермического эффекта при 600 – 650 °С, сопровождающегося ступенчатым изменением массы, при обжиге прекурсора на основе форстерита обусловлено наличием в его составе серпентинита, который в данном температурном диапазоне претерпевает термическую диссоциацию с образованием газообразной воды. Характерным при обжиге прекурсоров на основе форстерита и энстатита при температуре 800 – 820 °С является образование легколетучих фторсодержащих соединений, что сопровождается постоянным снижением массы материалов, а также резким увеличением интенсивности тока ионов F^- ($m/z = 19$). Слабовыраженные экзотермические эффекты при 800 – 820 °С могут быть обусловлены кристаллизацией аморфной части прекурсоров, экзотермические эффекты при температуре более 950 °С – твердофазными реакциями между компонентами системы, вследствие чего образуются соединения, теплофизические свойства которых резко отличаются от исходных веществ. Это объясняет последующее отклонение базовой линии кривой ДСК от горизонтального положения.

В отличие от форстерита и энстатита тальк является минералом, претерпевающим термическую диссоциацию, сопровождающуюся перестройкой структуры, что усложняет изучение процессов, протекающих при обжиге фторированных прекурсоров на его основе. Термическое разложение чистого талька происходит в диапазоне температур 900 – 1000 °С (рисунок 3.15), о чем свидетельствует продолжительный эндотермический эффект, сопровождающийся потерей массы около 5 %. Сложная форма эндоэффекта (расщепление на два отдельных эффекта с минимумами при 907,8 и 961,9 °С) связана с наличием в тальковой породе тальков различных структурных модификаций, а также высокой скоростью нагрева при анализе [89].

Увеличение степени фторирования талька до мольного отношения в исходной смеси ГДФА/тальк, равного 6 моль/моль, не приводит к значительным изменениям кривых ДСК, однако при этом на термогравиметрических кривых наблюдается постоянное уменьшение массы материалов с увеличением температуры нагрева, что связано с образованием летучих фторидов при обжиге.

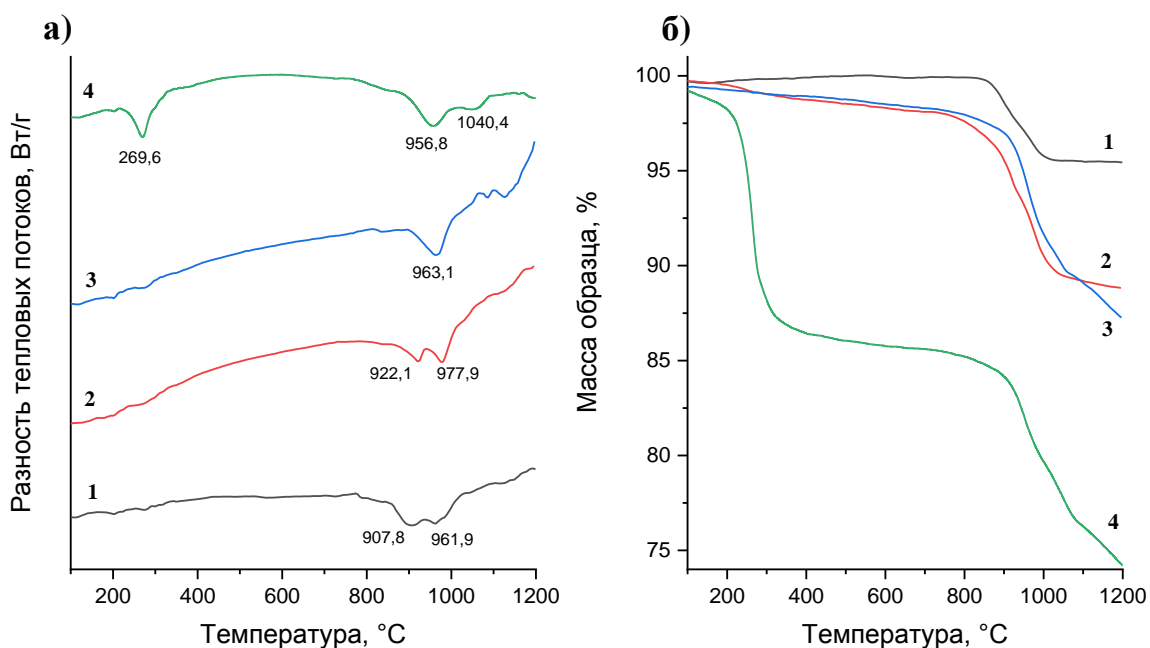


Рисунок 3.15 – Кривые термического анализа прекурсоров на основе продуктов фторирования талька с различным мольным отношением NH_4HF_2 /тальк в исходной смеси при скорости нагрева 15 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$: а) зависимость теплового потока (ДСК) и ионного тока F^- ($m/z = 19$) от температуры; б) зависимость массы образца от температуры (ТГ) Мольное отношение NH_4HF_2 /тальк: 1 – 0,0 моль/моль; 2 – 3,0 моль/моль; 3 – 6,0 моль/моль; 4 – 7,5 моль/моль

Для прекурсора, полученного при фторировании талька с мольным отношением ГДФА/тальк, равным 7,5, характер кривых ДСК и ТГ меняется. В области низких температур (200 – 350 $^{\circ}\text{C}$) появляется эндоэффект, который сопровождается значительным (14 – 15 %) изменением массы. Вероятно, это связано с тем, что аморфизированный компонент прекурсора обладает высокой химической активностью и взаимодействует с влагой воздуха с образованием аморфных соединений типа $\text{Mg}_x[\text{Si}_y\text{O}_z](\text{OH},\text{F})_n$, которые при нагревании разлагаются с выделением H_2O и HF (рисунок 3.16). Гидравлическая активность компонентов прекурсора может объяснять уменьшение его удельной поверхности с 43,8 $\text{м}^2/\text{г}$ до 25,6 $\text{м}^2/\text{г}$ через две недели после получения: образующиеся продукты гидратации склонны к образованию более крупных по сравнению с исходными

частицами агломератов. При этом для других прекурсоров снижение удельной поверхности с течением времени не наблюдается или носит слабо выраженный характер.

Образование при фторировании смешанных соединений в системе $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgF}_2$ с общей формулой $\text{Mg}(\text{OH})_x\text{F}_{1-x}$ является маловероятным, поскольку данные соединения при термической диссоциации в интервале температур 350 – 500 °С склонны к образованию только одного газообразного продукта – HF [90].

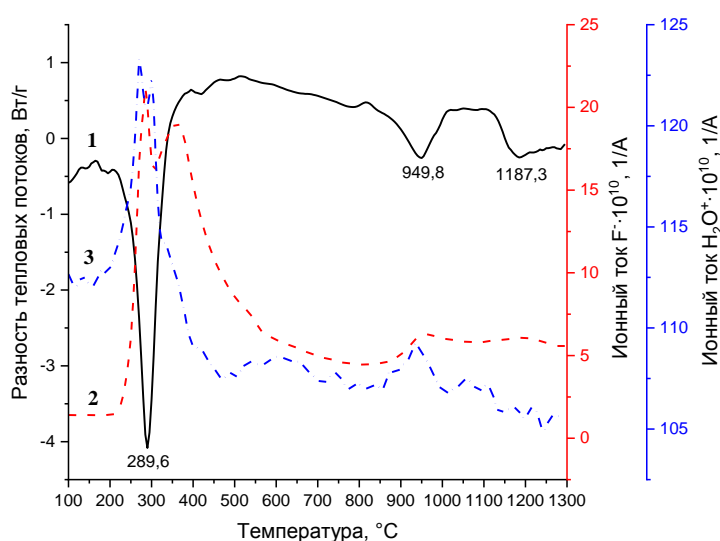
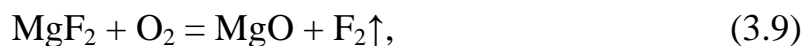


Рисунок 3.16 – Результаты термического анализа прекурсора на основе продуктов фторирования талька с мольным отношением $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{тальк} = 7,5$ в исходной смеси при скорости нагрева 15 °С/мин:

1 – тепловой поток (ДСК); 2 – ионный ток F^- , 3 – ионный ток H_2O^+

Общим для всех прекурсоров является образование при обжиге летучих фторидов в течение всего времени нагрева, при этом интенсивность их образования резко увеличивается при температуре более 900 – 1000 °С. Наиболее вероятная причина данного явления – взаимодействие MgF_2 с другими компонентами прекурсоров, а также с газовой фазой окружающей его среды по реакциям 3.8 – 3.10.





Образование SiF_4 в результате взаимодействия силикатов с фторидом магния является маловероятным, поскольку на масс-спектрометре не идентифицируются наиболее интенсивные по сигналу ионы SiF_3^+ ($m/z = 85$) [91].

Согласно [92, 93] пирогидролит фторида магния является более предпочтительным процессом по сравнению с прямым окислением фторида магния кислородом воздуха. Согласно [94] скорость пирогидролита резко увеличивается при температуре более 800 – 900 °С, что хорошо согласуется с полученными термогравиметрическими данными, описанными выше. Образующийся при этом оксид магния характеризуется низкой степенью кристалличности и высокой микропористостью.

Изменение массы прекурсоров при обжиге линейно возрастает при увеличении мольного отношения количества фторирующего агента к количеству минерала в исходной смеси (рисунок 3.17).

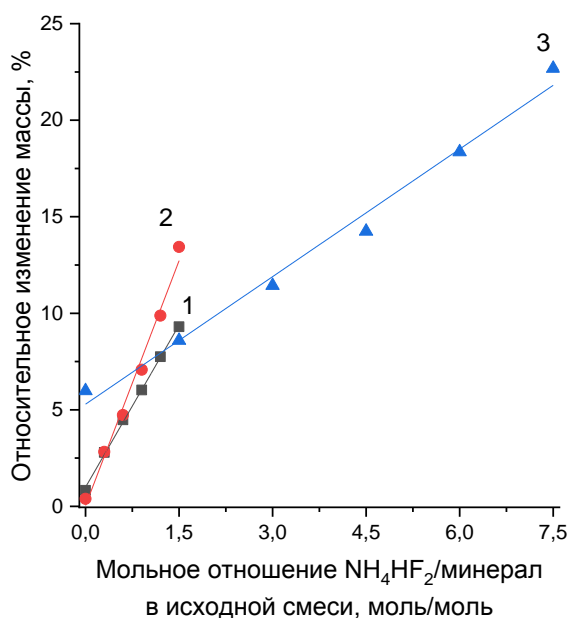


Рисунок 3.17 – Зависимость потерь при прокаливании прекурсоров на основе продуктов фторирования силикатов магния от мольного отношения

ГДФА/минерал в исходных смесях после обжига при 1300 °С:

1 – форстерит; 2 – энстатит; 3 – талек

Меньший угол наклона прямой в случае прекурсоров на основе талька хорошо согласуется с ранее описанными результатами исследований: рост количества фторида магния при фторировании талька более плавный, чем при фторировании форстерита и энстатита.

Характер протекания твердофазных реакций между компонентами прекурсора зависит от типа структуры подвергнутого фторированию минерала (рисунок 3.18).

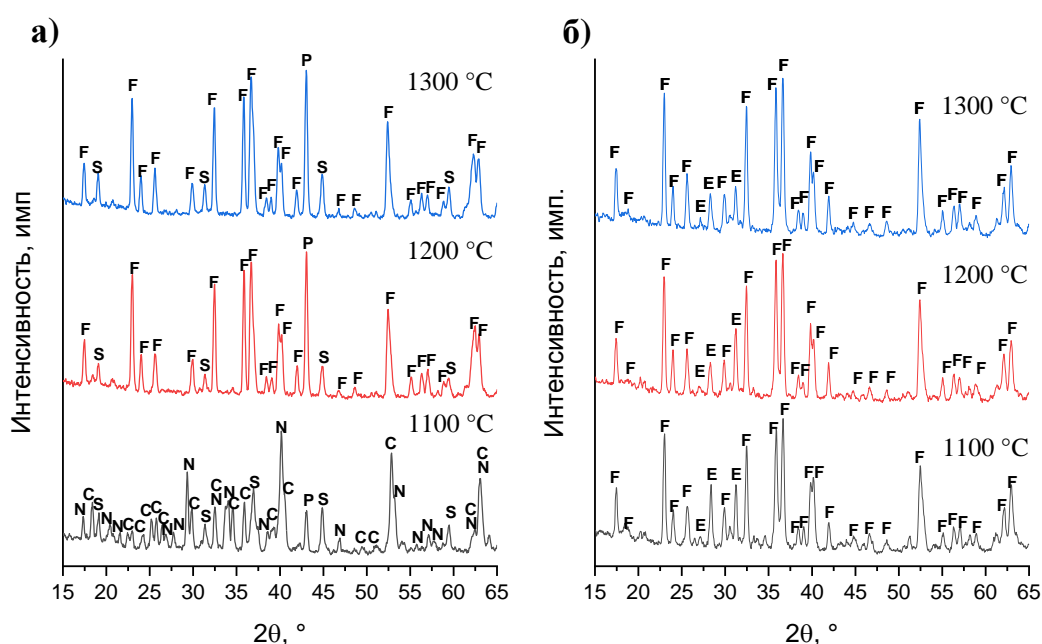


Рисунок 3.18 – Рентгеновские дифрактограммы материалов, полученных при различных температурах обжига, на основе фторированных силикатов магния ($\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{минерал} = 1,5$ моль/моль): а – форстерит, б – энстатит
Условные обозначения: F – форстерит (PDF № 34-0189), E – протоэнстатит (PDF № 03-0522), P – периклаз (PDF № 45-0946), S – алюмомагнезиальная шпинель (PDF № 01-1154), N – норбергит (PDF № 11-0686), C – хондродит (PDF № 14-0010)

При обжиге прекурсоров на основе форстерита при 1000 – 1100 °C MgF_2 взаимодействует с исходным минералом и аморфной частью прекурсора с образованием фаз норбергита $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{MgF}_2$ и хондродита $2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{MgF}_2$ –

фторосиликатов островной структуры. Образующийся в ходе пирогидролиза химически активный MgO вступает во взаимодействие с материалом корундового тигля, в результате чего образуется алюмомагнезиальная шпинель $MgAl_2O_4$. Это согласуется с результатами, полученными в [95], согласно которым реакция синтеза шпинели из MgO и Al_2O_3 значительно ускоряется в присутствии MgF_2 .

Особенностью прекурсоров на основе энстатита является то, что они не образуют фторсодержащие кристаллические силикаты при обжиге. Это связано с тем, что прямое взаимодействие между энстатитом и фторидом магния с образованием норбергита или хондродита затруднено вследствие больших структурных различий между реагентами и продуктами реакций. Вследствие этого в реакцию с энстатитом вступает оксид магния с образованием более простого по структуре форстерита. Дальнейшее увеличение температуры обжига способствует более полному протеканию реакции синтеза форстерита и не приводит к значительным изменениям в фазовом составе материалов на основе энстатита.

Увеличение температуры обжига прекурсоров на основе форстерита до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию ортосиликата магния – более термодинамически устойчивого и структурно более простого по сравнению с норбергитом и хондродитом соединения. Образованию форстерита при температуре более $1200\text{ }^\circ\text{C}$ способствует то, что в системе $MgO-SiO_2-MgF_2$ на пересечении полей кристаллизации норбергита, фторида магния и периклаза существует тройная эвтектика с температурой плавления $1192\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 3.19).

Согласно [96] норбергит и хондродит плавятся инконгруэнтно при 1215 и $1345\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием форстерита, однако в исследовании [97] указывается, что реальная температура плавления данных соединений составляет $1180 - 1190\text{ }^\circ\text{C}$. Все это в совокупности приводит к тому, что в процессе обжига образуется форстерит и галогенидно-силикатный расплав, который при охлаждении образует стекловидную фазу материала.

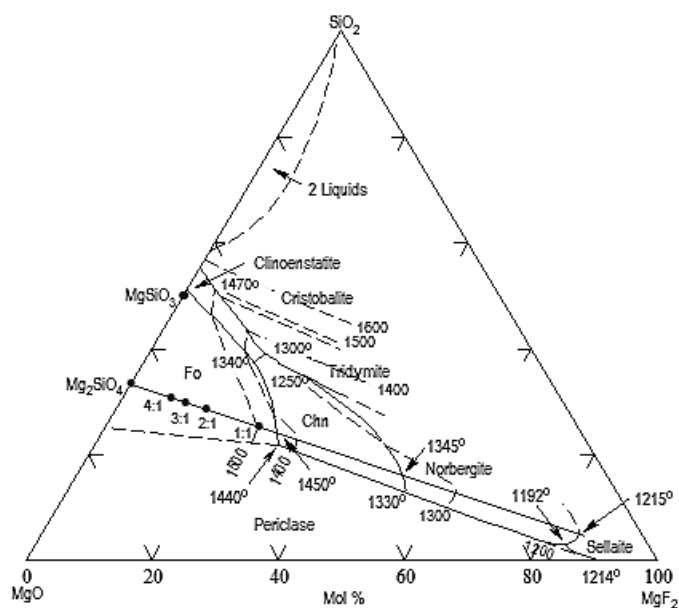


Рисунок 3.19 – Диаграмма состояния системы MgO-SiO₂-MgF₂ [96]

Резкое увеличение количества периклаза при повышении температуры обжига до 1200 – 1300 °С, о чем свидетельствует рост интенсивности соответствующих рентгеновских рефлексов, может быть связано со следующими причинами:

1) Кристаллизация аморфной обескремненной части прекурсора с образованием силиката магния с наибольшим содержанием MgO – форстерита, при этом избыточный оксид магния кристаллизуется в виде самостоятельной фазы.

2) Увеличение скорости пирогидролиза фторида магния, что приводит к образованию большего количества периклаза. Данное объяснение является маловероятным, поскольку относительные потери массы образцов при нагревании с изотермической выдержкой при 1100, 1200 и 1300 °С имеют близкие значения в пределах погрешности измерения.

При обжиге прекурсоров на основе форстерита и энстатита образуются периклазо-форстеритовые и форстерито-метасиликатмагниевого материалы соответственно (рисунок 3.20).

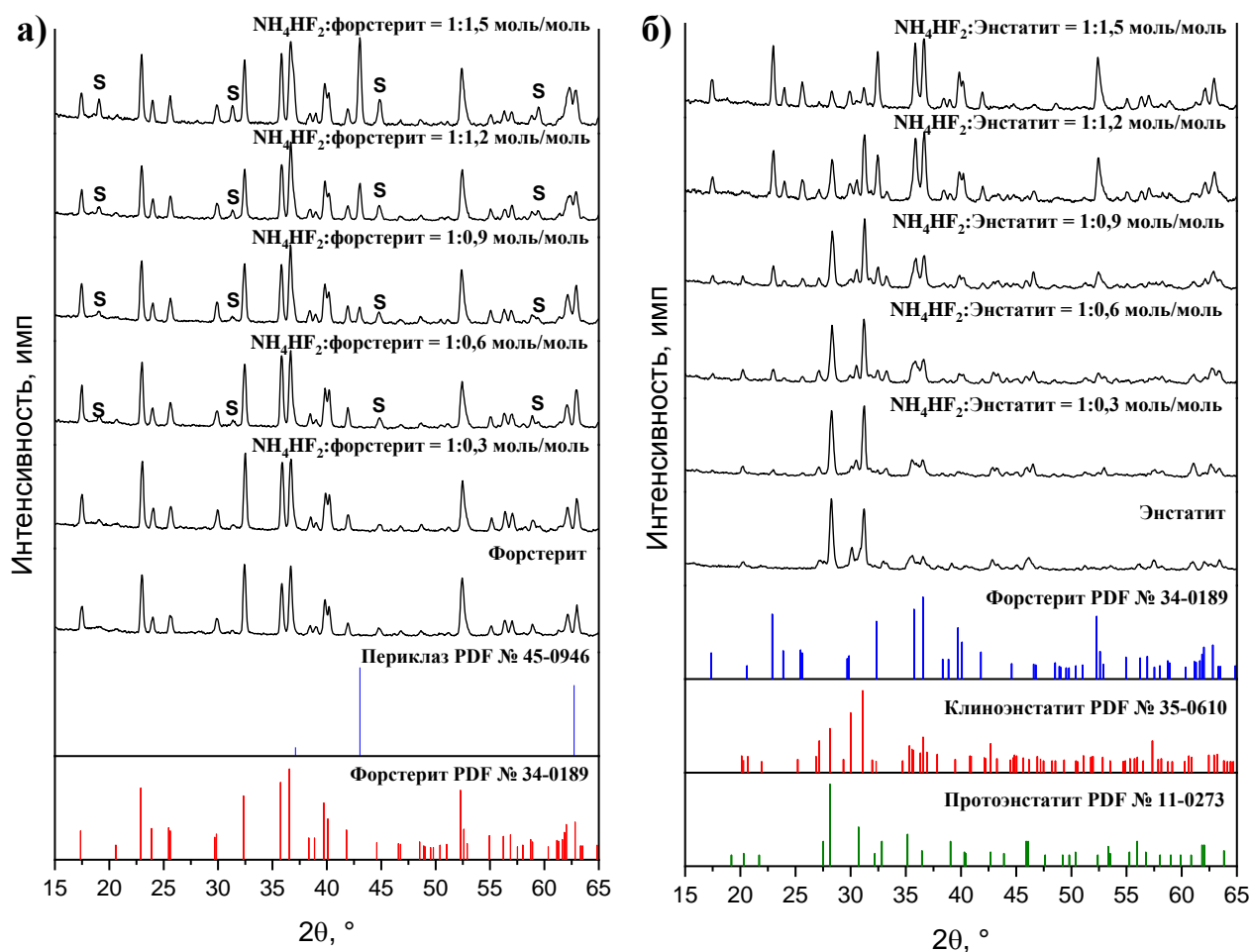


Рисунок 3.20 – Рентгеновские дифрактограммы материалов, полученных при 1300 °С, на основе продуктов фторирования магнезиальносиликатных минералов и штрих-дифрактограммы эталонных соединений: а – форстерит, б – энстатит

Условные обозначения: S – алюмомагнезиальная шпинель (PDF № 01-1554)

Фазовый состав полученных на основе продуктов фторирования форстерита и энстатита материалов зависит от мольного отношения ГДФА/минерал в исходной смеси для фторирования. Увеличение степени фторирования форстерита и энстатита приводит к росту содержания периклаза и форстерита соответственно. Оценка соотношений кристаллических фаз в материалах проводилась при помощи полнопрофильного анализа дифрактограмм в программном пакете Profex 4.3 методом Ритвельда (рисунок 3.21) [76].

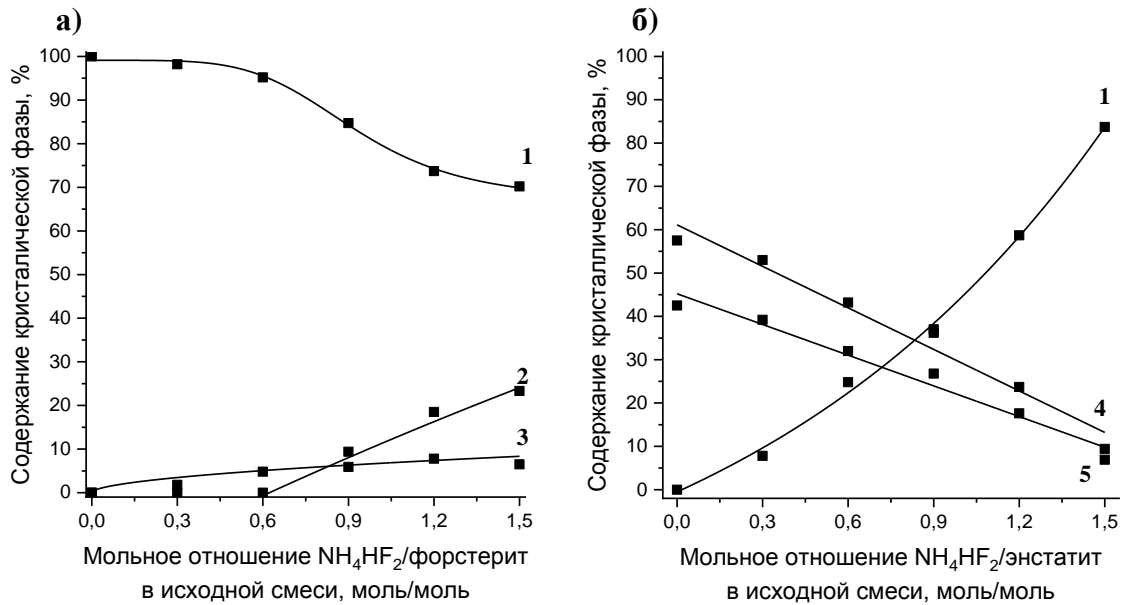


Рисунок 3.21 – Зависимость соотношения кристаллических фаз в материалах на основе продуктов фторирования форстерита (а) и энстатита (б) от мольного отношения NH_4HF_2 /минерал в исходной смеси:

1 – форстерит, 2 – периклаз, 3 – алюмомагнезиальная шпинель,
4 – протоэнстатит, 5 – клиноэнстатит

В случае материалов на основе фторированного форстерита реакция взаимодействия MgO с материалом корундового тигля ограничена наличием геометрической границы раздела фаз. Вследствие этого количество MgAl_2O_4 растет с увеличением степени фторирования до определенного предела (7 – 8 %), затем кривая относительного содержания данной фазы выходит на плато. MgO в виде самостоятельной фазы появляется при мольном отношении ГДФА/форстерит в исходной смеси более 0,6 моль/моль, при дальнейшем увеличении степени фторирования форстерита содержание фазы периклаза увеличивается линейно. Резкое снижение количества форстерита при этом может быть объяснено тем, что количество MgF_2 , не участвующего в образовании MgAl_2O_4 , растет. Это вносит дополнительный вклад в образование фазы периклаза, вследствие этого, относительное содержание фазы форстерита снижается.

Количество протоэнстатита и клиноэнстатита в материалах на основе фторированного природного энстатита примерно одинаковое. Уменьшение

содержания обеих фаз происходит линейно с увеличением степени фторирования минерала. Зависимость относительного содержания фазы форстерита в материалах от мольного отношения ГДФА/энстатит в исходной смеси имеет вид, близкий к квадратичному закону.

При обжиге материалов на основе фторированного талька процессы фазообразования протекают по-разному в зависимости от степени фторирования минерала (рисунок 3.22). Термическая диссоциация чистого талька начинается при температуре 900 °С, при этом образуется слабо закристаллизованный первичный продукт разложения талька (пироксеноподобная фаза), о чем свидетельствуют малоинтенсивные уширенные рефлекссы. Образование хорошо закристаллизованных протоэнстатита и кристобалита происходит только при температуре обжига 1300 °С.

При обжиге прекурсора, полученного при фторировании талька с мольным отношением ГДФА/тальк в исходной смеси, равным 3 моль/моль, образование протоэнстатита наблюдается при температуре 1100 °С. Увеличение температуры обжига до 1200 – 1300 °С способствует образованию протоэнстатита с более высокой степенью кристалличности. При этом не наблюдается образование самостоятельной фазы SiO_2 в виде кристобалита.

Для составов с более высокой степенью фторирования (мольное отношение ГДФА/тальк в исходной смеси 6,0 и 7,5 моль/моль) характерной особенностью является то, что с первичными некристаллическими продуктами разложения остаточного, не подвергнутого фторированию талька, взаимодействует MgF_2 с образованием норбергита $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{MgF}_2$, выход которого увеличивается при повышении температуры обжига до 1000 – 1100 °С. Образование форстерита обусловлено, вероятно, кристаллизацией аморфной части, что объясняет сложную форму эндоэффектов на кривых ДСК. При температуре обжига выше 1200 °С происходит образование форстерито-протоэнстатитовых материалов с небольшим содержанием фазы периклаза.

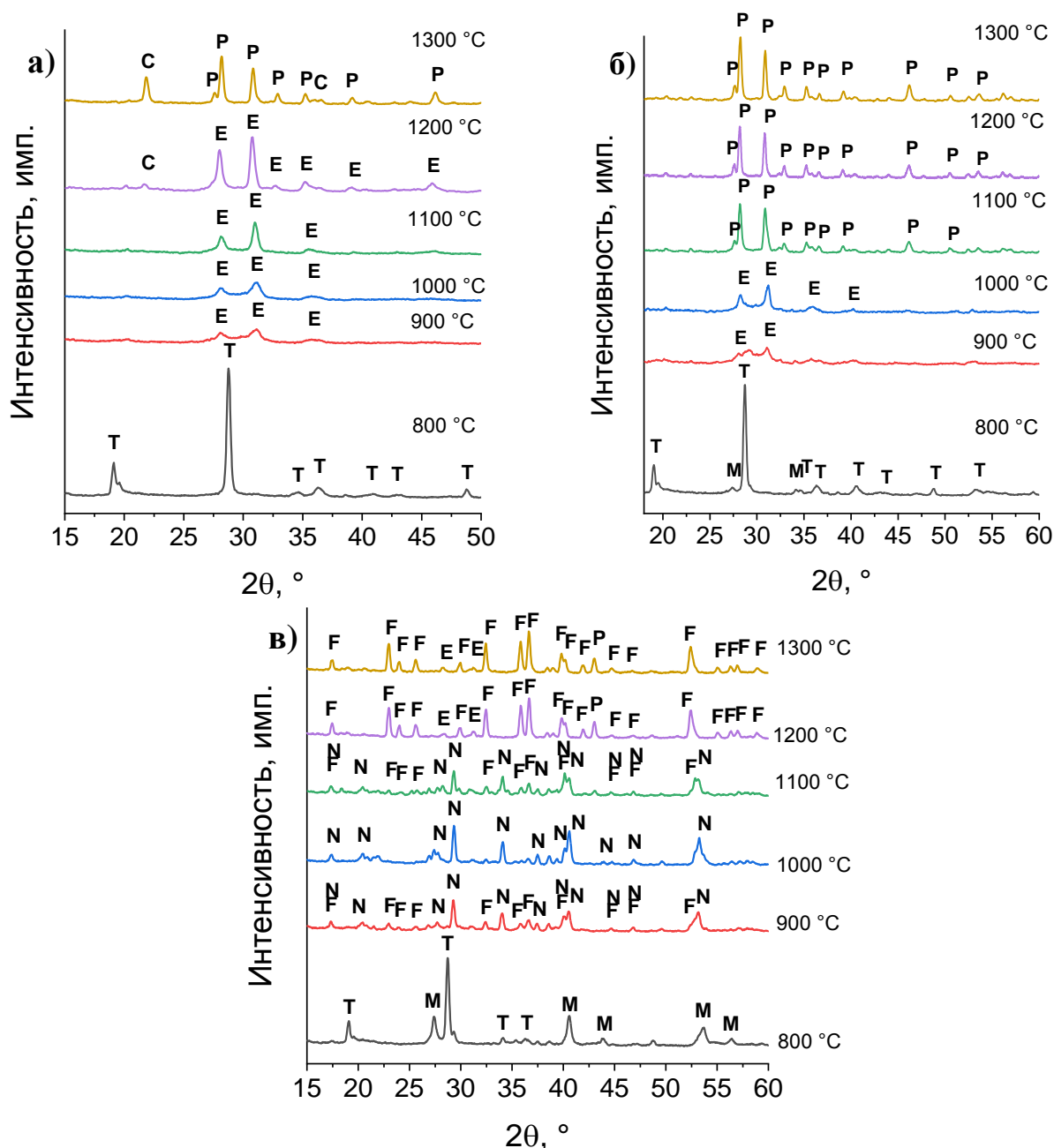


Рисунок 3.22 – Рентгеновские дифрактограммы материалов, полученных при различных температурах обжига продуктов фторирования талька при мольном отношении NH_4HF_2 /тальк в исходной смеси для фторирования:

а – исходный тальк, б – NH_4HF_2 /тальк = 3,0 моль/моль,

в – NH_4HF_2 /тальк = 7,5 моль/моль

Условные обозначения: F – форстерит (PDF № 34-0189), P – протоэнстатит (PDF № 11-0273), Pe – периклаз (PDF № 45-0946), N – норбергит (PDF № 11-0686), C – кристобалит (PDF № 39-1425), E – первичный продукт разложения талька

Механизм образования Mg_2SiO_4 , MgSiO_3 и MgO при температуре обжига фторированного талька 1200 – 1300 °С за счет образования галогенидно-силикатного расплава и разложения норбергита, вероятно, аналогичен тому, что имеет место при обжиге прекурсоров на основе фторированного форстерита.

В результате обжига прекурсоров на основе фторированного талька могут быть получены материалы различного фазового состава (рисунок 3.23).

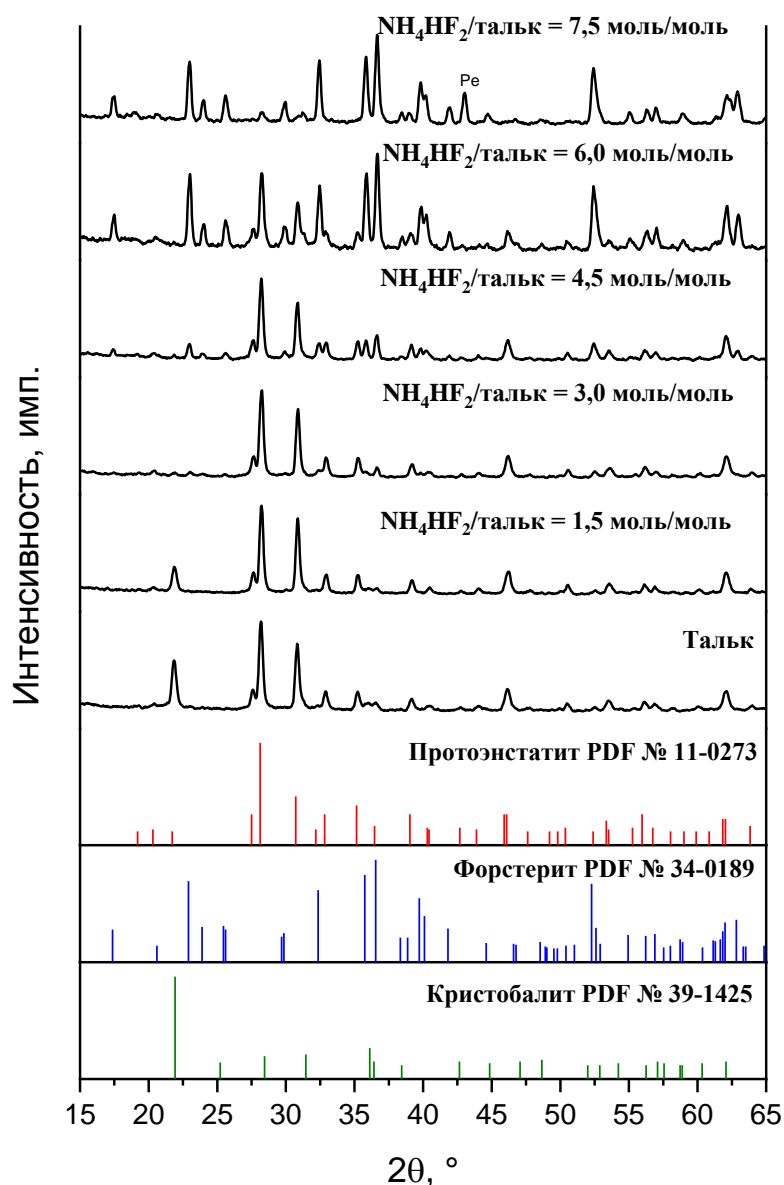


Рисунок 3.23 – Рентгеновские дифрактограммы материалов, полученных при 1300 °С, на основе продуктов фторирования талька и штрих-дифрактограммы эталонов протоэнстатита, форстерита и кристаллита

Условные обозначения: Pe –периклаз (PDF № 45-0946)

Фторирование талька небольшим количеством ГДФА позволяет снизить количество образующегося при обжиге кристобалита и получить монофазный материал при мольном отношении ГДФА/тальк в исходной смеси, равном 3,0 моль/моль. Увеличение мольного отношения до 4,5 моль/моль и более приводит к образованию в составе материалов форстерита и периклаза.

Среди исследуемых силикатов магнезия тальк характеризуется наибольшим мольным отношением $\text{SiO}_2:\text{MgO}$, что позволяет за счет его частичного фторирования гидродифторидом аммония в широких пределах изменять фазовый состав получаемых на его основе материалов от протоэнстатитовых до форстеритовых. Также природный тальк характеризуется меньшим количеством примесного структурного оксида железа. В связи с этим дальнейшие исследования по получению магнезиальносиликатной керамики велись с использованием продуктов фторирования талька.

3.3 Получение керамических материалов на основе продуктов фторирования талька

Фазовый состав материалов, которые могут быть получены на основе фторированного талька, зависит от степени фторирования минерала, а также от температуры обжига прекурсоров. Выбор основных прекурсоров для получения плотноспеченных керамических материалов в системе MgO-SiO_2 должен быть основан на следующих критериях:

- 1) Образование при обжиге преимущественно монофазных материалов. При низких степенях фторирования (мольное отношение ГДФА/тальк в исходной смеси для фторирования менее 3,0 моль/моль) конечный фазовый состав материалов при обжиге представлен протоэнстатитом и кристобалитом, наличие которого в керамике является нежелательным из-за того, что при охлаждении изделий происходит полиморфное превращение высокотемпературного β -кристобалита в низкотемпературный α -кристобалит, сопровождающееся увеличением объема на 5 % [4, 5, 26], что может приводить к образованию микротрещин и механических напряжений в материале.

2) Относительно невысокие (до 15 %) потери при прокаливании. Большие потери при прокаливании будут затруднять получение плотноспеченных материалов с низкими показателями закрытой пористости вследствие образования большого количества газообразной фазы при обжиге. При высоких степенях фторирования прекурсоров (мольное отношение ГДФА/тальк в исходной смеси для фторирования более 4,5 моль/моль) при их обжиге в воздушной среде выделяется значительное количество газообразного HF, который препятствует спеканию порошков.

В соответствии с вышеизложенными критериями, наиболее перспективными для синтеза керамических материалов являются прекурсоры, полученные при фторировании талька из смесей с мольным соотношением ГДФА/тальк, равным 3,0 моль/моль. Для уточнения выбора исходного материала для получения керамики были исследованы прекурсоры с мольным отношением ГДФА/тальк, близким к 3 моль/моль, компонентные составы соответствующих смесей для фторирования приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Компонентные составы смесей для фторирования талька гидроdifторидом аммония (ГДФА)

Шифр	Мольное отношение ГДФА/тальк, моль/моль	Содержание компонентов в смеси, % мас.	
		Тальк	ГДФА
Т-0	0,0	100,0	0,0
ТЕ-1	2,5	72,7	27,3
ТЕ-2	3,0	68,9	31,1
ТЕ-3	3,5	65,5	34,5

Полученные после фторирования и прокаливания порошки смешивались с 5 % водным раствором поливинилового спирта для получения пресс-порошков с относительным содержанием связки 8 – 10 % мас. Из полученных порошков методом холодного одноосного прессования формовались образцы в виде дисков

диаметром 20 мм и высотой 2 мм. Образцы подвергались обжигу в электропечи с SiC-нагревателями со скоростью нагрева 100 °С/час и выдержкой при максимальной температуре в течение 2 часов. Результаты гидростатического исследования материалов согласно [72] представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Свойства керамики на основе фторированного талька

Свойство	Температура обжига, °С			
	1200	1300	1400	1425
Чистый тальк				
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,05	2,46	2,72	2,76
Водопоглощение, %	12,3	3,4	0,7	0,5
Усадка огневая линейная, %	3,7	7,1	10,2	11,1
NH ₄ HF ₂ /тальк = 2,5 моль/моль				
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,10	2,50	2,76	2,83
Водопоглощение, %	12,8	4,3	1,2	1,2
Усадка огневая линейная, %	5,2	9,7	12,4	12,9
NH ₄ HF ₂ /тальк = 3,0 моль/моль				
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,12	2,48	2,80	2,85
Водопоглощение, %	12,1	3,8	0,4	0,9
Усадка огневая линейная, %	5,9	10,8	13,5	13,5
NH ₄ HF ₂ /тальк = 3,5 моль/моль				
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,18	2,63	2,86	2,88
Водопоглощение, %	10,6	2,2	0,3	0,7
Усадка огневая линейная, %	8,4	13,5	15,3	16,1

Температурный интервал спеченного состояния полученных материалов начинается с температуры около 1400 °С. Дальнейшее увеличение температуры обжига до 1425 °С приводит к незначительному пережогу. Прекурсоры на основе фторированного талька обладают большей активностью при спекании по сравнению с чистым тальком, о чем свидетельствуют более высокие показатели кажущейся плотности и огневой усадки. При этом состав ТЕ-1 (мольное отношение ГДФА/тальк = 2,5 моль/моль) характеризуется более высокой открытой

пористостью по сравнению с другими материалами. Данное явление может быть обусловлено тем, что фторирование талька небольшим относительно других составов количеством ГДФА с последующим сублимационным удалением ГФСА не приводит к значительной активации поверхности зерен талька, что затрудняет их спекание. Это объясняет снижение механической прочности керамики на основе данного прекурсора по сравнению с керамикой на основе чистого талька (рисунок 3.24).

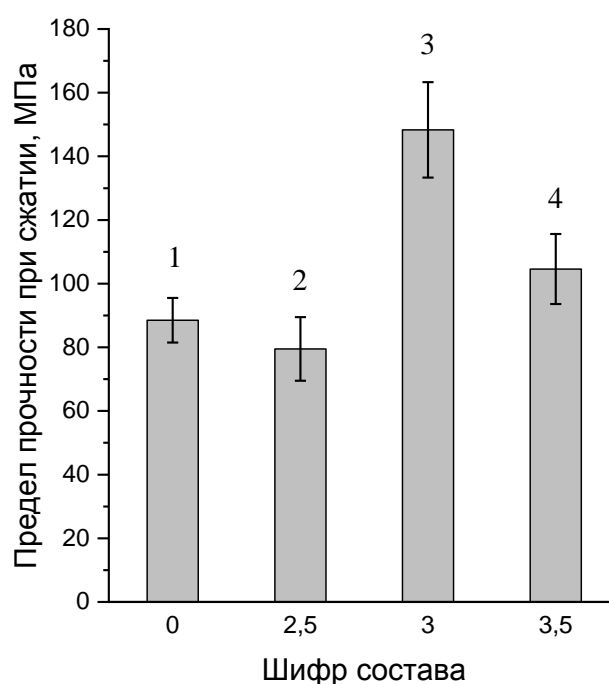


Рисунок 3.24 – Прочностные характеристики керамики на основе фторированного талька с различным мольным отношением NH_4HF_2 /тальк в исходной смеси для фторирования: 1 – чистый тальк, 2 – NH_4HF_2 /тальк = 2,5 моль/моль, 3 – NH_4HF_2 /тальк = 3,0 моль/моль, 4 – NH_4HF_2 /тальк = 3,5 моль/моль

Наибольшей прочностью среди исследованных материалов характеризуется состав ТЕ-2 (мольное отношение ГДФА/тальк = 3,0 моль/моль), при этом снижение прочностных характеристик при увеличении степени фторирования талька до состава ТЕ-3 (мольное отношение ГДФА/тальк = 3,5 моль/моль) вероятнее всего обусловлены увеличением закрытой пористости в материале вследствие более

высоких потерь при прокаливании: для составов ТЕ-2 и ТЕ-3 они составляют 12,5 и 15,0 % соответственно. Оптимальным прекурсором для получения плотноспеченной магнезиальносиликатной керамики является состав ТЕ-2, поскольку при мольном отношении ГДФА/тальк, равном трем, достигается достаточная степень активации зерен талька для их интенсивного спекания, при этом в результате обжига HF образуется в умеренном количестве и не приводит к образованию значительной закрытой пористости керамики.

Интенсификация процесса спекания данного прекурсора может быть достигнута за счет его дошихтовки оксидами бария и цинка – традиционными добавками-модификаторами в составах промышленных стеатитовых керамических масс [5]. Их использование позволяет снизить температуру спекания материалов до 1225 – 1350 °С (таблица 3.10).

Таблица 3.10 – Свойства керамики на основе фторированного талька (мольное отношение $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{тальк} = 3,0$ моль/моль) с добавками BaO и ZnO

Добавка	Содержание добавки, % мас.	Температура спекания, °С	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Относительная плотность, %
-	-	1425	0,9	2,85	92,2
BaO	2,5	1325	0,4	2,77	89,3
	5,0	1325	0,2	2,77	88,5
	10,0	1225	0,0	2,71	85,8
ZnO	2,5	1350	0,3	2,87	91,1
	5,0	1325	0,2	2,88	90,8
	10,0	1325	0,1	3,13	98,0

Механизм действия оксида бария на спекание и свойства протоэнстатитовой керамики является хорошо изученным [20]. При обжиге BaO способствует уменьшению размера кристаллов протоэнстатита за счет разрушения пироксеновых цепочек метасиликата магния в процессе термической диссоциации талька (900 – 1000 °С). При дальнейшем увеличении температуры до 1200 °С BaO

выступает в качестве плавня (в тройной системе BaO-MgO-SiO₂ существует легкоплавкая эвтектика с температурой плавления 1110 °С [98]), в результате чего керамика спекается по жидкофазному механизму. Значительное снижение температуры спекания до 1225 °С и кажущейся плотности керамики при увеличении количества добавки BaO до 10 % обусловлено образованием большего количества стеклофазы по сравнению с другими составами.

В хорошо освоенных стеатитовых массах (СПК-5, СНЦ), в которых содержание стеклофазы достигает 30 – 40 %, введение ZnO в основном направлено на расширение температурного интервала спекшегося состояния керамики и улучшение диэлектрических свойств стекла [10]. В тройной системе ZnO-MgO-SiO₂ наиболее легкоплавкой является эвтектика с температурой плавления 1370 °С [98], соответственно для исследуемых смесей на основе прекурсора ТЕ-2 и оксида цинка наиболее вероятным является твердофазное спекание. При этом Zn²⁺ способен изоморфно замещать Mg²⁺ с образованием твердых растворов (Mg,Zn)₂SiO₄ и (Mg,Zn)SiO₃, что значительно ускоряет процессы диффузии и интенсифицирует спекание керамики. Это объясняет высокую кажущуюся плотность полученных материалов, обусловленную низкой пористостью керамики, а не образованием виллемита Zn₂SiO₄ с плотностью 4,2 г/см³.

Образование небольшого количества фазы форстерита в керамике с добавкой BaO обусловлено тем, что часть SiO₂ входит в состав образующегося при обжиге эвтектического расплава, вследствие чего в системе появляется избыточный относительно реакции синтеза протоэнстатита оксид магния. Для керамики с добавкой оксида цинка образование большего количества фазы островного силиката обусловлено тем, что прекурсор взаимодействует с ZnO с образованием преимущественно твердого раствора на основе более простого по структуре по сравнению с протоэнстатитом ортосиликата магния.

Полученные материалы характеризуются достаточно мелким размером зерен (основной массив зерен имеет размер порядка 1,0 – 2,0 мкм) слагающих их кристаллических фаз (рисунок 3.25). Введение BaO в состав шихты на основе фторированного талька способствует образованию фарфороподобной структуры

керамики, в которой кристаллические зерна равномерно распределены в матрице из стеклофазы. Керамика с добавкой ZnO характеризуется плотной мелкокристаллической структурой с небольшим количеством межзеренных и внутризеренных пор [99].

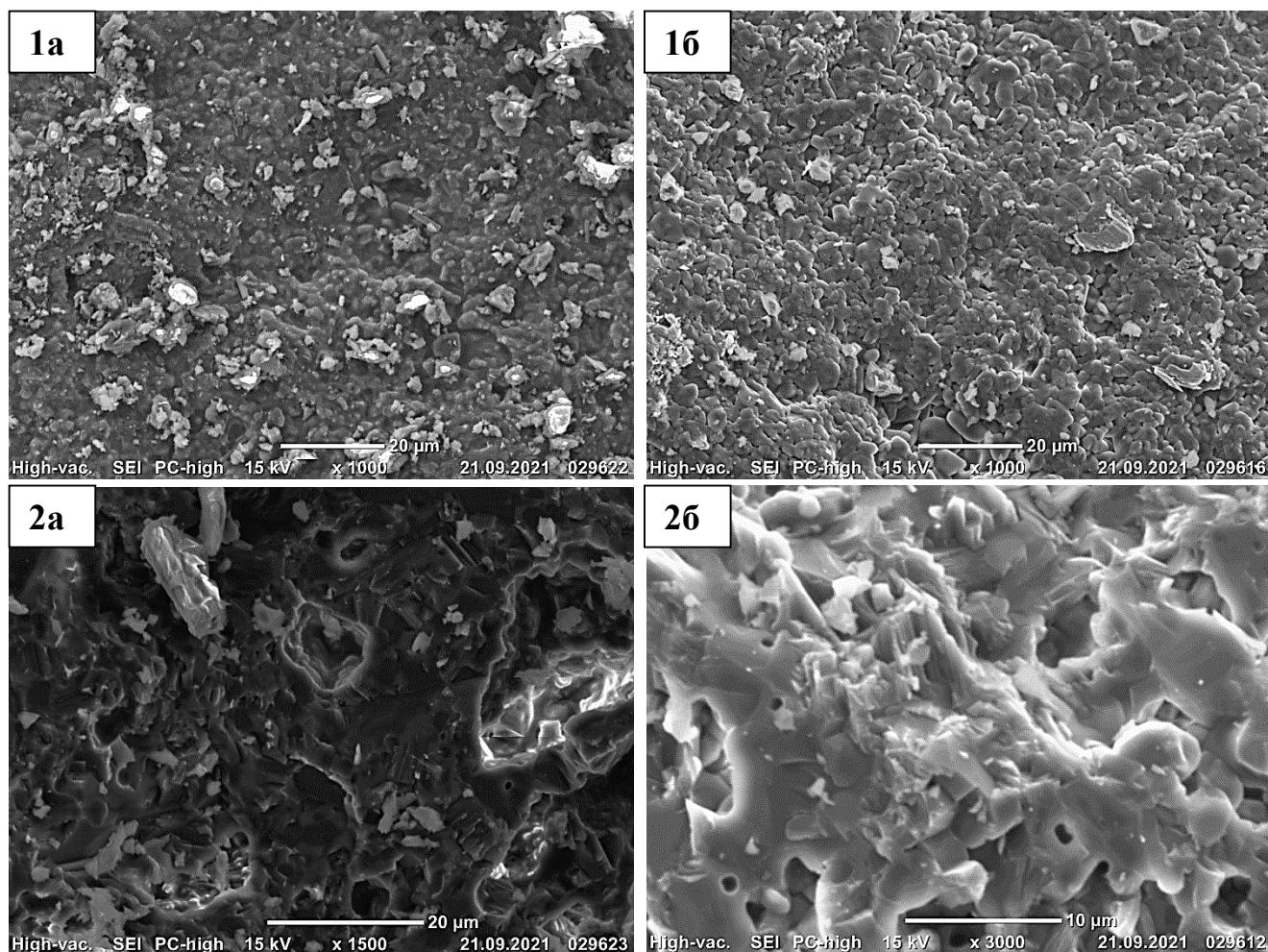


Рисунок 3.25 – Микрофотографии керамики на основе фторированного талька (мольное отношение $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{тальк} = 3,0$ моль/моль) с добавками 10 % мас. BaO (а) и ZnO (б): 1 – поверхность; 2 – скол

Образование различных по структуре материалов обуславливает значительное различие их прочностных характеристик (рисунок 3.26).

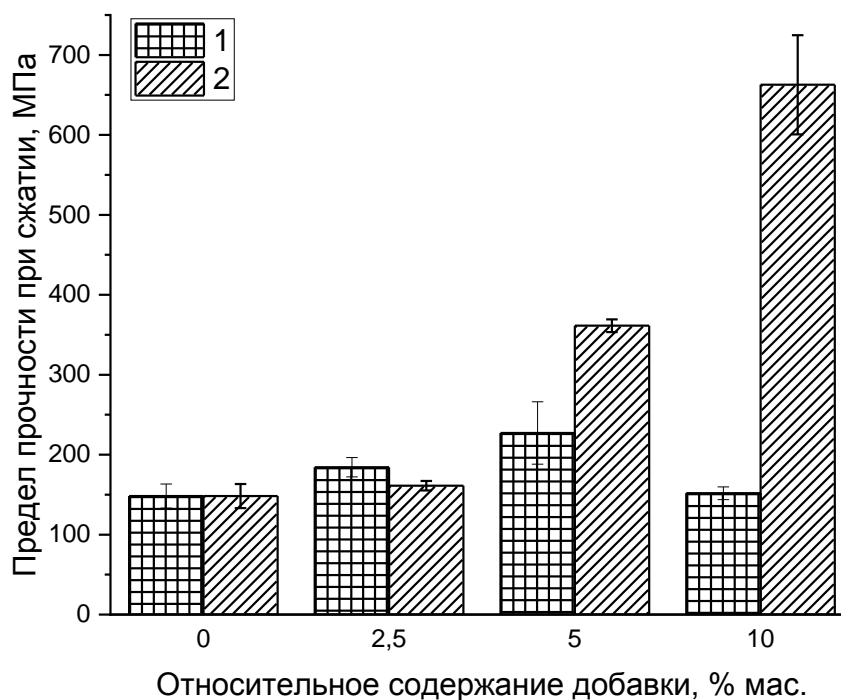


Рисунок 3.26 – Прочностные характеристики керамики на основе фторированного талька с мольным отношением $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{тальк}$, равным 3,0 моль/моль при различном содержании модифицирующих добавок:

1 – BaO; 2 – ZnO

Распределение зерен керамики по размерам оценивалось путем полуавтоматической обработки СЭМ-изображений аншлифов керамики (рисунок А.1 в приложении А) в программном пакете ImageJ. В основном керамика состоит из зерен со средними размерами от 1 до 3 мкм (рисунок 3.27), что согласно [100] способствует стабилизации энстатита в виде протоформы (критический размер зерен, при котором метасиликат магния способен к переходу в клиноформу, равен 5 мкм). Распределение зерен по размерам в керамике с добавкой ZnO является более узким, большая часть зерен имеет размеры 1,0 – 2,5 мкм. В керамике с добавкой BaO размер основной части зерен составляет 1,5 – 3,0 мкм.

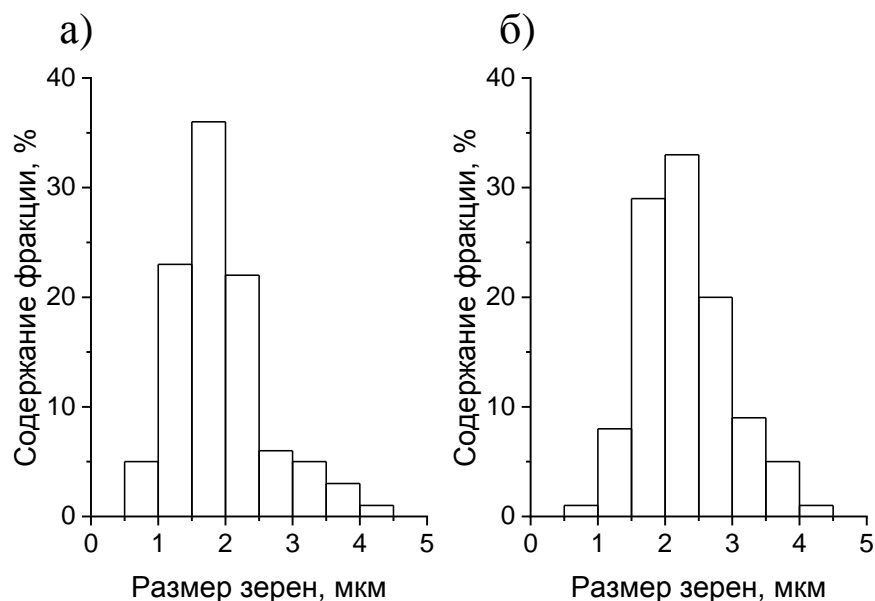


Рисунок 3.27 – Распределение кристаллических зерен по размерам в керамике на основе фторированного талька с мольным отношением $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{тальк}$, равным 3,0 моль/моль, модифицированной добавками 10 % ZnO (а) и 10 % BaO (б) по данным электронной микроскопии

Увеличение количества добавки ZnO более 10 % приводит к повышению температуры спекания до 1350 °С и значительному снижению ее механической прочности (таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Свойства керамики на основе фторированного талька (мольное отношение $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{тальк} = 3,0$ моль/моль) с добавками BaO и ZnO

Содержание ZnO, % мас.	Температура спекания, °С	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа
10	1325	0,1	3,13	662
20	1350	0,7	3,26	187
30	1350	0,8	3,33	194
40	1350	0,3	3,41	208

Снижение прочностных характеристик керамики при увеличении количества ZnO в ее составе более 10 % мас. связано с тем, что в процессе взаимодействия прекурсора и оксида цинка образуется виллемит Zn_2SiO_4 (рисунок 3.28). Виллемит обладает гораздо более высокой плотностью ($4,2 \text{ г/см}^3$) и значительно меньшим коэффициентом термического расширения ($0,32 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) по сравнению с протоэнстатитом ($3,1 \text{ г/см}^3$ и $1,02 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) и форстеритом ($3,3 \text{ г/см}^3$ и $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Это обеспечивает образование большого количества пор и напряжений в материале, что объясняет низкие прочностные характеристики керамики.

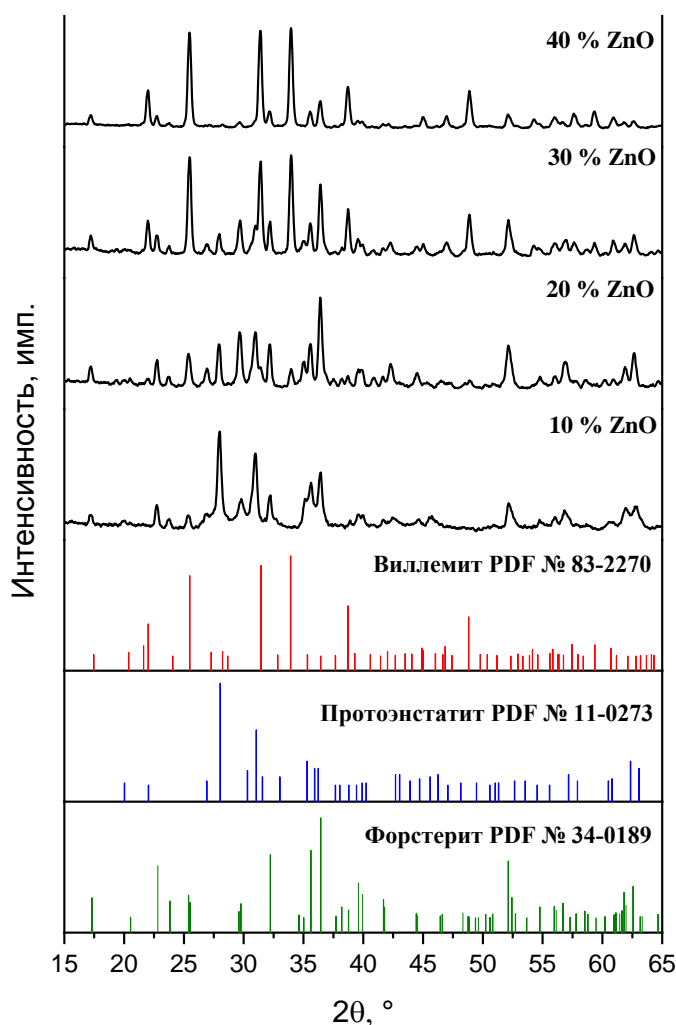


Рисунок 3.28 – Рентгеновские дифрактограммы материалов, полученных на основе фторированного талька ($\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{тальк} = 3,0 \text{ моль/моль}$) с добавками ZnO и штрих-дифрактограммы эталонов виллемита, протоэнстатита и форстерита

Относительно низкие прочностные характеристики керамики на основе прекурсора ТЕ-2 с добавкой 10 % ВаО обусловлены низкими физико-механическими свойствами стеклофазы в системе ВаО-МgО-SiO₂ вследствие образования эвтектического расплава низкой вязкости, что обуславливает низкую прочность материала [101]. Модификация стеклофазы керамики за счет введения в состав шихты Al₂O₃ позволила увеличить прочность материалов до 300 – 350 МПа (таблица 3.12).

Таблица 3.12 – Свойства керамики на основе фторированного талька (мольное отношение NH₄HF₂/тальк = 3,0 моль/моль) с добавкой 10 % ВаО

Содержание Al ₂ O ₃ , % мас.	Температура спекания, °С	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа
0	1225	0,0	2,71	152
1	1275	0,0	2,70	299
2	1275	0,0	2,71	338
3	1275	0,0	2,71	296

Дополнительное введение в шихту от 1 до 3 % Al₂O₃ увеличивает температуру спекания керамики до нулевого водопоглощения до 1275 °С, что на 50 °С выше, чем для керамики без добавки оксида алюминия. Это связано с тем, что образование расплава, необходимого для спекания, завершается за счет эвтектического расплава системы ВаО-Al₂O₃-SiO₂ при температуре 1230 °С [3, 98].

При спекании керамики важную роль играют кристаллохимические и энергетические аспекты взаимодействия добавок с перестраивающейся структурой на основе талька при обжиге и образования конечных фаз форстерита или энстатита. Для удобного представления и оценки результативности действия

модифицирующих добавок на спекание магнезиальносиликатных материалов был использован структурно-энергетический подход. Согласно [102] комплексная характеристика, отражающая способность ионов модифицируемого соединения и ионов добавки к изоморфизму с точки зрения термодинамики и структурных особенностей данных, – структурно-энергетический коэффициент активности – может быть рассчитана по уравнению 3.11.

$$K_{эф} = \frac{\Delta G_D / \Delta G_O}{|\Delta r| / r_0}, \quad (3.11)$$

где ΔG_D – изобарно-изотермический потенциал образования оксида модифицирующей добавки, кДж/моль;

ΔG_O – изобарно-изотермический потенциал образования модифицируемого оксида, кДж/моль;

Δr – разница ионных радиусов катионов в оксиде-модификаторе и модифицируемом оксиде, Å;

r_0 – ионный радиус катиона в модифицируемом оксиде, Å

На рисунке 3.29 представлена диаграмма в координатах структурно-энергетический коэффициент активности – произведение заряда ионов (Z) на их ионный радиус (r) для некоторых видов ионов, способных оказывать влияние на процесс спекания магнезиальносиликатной керамики.

На данной диаграмме точки, соответствующие ионам Be^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} – наиболее эффективным модификаторам мелкозернистого протоэнстатита [10, 20], лежат на одной прямой. Данные ионы не образуют твердые растворы с силикатами магния в силу большого различия в ионных радиусах. При обжиге талька с добавками соответствующих оксидов наблюдается эффект термохимического диспергирования: при разложении талька добавки способствуют разрушению и деформации пироксеновых цепочек, что обуславливает мелкокристаллическую структуру керамики.

Ион Ca^{2+} не образует с Mg^{2+} изоморфную пару ионов, однако он взаимодействует с тальком при его разложении с образованием моноклинного

пироксена – диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, который образует ряд непрерывных твердых растворов с MgSiO_3 вследствие изоморфизма ионов $2\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}\text{Ca}^{2+}$. Образование диопсида даже в небольших количествах способствует стабилизации моноклинных пироксеновых твердых растворов и стабилизации клиноэнстатита.

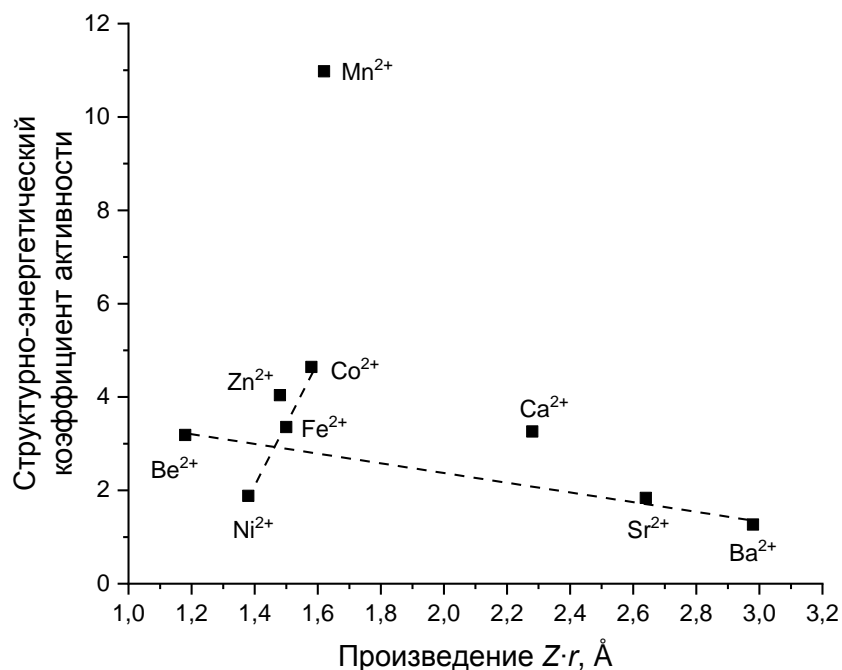


Рисунок 3.29 – Диаграмма оценки модифицирующего действия добавок в магнезиальносиликатных системах в координатах структурно-энергетический коэффициент активности – произведение заряда ионов (Z) на их ионный радиус (r)

Ионы Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} имеют близкие к Mg^{2+} ионные радиусы. Это обуславливает образование неограниченных твердых растворов на основе структур Mg_2SiO_4 и MgSiO_3 . Вследствие этого, точки, соответствующие данным ионам, лежат на одной прямой на диаграмме. Оксиды железа, кобальта и никеля являются модификаторами клиноэнстатитовой формы метасиликата магния, поскольку данные ионы способствуют увеличению длины пироксеновых цепочек и крупной кристаллизации керамики.

Ионы Zn^{2+} и Mn^{2+} имеют близкий к Mg^{2+} ионный радиус, однако силикаты марганца и цинка имеют значительные структурные отличия от форстерита и

энстатита, вследствие чего в системах ZnO-MgO-SiO_2 и MnO-MgO-SiO_2 реализуется ограниченная растворимость. Вследствие возможности изоморфизма с Mg^{2+} оксиды цинка и марганца могут выступать в роли стабилизаторов метасиликата магния в клиноформе.

Стабилизация мелкозернистого протоэнстатита при допировании фторированного талька оксидом цинка, связана с тем, что процесс структурной перестройки фторированного талька протекает отлично от исходного талька. Отсутствие свободного SiO_2 при обжиге прекурсоров обуславливает непосредственное взаимодействие между диссоциированным дефектным тальком и оксидом-модификатором, в результате чего пироксеновые цепочки материала разрушаются и образуются более простые по структуре твердые растворы со структурой ортосиликатов в системе $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Zn}_2\text{SiO}_4$.

Аналогичный эффект термохимической стабилизации может быть достигнут и при использовании в качестве модифицирующих добавок оксидов кобальта, никеля и марганца, что представляет интерес для будущих исследований в области потноспеченной твердофазной протоэнстатитовой керамики на основе фторированного талька, в том числе для электротехнических материалов с регулируемыми диэлектрическими свойствами, а также керамических пигментов.

3.4 Технологические особенности получения керамических материалов на основе продуктов фторирования талька

Технология производства протоэнстатитовой керамики на основе фторированного талька заключается в получении порошкового прекурсора, смешении его с модифицирующими добавками и формованием изделий с последующим их обжигом (рисунок 3.30).

На стадии фторирования тальк смешивается с ГДФА в массовом соотношении 68,9:31,1, что соответствует мольному отношению ГДФА/тальк, равному 3 моль/моль. Смесь компонентов подвергается двухступенчатой термообработке. При температуре 150 – 180 °С происходит взаимодействие ГДФА

с тальком, в результате которого образуется целевой продукт реакции $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, а также газообразные аммиак и вода.

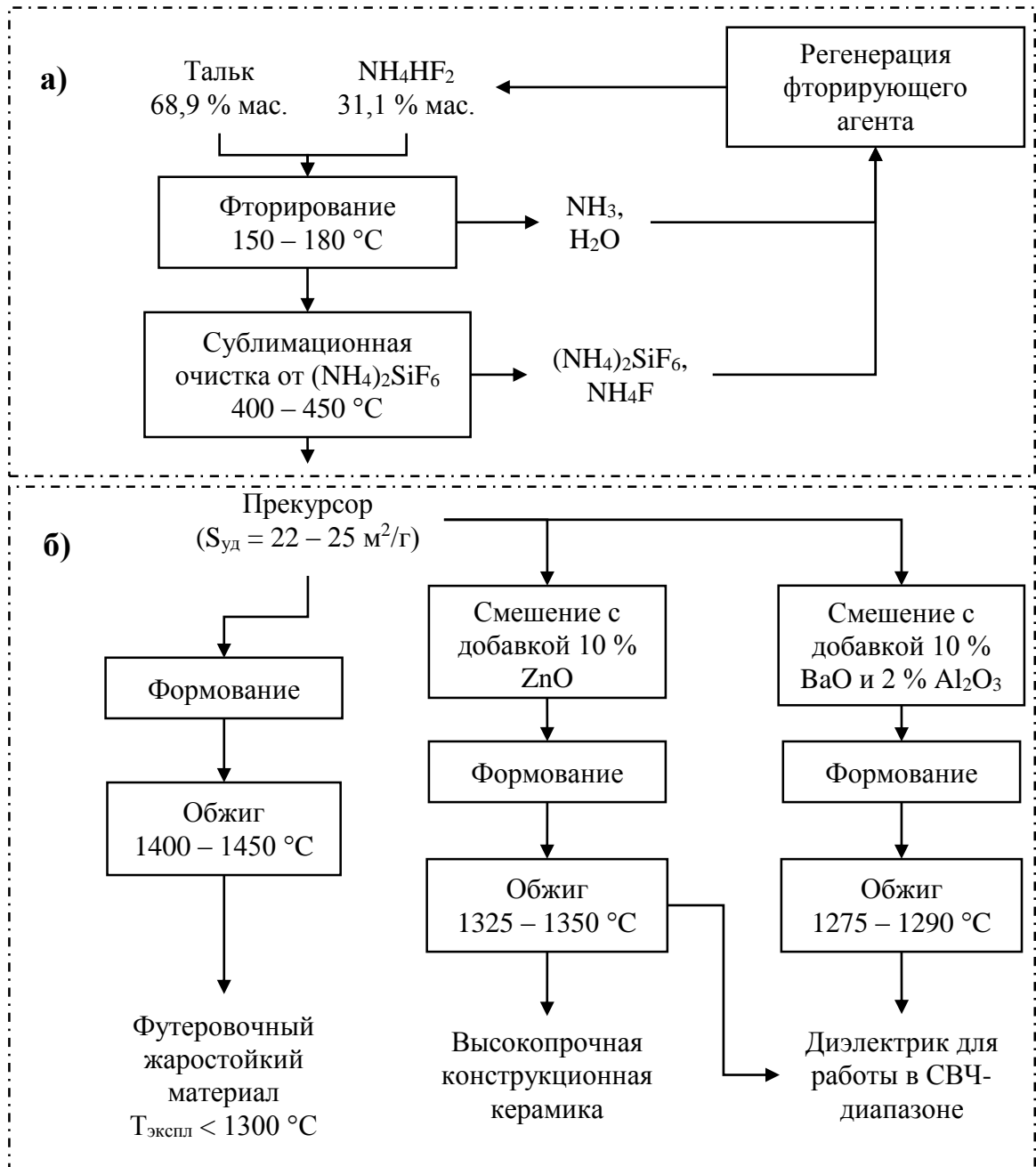
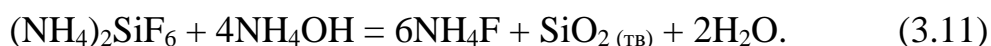


Рисунок 3.30 – Технологическая схема фторирования талька и получения керамических материалов на его основе: а) стадия фторирования талька; б) стадия получения керамики

Назначение операции термообработки продуктов фторирования при 400 – 450 °С – сублимационное удаление $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, а также остаточного

непрореагировавшего фторирующего агента, который при испарении образует фторид аммония NH_4F [85]. Газообразные вещества, образующиеся в процессе фтораммонийной обработки талька, улавливаются, что позволяет использовать их для регенерации NH_4HF_2 и возврата его в технологический цикл [68, 70, 77].

Регенерация фторирующего агента заключается во взаимодействии КГФА с раствором аммиака (реакция 3.11). Образующийся в результате реакции фторид аммония упаривается и кристаллизуется в виде технического гидрофторида аммония состава 25% NH_4F и 75% NH_4HF_2 .



Аппаратурное оформление процессов фторирования, сублимационной очистки продуктов фторирования от КГФА и регенерации фторирующего агента подробно описано в работах [103, 104]. В ходе проведения кинетических исследования было установлено, что лимитирующей стадией процесса фторирования силикатов магния является диффузия, вследствие этого предпочтительным аппаратом для проведения процесса фторирования является вращающаяся печь, обеспечивающая перемешивание компонентов в ходе термообработки смесей, что интенсифицирует процессы массопереноса.

Полученный в результате процесса фторирования порошковый прекурсор характеризуется высокой удельной поверхностью, равной 22 – 25 м²/г. С точки зрения фазового состава он представляет собой активированный тальк, аморфное вещество и примесный фторид магния – побочный продукт реакции фторирования.

Фтораммонийная обработка способствует разрушению пластинчатой структуры талька и снижает степень его гидрофобности. Это облегчает введение в состав прекурсора временных связей на водной и спиртовой основе, а также устраняет текстурирование частиц порошка при формовании изделий. Непосредственно из прекурсора при температуре обжига 1400 – 1450 °С могут быть получены плотноспеченные керамические изделия с прочностью при сжатии 160 – 180 МПа и кажущейся плотностью 2,80 – 2,85 г/см³, которые потенциально могут быть использованы в качестве жаростойких и химически инертных футеровок различных аппаратов.

Добавка к прекурсорю оксида цинка в количестве 10 % снижает температуру обжига керамики до 1325 – 1350 °С и позволяет получать высокопрочную протоэнстатитовую керамику, которая может быть использована в качестве конструкционного или диэлектрического сверхвысокочастотного материала. Керамика с комплексной добавкой 10 % ВаО и 2 % Al₂O₃ спекается при температуре 1275 – 1290 °С и может быть использована в качестве высокочастотного диэлектрика. Свойства материалов в сравнении с известными аналогами приведены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Свойства керамики на основе фторированного талька с добавками и известных стеатитовых материалов

Физическое свойство	Добавка к керамике		Известные материалы	
	10 % ZnO	10 % ВаО, 2 % Al ₂ O ₃	Mg _{0,85} Zn _{0,15} SiO ₃ [14]	СК-1 [5]
Предел прочности при сжатии, МПа	662±45	338±20	-	344±10
Температура спекания, °С	1325 (2 часа)	1275	1360 (9 часов)	1190
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,13	2,71	3,30	3,00
Относительная диэлектрическая проницаемость				
1 МГц	6,0±0,1	6,5±0,1	-	6,0
10 ГГц	6,3±0,2	-	8,05	-
Удельное электрическое сопротивление при 20 °С при частоте 1 МГц, Ом·см	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴
Тангенс угла диэлектрических потерь, tgδ·10 ⁻⁴				
1 МГц	1,1±0,2	1,6±0,1	-	6,0
10 ГГц	1,2±0,2	-	1,4 (20 ГГц)	-

Примечание: значение предела прочности при сжатии керамики СК-1 измерялось экспериментально на образцах, изготовленных из спековой массы методом полусухого прессования, согласно методике, приведенной в главе 2

Керамика на основе фторированного талька с добавкой 10 % ZnO имеет сопоставимые электрофизические свойства с керамикой на основе чистых оксидов в системе MgO-ZnO-SiO₂ [14], однако имеет меньшую температуру спекания и значительно меньшую продолжительность выдержки. Полученная в результате диссертационной работы протоэнстатитовая керамика характеризуется значительно меньшим размером зерен керамики по сравнению с полученной на основе оксидов клиноэнстатитовой керамикой (сравнения поверхностных слоев керамики представлены на рисунке А.2 в Приложении А). Это позволяет предположить о более высоких прочностных характеристиках разработанной керамики по сравнению с указанным аналогом. Фазовый состав керамики – 82 % протоэнстатита и 18 % твердого раствора (Mg,Zn)₂SiO₄.

Керамика с добавкой 10 % BaO и 2 % Al₂O₃ имеет сопоставимые прочностные характеристики с керамикой СК-1, однако имеет более высокую температуру спекания за счет меньшего количества стеклофазы. Фазовый состав полученной керамики: 26 % стеклофазы, 20 % форстерита и 54 % протоэнстатита. Полученная керамика имеет значительно более высокие электрофизические свойства: угол диэлектрических потерь разработанной в результате диссертационного исследования керамики в 3 – 4 раза меньше, чем у керамики СК-1.

Выводы по главе 3

1. Фторирование природных силикатов магния гидродифторидом аммония протекает с большей скоростью при температуре 210 °С, при этом лимитирующей стадией взаимодействия является диффузия фторирующего агента через границу раздела фаз реагент-продукт.

2. Кажущаяся энергия активации процесса фторирования уменьшается в ряду форстерит – энстатит – тальк в границах от 15 до 11 кДж/моль. Основными продуктами частичного фторирования форстерита, энстатита и талька являются активированные силикаты магния, побочными продуктами фторирования –

кристаллические фтораммонийные комплексы кремния $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$, а также низкокristаллический тетрафторомагнат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MgF}_4$.

3. Количество гидродифторида аммония для фторирования силикатов магния определяется соотношением $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ (Si/Mg) в их составе. Мольное отношение гидродифторида аммония к форстериту и энстатиту в смесях для фторирования находится в пределах от 0,0 до 1,5 моль/моль, в смесях для фторирования талька – от 0,0 до 7,5 моль/моль.

4. Термообработка фторированных силикатов магния при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к сублимационному удалению кремнефторидов аммония и разложению $(\text{NH}_4)_2\text{MgF}_4$ до фторида магния MgF_2 . При этом происходит изменение химического состава продуктов термообработки, что выражается в уменьшении соотношения $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ (Si/Mg). Данный процесс сопровождается дефектообразованием на поверхности зерен минералов и образованием тонкодисперсных аморфных частиц силикатов магния размером менее 1 мкм.

5. Прокаленные продукты фторирования силикатов магния представляют собой свободные от легколетучих фторсодержащих соединений активные прекурсоры, пригодные для синтеза магнезиальносиликатной керамики. Обжиг прокаленных продуктов фторирования силикатов магния при температуре $1200 - 1300\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию материалов с меньшим содержанием SiO_2 относительно исходных минералов.

6. Наибольший практический интерес для получения керамики представляет прекурсор на основе фторированного талька с мольным отношением гидродифторида аммония к тальку, равным 3 моль/моль. Удельная поверхность прекурсора составляет $22\text{ м}^2/\text{г}$. При обжиге данный прекурсор образует монофазный мелкокристаллический протоэнстатитовый материал. Керамика на основе обожженного при $1425\text{ }^\circ\text{C}$ прекурсора характеризуется водопоглощением 0,9 %, кажущейся плотностью $2,85\text{ г}/\text{см}^3$ и пределом прочности при сжатии 158 МПа.

7. Добавка 10 % ZnO к прекурсоры снижает температуру твердофазного спекания протоэнстатитовой керамики до $1325\text{ }^\circ\text{C}$ за счет ускорения

диффузионных процессов вследствие образования твердых растворов оливиновой структуры $(\text{Mg,Zn})_2\text{SiO}_4$. Размер зерен керамики составляет 1 – 3 мкм. Водопоглощение полученного нестарееющего протоэнстатитового материала составляет 0,1 %, кажущаяся плотность – $3,13 \text{ г/см}^3$, относительная плотность – 98 %, предел прочности при сжатии – 662 МПа, что в 2 – 3 раза превышает прочность известных стеатитовых материалов, тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ГГц – $1,2 \cdot 10^{-4}$.

8. Добавка 10 % ВаО к прекурсоры снижает температуру спекания протоэнстатитовой керамики до $1225 \text{ }^\circ\text{C}$ за счет образования эвтектического расплава при температуре $1100 - 1150 \text{ }^\circ\text{C}$. Керамика имеет фарфороподобную структуру с нулевой открытой пористостью, кажущейся плотностью $2,71 \text{ г/см}^3$ и пределом прочности при сжатии 152 МПа. Добавка к данной керамике 2 % Al_2O_3 увеличивает температуру спекания до $1275 \text{ }^\circ\text{C}$ за счет увеличения прочности стеклофазы, что также повышает прочность керамики до 338 МПа, что соответствует максимальным значениям прочности выпускаемых изделий стеатитовой керамики.

4 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ФТОРИРОВАНИЯ СИЛИКАТА ЦИРКОНИЯ ГИДРОДИФТОРИДОМ АММОНИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННОГО ЦИРКОНА

4.1 Физико-химические закономерности взаимодействия природного и плазмодиссоциированного циркона с гидроdifторидом аммония

В результате полного фторирования силиката циркония гидроdifторидом аммония NH_4HF_2 (ГДФА) образуются фтораммонийные комплексы кремния и циркония – кремнегексафторид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (КГФА) и гептафтороцирконат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ (ГФЦА) [105]. Поскольку плазмодиссоциированный циркон (ПДЦ) представляет собой смесь оксидов циркония и кремния, то при составлении модельных реакций для термодинамических расчетов данные компоненты рассматривались отдельно. Результаты расчетов представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Значение изобарно-изотермического потенциала реакций фторирования природного и плазмодиссоциированного циркона при различных температурах

№	Т, К	298	400	500	600	700	800
1	$\text{SiO}_2 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$						
	ΔG_T^0 , кДж/моль	-26,0	-72,9	-117,7	-161,3	-203,9	-245,5
2	$\text{ZrO}_2 + 3,5\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7 + 0,5\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$						
	ΔG_T^0 , кДж/моль	-72,8	-108,5	-143,3	-178,2	-213,8	-250,1
3	$\text{ZrSiO}_4 + 3,5\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7 + \text{SiO}_2 + 0,5\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$						
	ΔG_T^0 , кДж/моль	-27,2	-62,8	-96,3	-129,4	-162,8	-196,9

Отрицательные величины значений изобарно-изотермического потенциала для рассматриваемых реакций свидетельствуют о возможности протекания реакций между цирконом и ГДФА выше температуры его плавления (400 К).

Для установления оптимальных параметров фторирования ПДЦ и природного циркона были проведены термогравиметрические кинетические

исследования смесей состава 76,27 % мас. циркона и 23,73 % мас. ГДФА, что соответствует мольному отношению ГДФА/циркон, равному единице. Эквивалентный размер частиц ПДЦ и природного циркона составлял 2,2 и 3,1 мкм по ПСХ-2 соответственно. Проведение экспериментов и обработка экспериментальных данных были выполнены по ранее описанной в третьей главе методике. Кинетические кривые взаимодействия ГДФА с цирконом имеют форму сигмоид (рисунок 4.1). В состав ПДЦ входит аморфный кремнезем, который способен активно взаимодействовать с ГДФА, что обуславливает более высокую скорость фторирования ПДЦ по сравнению с природным цирконом. Продолжительный индукционный период и низкая скорость фторирования природного циркона при 130 °С свидетельствует о том, что взаимодействие между компонентами смеси активно протекает только при полном плавлении ГДФА (127 °С).

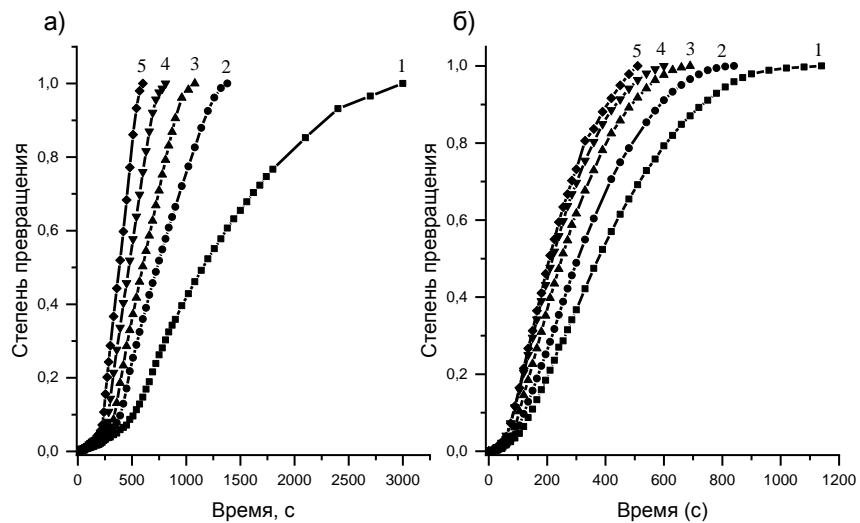


Рисунок 4.1 – Кинетические кривые реакций фторирования в смесях природного циркона (а) и плазмодиссоциированного циркона (б) с гидродифторидом аммония с мольным отношением $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{циркон}$, равным единице:

1 – 130 °С; 2 – 150 °С; 3 – 170 °С; 4 – 190 °С; 5 – 210 °С

Наиболее адекватно кинетика реакций описывается моделью образования и роста зародышей продукта с последующим продвижением реакционного фронта с поверхностей кристаллов в их объем (рисунок 3.2). Общее уравнение данной модели может быть представлено в виде $f(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/n}$, где n – число направлений продвижения границы раздела фаз реагент-продукт. Кинетические кривые реакции фторирования плазмодиссоциированного циркона, как и в случае фторирования силикатов магния, адекватно описываются при $n = 2$ (уравнение сжимающихся площадей).

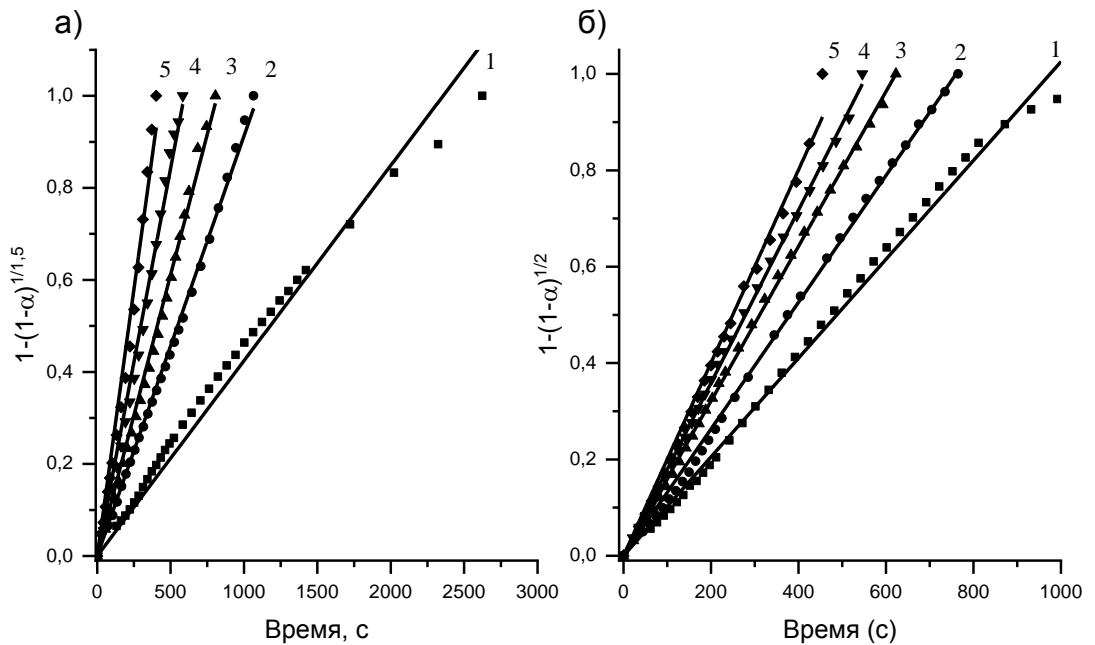


Рисунок 4.2 – Линеаризация кинетических кривых реакций фторирования природного циркона (а) и плазмодиссоциированного циркона (б) при мольном отношении $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{циркон} = 1$ моль/моль по уравнениям

геометрической модели $f(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/n}$:

1 – 130 °C; 2 – 150 °C; 3 – 170 °C; 4 – 190 °C; 5 – 210 °C

Кинетические кривые реакции фторирования природного циркона гидродифторидом аммония адекватно описываются при $n = 1,5$ – промежуточного варианта между плоским и линейным фронтом развития реакции внутрь

кристаллических реагентов. Это, вероятно, обусловлено тем, что высокая химическая инертность силиката циркония затрудняет рост зародышей продуктов реакции вглубь зерен на локальных участках реакционного пространства, что обуславливает неподвижность реакционной границы при фторировании (данному состоянию соответствует модель реакции нулевого порядка с $n = 1$) [83].

Значения констант скоростей реакций фторирования ПДЦ и природного циркона при различных температурах представлены в таблице 4.2. Более высокие показатели констант скоростей реакций фторирования ПДЦ по сравнению с природным цирконом обусловлены различной формой кремнезема SiO_2 в составе материалов. В ПДЦ SiO_2 находится в виде отдельной фазы кварцевого стекла, в то время как в природном цирконе SiO_2 входит в структуру соединения силиката циркония ZrSiO_4 , что затрудняет процесс фторирования.

Таблица 4.2 – Константы скоростей реакций взаимодействия плазмодиссоциированного циркона (ПДЦ) и природного циркона с гидродифторидом аммония (ГДФА)

Температура, °С	Температура, К	Константа скорости реакции взаимодействия ГДФА с цирконом	
		Природный циркон	ПДЦ
130	403	0,00042	0,00103
150	423	0,00091	0,00132
170	443	0,00122	0,00161
190	463	0,00168	0,00179
210	483	0,00232	0,00200

На рисунке 4.3 приведены результаты линеаризации констант скоростей реакций фторирования природного циркона и ПДЦ по уравнению Аррениуса в координатах $\ln(k_t) - 1/T$. Прямая, соответствующая реакции фторирования природного циркона, имеет гораздо больший угол наклона по сравнению с прямой,

соответствующей реакции фторирования ПДЦ. Значительное различие в угле наклона кривых обусловлено отличием лимитирующих стадий в реакциях фторирования (угол наклона прямых определяется отношением кажущейся энергии активации к газовой постоянной). Большой угол наклона свидетельствует о том, что скорость фторирования в большей степени зависит от температуры (лимитирующая стадия – химическая реакция), чем от массопереноса (лимитирующая стадия – внешняя или внутренняя диффузия).

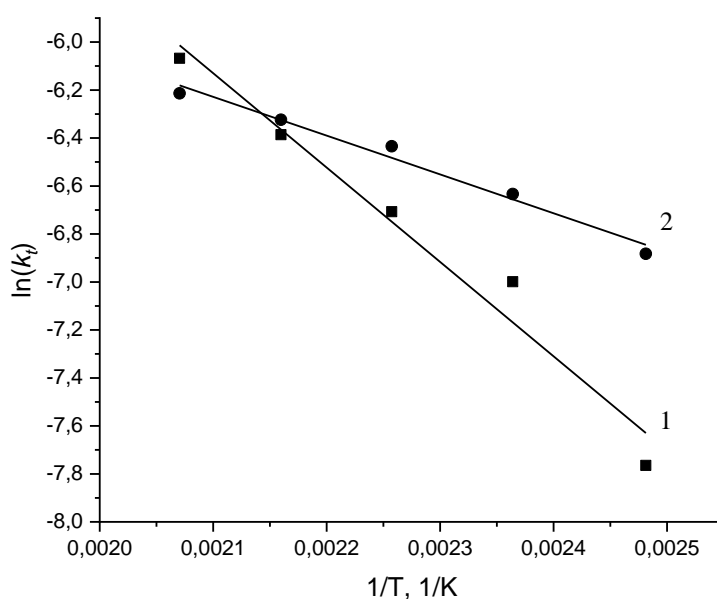


Рисунок 4.3 – Зависимость натурального логарифма константы скорости реакций взаимодействия гидродифторида аммония с природным цирконом (1) и плазмодиссоциированным цирконом (2)

В таблице 4.3 приведены значения предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса и кажущейся энергии активации реакций взаимодействия природного циркона и ПДЦ с ГДФА. Кажущаяся энергия активации реакций взаимодействия ПДЦ с ГДФА составляет менее 15 кДж/моль, что свидетельствует о том, что лимитирующей стадией взаимодействия является диффузия вещества через границу раздела фаз реагент-продукт. Кажущаяся энергия активации реакций взаимодействия природного циркона с ГДФА составляет более 30 кДж/моль (более чем в два раза большее значение по сравнению с реакцией фторирования ПДЦ),

реакция протекает в переходной области и лимитируется как диффузией вещества через реакционную границу, так и скоростью гетерогенной химической реакции.

Таблица 4.3 – Значения предэкспоненциального множителя и кажущейся энергии активации реакций взаимодействия природного циркона и плазмодиссоциированного циркона (ПДЦ) с гидродифторидом аммония

Минерал	Предэкспоненциальный множитель	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Природный циркон	8,409	32,7
ПДЦ	0,059	13,9

Оптимальной температурой фторирования была выбрана температура 180 °С. Природный циркон значительно менее активно взаимодействует с ГДФА по сравнению с ПДЦ. Вследствие этого при фторировании природного циркона время выдержки его смеси с ГДФА при температуре 180 °С было увеличено в два раза (4 часа) по сравнению с временем выдержки при фторировании ПДЦ (2 часа).

Расчет составов исследуемых смесей проводился в предположении о том, что ГДФА будет преимущественно взаимодействовать со структурным и свободным SiO₂ в составе природного циркона и ПДЦ соответственно. Смесь для фторирования, содержащая наибольшее количество ГДФА, соответствует теоретическому полному обескремниванию силиката циркония по реакции 4.1.



Остальные составы смесей для фторирования рассчитывались с уменьшением мольного отношения ГДФА/циркон от 3 до 0 моль/моль с шагом в 0,5 моль ГДФА. Природный циркон и ПДЦ имеют практически идентичный химический состав, вследствие этого компонентные составы смесей для фторирования материалов выбирались одинаковыми (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Компонентный состав смесей плазмодиссоциированного и природного циркона с гидродифторидом аммония (ГДФА)

Шифр составов		Отношение ГДФА/ циркон, моль/моль	Массовое содержание, % мас.	
природный циркон	плазмодиссоциированный циркон		Циркон	ГДФА
ZS-0	PDZ-0	0,0	100,0	0,0
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

Продуктами фторирования природного циркона и ПДЦ являются $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ (рисунок 4.4). Согласно литературным данным [85, 105, 106] в результате взаимодействия ГДФА с силикатом циркония и диоксидом циркония наиболее вероятным является образование гептафтороцирконата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, как наиболее термодинамически устойчивого и простого по структуре фтораммонийного комплекса циркония. Взаимодействие ПДЦ с ГДФА протекает с высокой скоростью, вследствие чего после завершения основных реакций фторирования основных компонентов – ZrO_2 и SiO_2 – в данном температурном интервале (140 – 200 °С) начинается процесс термической диссоциации $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ [107, 108], что объясняет наличие $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ в продуктах фторирования ПДЦ.

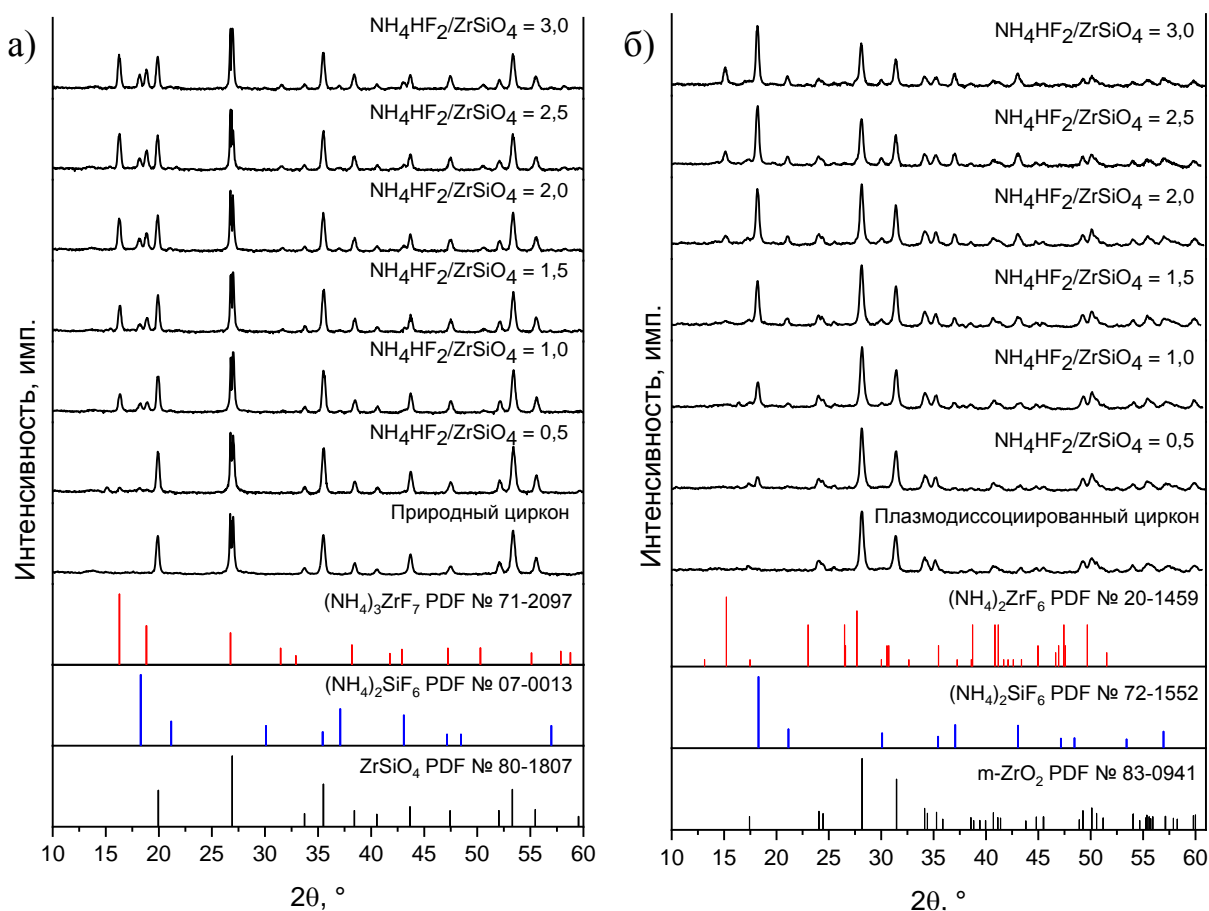


Рисунок 4.4 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов фторирования природного циркона (а) и плазмодиссоциированного циркона (б) при различных мольных отношениях NH_4HF_2 /циркон в исходных смесях и штрих-дифрактограммы эталонных соединений

Количество фтораммонийных комплексов циркония и кремния увеличивается с возрастанием мольного отношения ГДФА/циркон в исходных смесях (рисунок 4.5). Полученные зависимости для реакций фторирования природного циркона имеют вид возрастающих кривых, имеющих тенденцию к выходу на плато. При фторировании ПДЦ зависимости носят линейный характер. Это отчасти согласуется с результатами кинетических исследований: увеличение количества ГДФА при фторировании природного циркона не приводит к пропорциональному увеличению реакционной границы между реагентами и продуктом реакции, вследствие чего выход продуктов реакции уменьшается. Отсутствие на дифрактограммах рефлексов непрореагировавшего ГДФА

обусловлено его испарением (согласно [109] кипение ГДФА протекает в температурном интервале 170 – 240 °С). Отсутствие интенсивных рефлексов фазы $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ в продуктах фторирования ПДЦ при мольном отношении ГДФА/ПДЦ менее 1,5 моль/моль связано с малым содержанием данной фазы в материале.

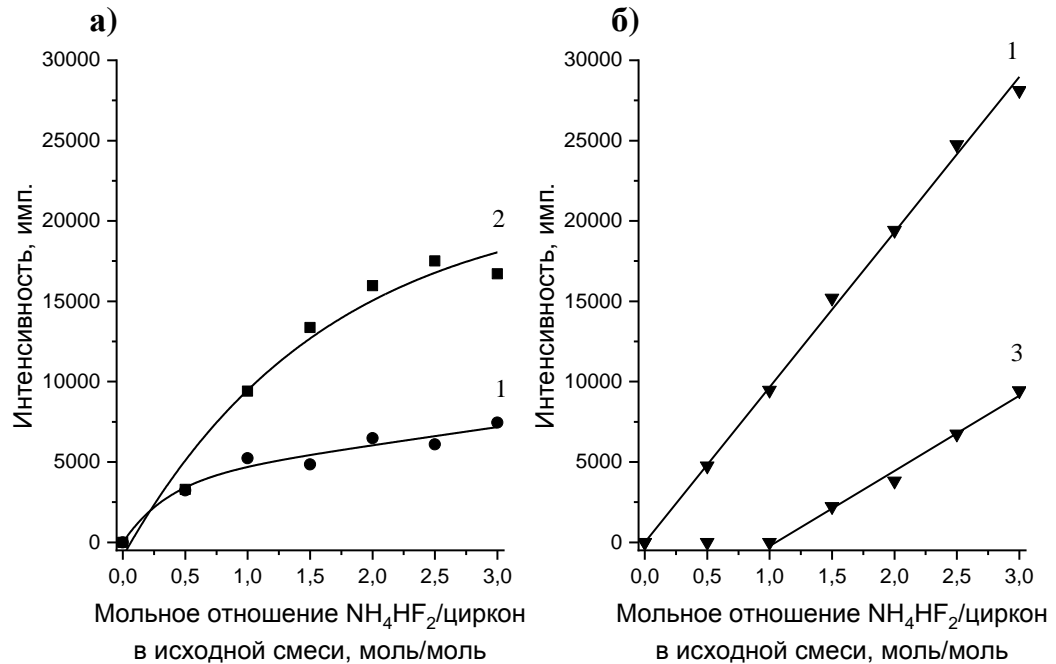


Рисунок 4.5 – Зависимость интенсивности рентгеновских рефлексов продуктов фторирования природного циркона (а) и плазмодиссоциированного циркона (б) от мольного отношения NH_4HF_2 /циркон в исходной смеси:

- 1 – $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ($d = 4,8440 \text{ \AA}$), 2 – $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ ($d = 5,4381 \text{ \AA}$),
3 – $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ ($d = 5,8200 \text{ \AA}$)

При нагреве смесей природного циркона и ПДЦ с ГДФА протекающие физико-химические процессы имеют аналогичный характер, но отличаются по температурному диапазону их протекания (рисунок 4.6).

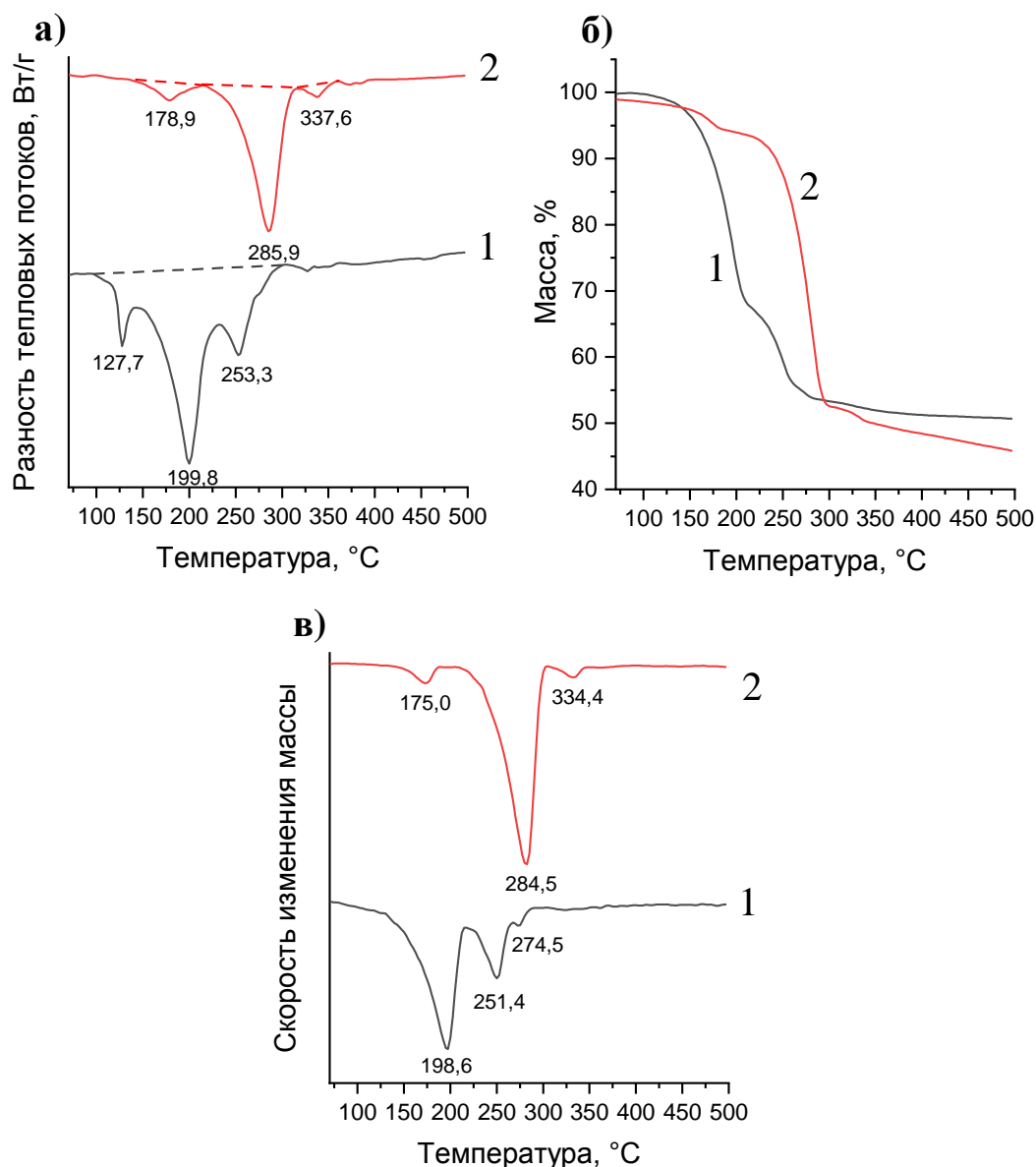


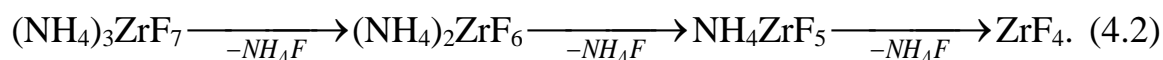
Рисунок 4.6 – Результаты термического анализа смесей природного циркония (1) и плазмодиссоциированного циркония (2) с гидрофторидом аммония в мольном отношении 1:1 при скорости нагрева 15 °C/мин:

а) зависимость разности теплового потока от температуры (ДСК);

б) зависимость массы образца от температуры (ТГ); в) зависимость скорости изменения массы образца от температуры (ДТГ)

Из-за наличия в составе ПДЦ самостоятельной аморфной фазы SiO_2 его взаимодействие с ГДФА начинается в твердой фазе и происходит непрерывно в интервале температур 50 – 180 °C, о чем свидетельствуют потери массы (4 – 5 %) и отсутствие явно выраженного эндотермического эффекта плавления ГДФА.

Разложение $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ протекает ступенчато в диапазоне температур 200 – 400 °С с отщеплением NH_4F до образования тетрафторида циркония ZrF_4 по схеме реакции 4.2 [8].



Последняя ступень разложения пентафтороцирконата аммония до фторида циркония обуславливает появление эндоэффекта при 300 – 350 °С, сопровождающегося потерями массы 3 – 4 %.

При фторировании природного циркона эндотермический эффект при 127,7 °С соответствует плавлению ГДФА, что подтверждает тезис о том, что взаимодействие компонентов данной системы начинается только при плавлении фторирующего агента. Эндотермический эффект в диапазоне температур 150 – 230 °С, характеризующийся высокими значениями потерь массы образца (30 – 35 %), обусловлен протеканием нескольких параллельных процессов: испарением непрореагировавшего NH_4HF_2 , а также сублимацией $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Разложение $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ и менее насыщенных NH_4F фтораммонийных комплексов циркония происходит при более высокой температуре (эндоэффект сложной формы при 220 – 300 °С, сопровождающийся ступенчатым изменением массы образца).

Частицы ПДЦ состоят из кристаллических зерен бадделеита, прочно связанных между собой прослойками из кварцевого стекла. Данная морфологическая особенность строения ПДЦ обуславливает протекание процесса сублимации КГФА при более высокой температуре, чем при фторировании природного циркона, поскольку на поверхности частиц ПДЦ образуется слой из $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, который препятствует удалению газообразного КГФА из более глубоких слоев частицы. Протекание процесса сублимации КГФА с высокой скоростью становится возможным только после разложения гептафтороцирконата аммония, в результате чего на поверхности частиц образуется менее плотный слой из $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$. Наиболее показательно данный эффект проявляется на исходном ПДЦ (рисунок 4.7). На поверхности частиц ПДЦ после фторирования и прокаливании при 600 °С наблюдается рельефная псевдоволокнистая структура,

соответствующая ZrF_4 и остаточному ZrO_2 . Подобная текстура поверхности частиц обусловлена образованием КГФА преимущественно на месте прослоек из аморфного кремнезема и его последующей сублимации из данного пространства.

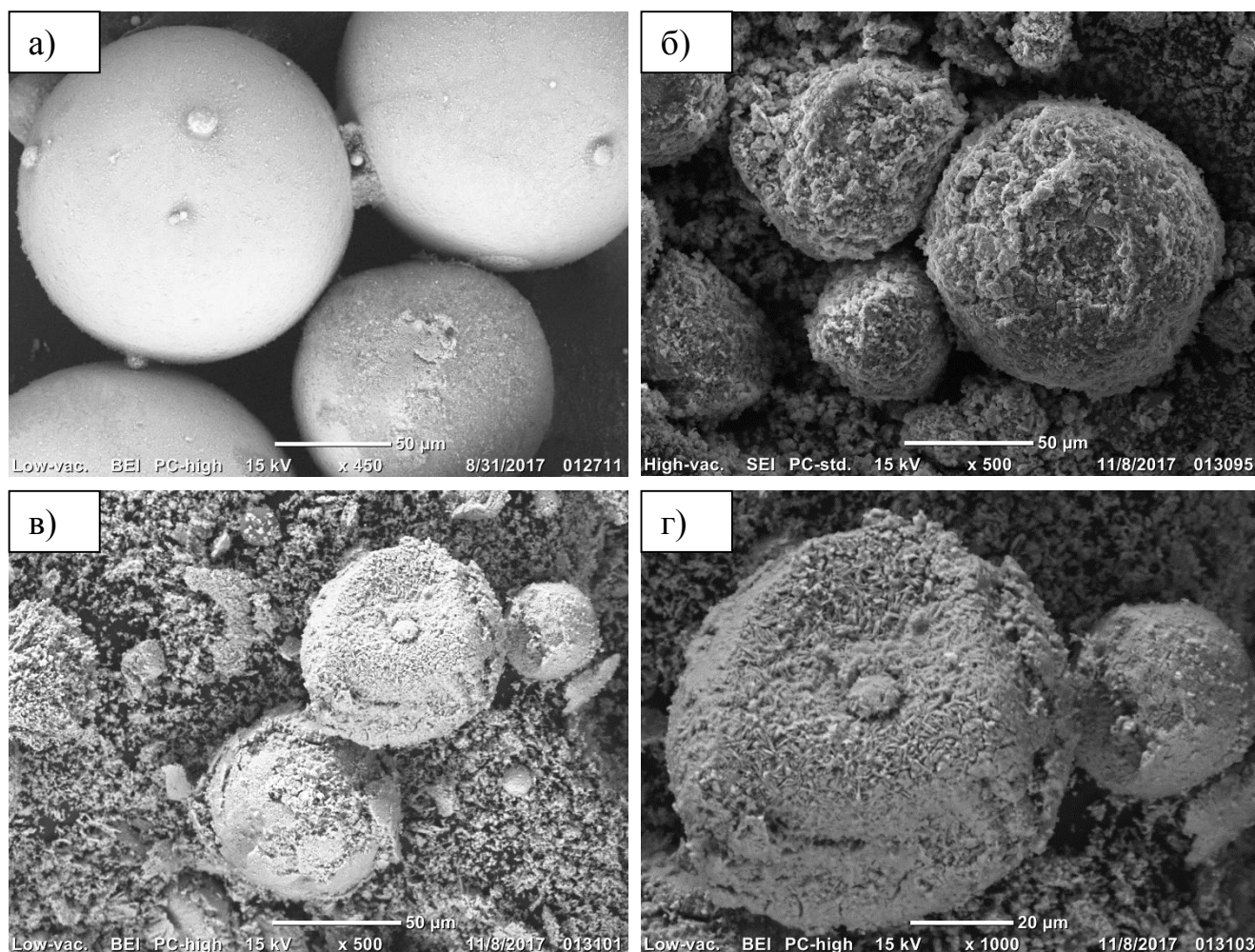


Рисунок 4.7 – Микроснимки: а) исходный плазмодиссоциированный циркон; б) продукт фторирования плазмодиссоциированного циркона гидродифторидом аммония; в) и г) продукт фторирования после прокаливании при 600 °С

Согласно [110, 111] протекание процесса разложения фтораммонийных комплексов циркония зависит от состава окружающей их газовой среды. Поскольку при прокаливании продуктов фторирования ПДЦ процесс разложения фтороцирконатов аммония протекает параллельно с сублимацией КГФА, то процесс образования конечного продукта разложения – ZrF_4 – смещен в сторону

более высокой температуры, о чем свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа (рисунок 4.8).

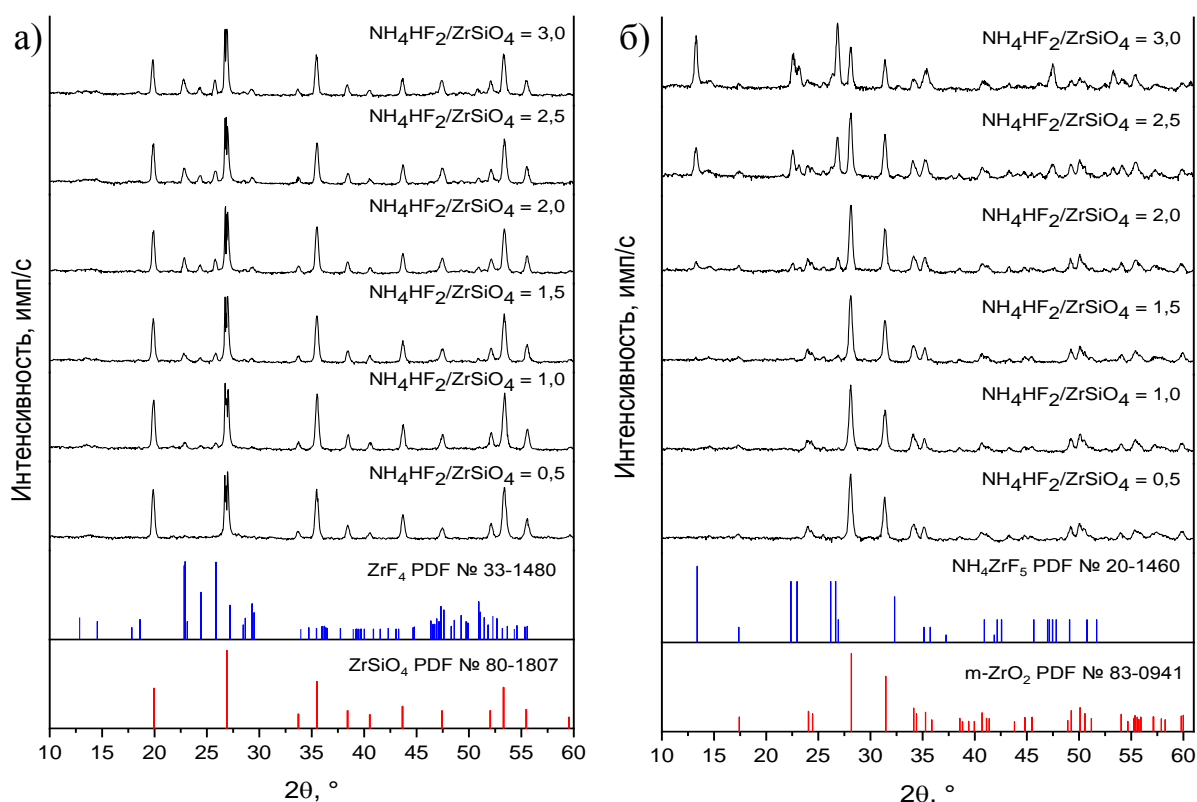


Рисунок 4.8 – Рентгеновские дифрактограммы прокаленных при 400 °С продуктов фторирования циркона: а) природный циркон;
б) плазмодиссоциированный циркон

Прокаливание продуктов фторирования природного циркона при 400 °С приводит к полному разложению фтороцирконатных комплексов и образованию ZrF_4 . Прокаливание продуктов фторирования ПДЦ при 400 °С не позволяет добиться полного разложения NH_4ZrF_5 даже при увеличении времени выдержки. Экспериментальным путем было установлено, что оптимальная температура прокаливания фторированного ПДЦ составляет 600 °С.

Количество фторида циркония в составе прокаленных продуктов фторирования природного циркона и ПДЦ растет при увеличении мольного отношения ГДФА/циркон в составе исходной смеси (рисунок 4.9). Количество образующегося фторида циркония находится в прямой зависимости от количества

исходных фтороцирконатных комплексов в продуктах фторирования. В ПДЦ зерна ZrO_2 активно вовлекаются в процесс фторирования при мольном отношении ГДФА/ПДЦ более 1,5 моль/моль, что обуславливает рост количества фазы ZrF_4 по закону, близкому к экспоненциальному. Структурный ZrO_2 в составе природного циркона вовлекается в процесс фторирования пропорционально мольному отношению ГДФА/циркон, что обуславливает практически линейный рост количества фазы ZrF_4 .

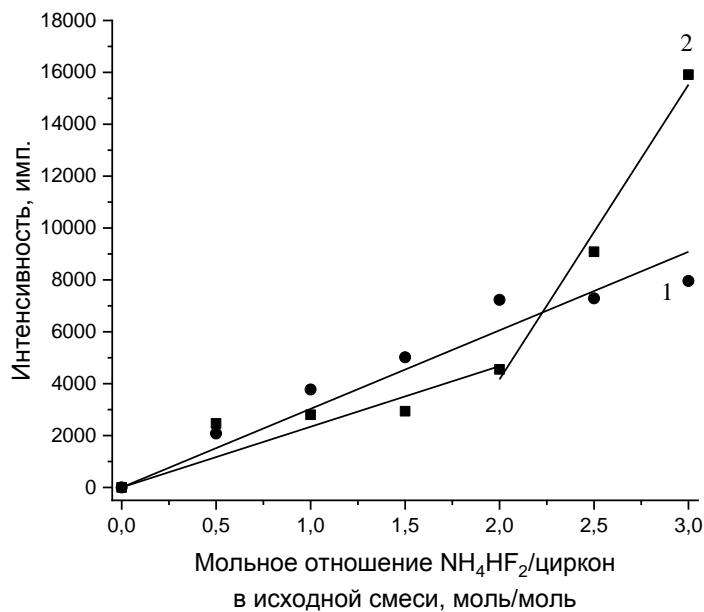


Рисунок 4.9 – Зависимость интенсивности рентгеновских рефлексов фторида циркония ($d = 3,8750 \text{ \AA}$) от мольного отношения NH_4HF_2 /циркон в исходной смеси: 1 – природный циркон; 2 – плазмодиссоциированный циркон

Селективность процесса фторирования ПДЦ с использованием ГДФА относительно реакции образования КГФА значительно выше, чем при фторировании природного циркона (рисунок 4.10). Это подтверждает ранее полученные данные о том, что природный циркон с трудом подвергается фторированию в силу своей высокой химической инертности.

Зависимости имеют линейный характер, однако график зависимости интенсивности пиков Si/Zr для продуктов фторирования ПДЦ от степени

фторирования имеет точку перегиба при мольном отношении ГДФА/ПДЦ, равном 2 моль/моль, по достижению которой угол наклона прямой становится меньше. Это может свидетельствовать о том, что при высоких степенях фторирования (мольное отношение ГДФА/ПДЦ более 2 моль/моль) в процесс фторирования более активно вовлекается ZrO_2 с образованием большего количества фтороцирконатных комплексов, что хорошо согласуется с ранее полученными данными.

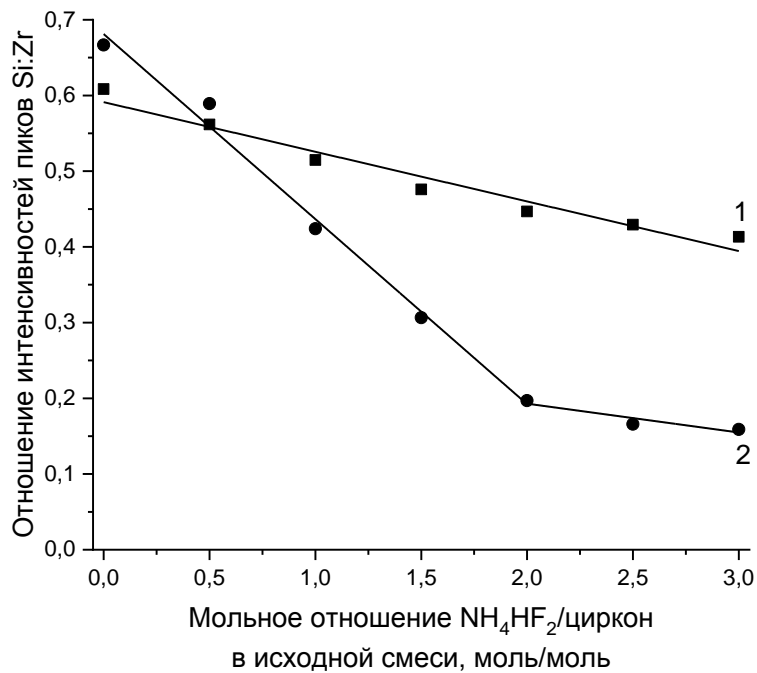


Рисунок 4.10 – Зависимость отношения интенсивности пиков $SiK\alpha_{1,2}$ (1,739 кэВ) и $ZrL\alpha_{1,2}$ (2,060 кэВ) по результатам рентгеноспектрального флуоресцентного анализа от мольного отношения NH_4HF_2 /циркон в прокаленных продуктах фторирования циркона:

1 – природный циркон, прокаливание при 400 °С;

2 – плазмодиссоциированный циркон, прокаливание при 600 °С

Протекание процесса фторирования ПДЦ зависит от мольного отношения ГДФА/ПДЦ в исходной смеси (рисунок 4.11). При невысокой степени фторирования (ГДФА/ПДЦ менее 1,5 моль/моль) ГДФА взаимодействует преимущественно с прослойками аморфного кремнезема, проникая в пространство между зерен ZrO_2 с образованием $(NH_4)_2SiF_6$ и небольшого количества $(NH_4)_3ZrF_7$.

Термообработка фторированного ПДЦ приводит к сублимации КГФА из межзеренного пространства, в результате чего происходит значительная деструкция поверхности зерен. При мольном отношении ГДФА/ПДЦ более 1,5 моль/моль в процесс фторирования включается ZrO_2 , в результате чего фронт реакции продвигается вглубь частицы более равномерно. В результате последующей термообработки поверхность частицы разрушается с образованием тонкодисперсных частиц размером менее 1 мкм.

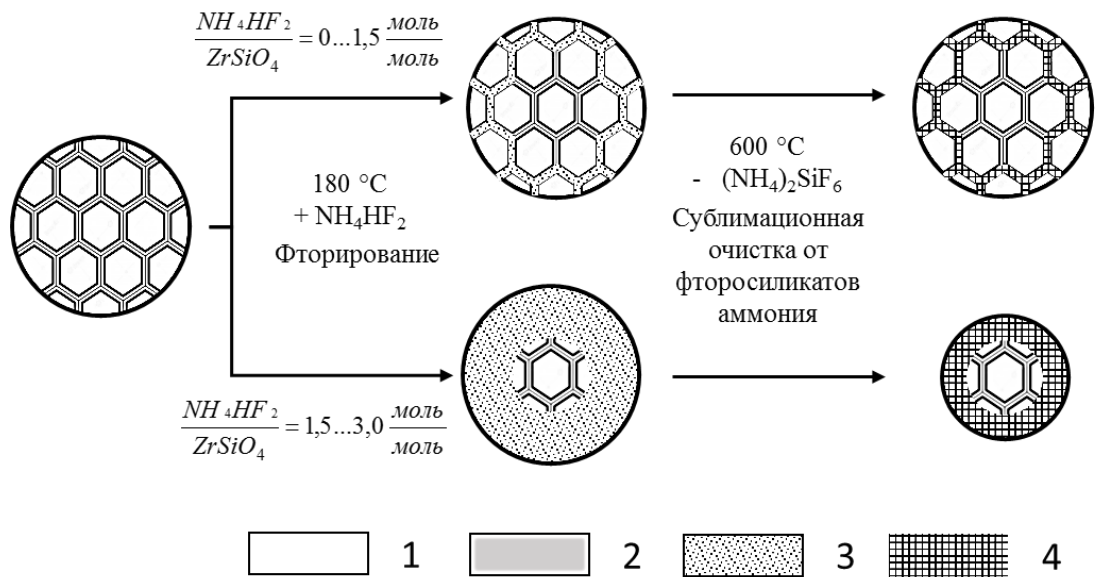


Рисунок 4.11 – Схема протекания процесса фторирования при фтораммонийной обработке плазмодиссоциированного циркона с использованием гидродифторида аммония:

- 1 – кристаллические зерна ZrO_2 ; 2 – прослойки аморфного SiO_2 ;
 3 – продукты фторирования; 4 – фторид циркония

Природный циркон подвергается фторированию только при полном плавлении ГДФА, процесс при этом протекает в основном во внутризеренных трещинах и микропорах, о чем свидетельствуют результаты электронной микроскопии (рисунок 4.12). Поверхность зерен циркона практически не подвергается разрушающему действию фторирующего агента, при этом в результате фторирования образуется большое количество тонкодисперсных

частиц, наличие которых свидетельствует о разрушении исходных зерен минерала. Химическая инертность циркона обуславливает образование в процессе фторирования прочных агломератов, в которых частицы циркона соединены друг с другом прослойками из кристаллических продуктов фторирования. Последующая термообработка при 400 °С, в результате которой происходит сублимация ГФСА, также не приводит к значительному разрушению поверхностных слоев зерен.

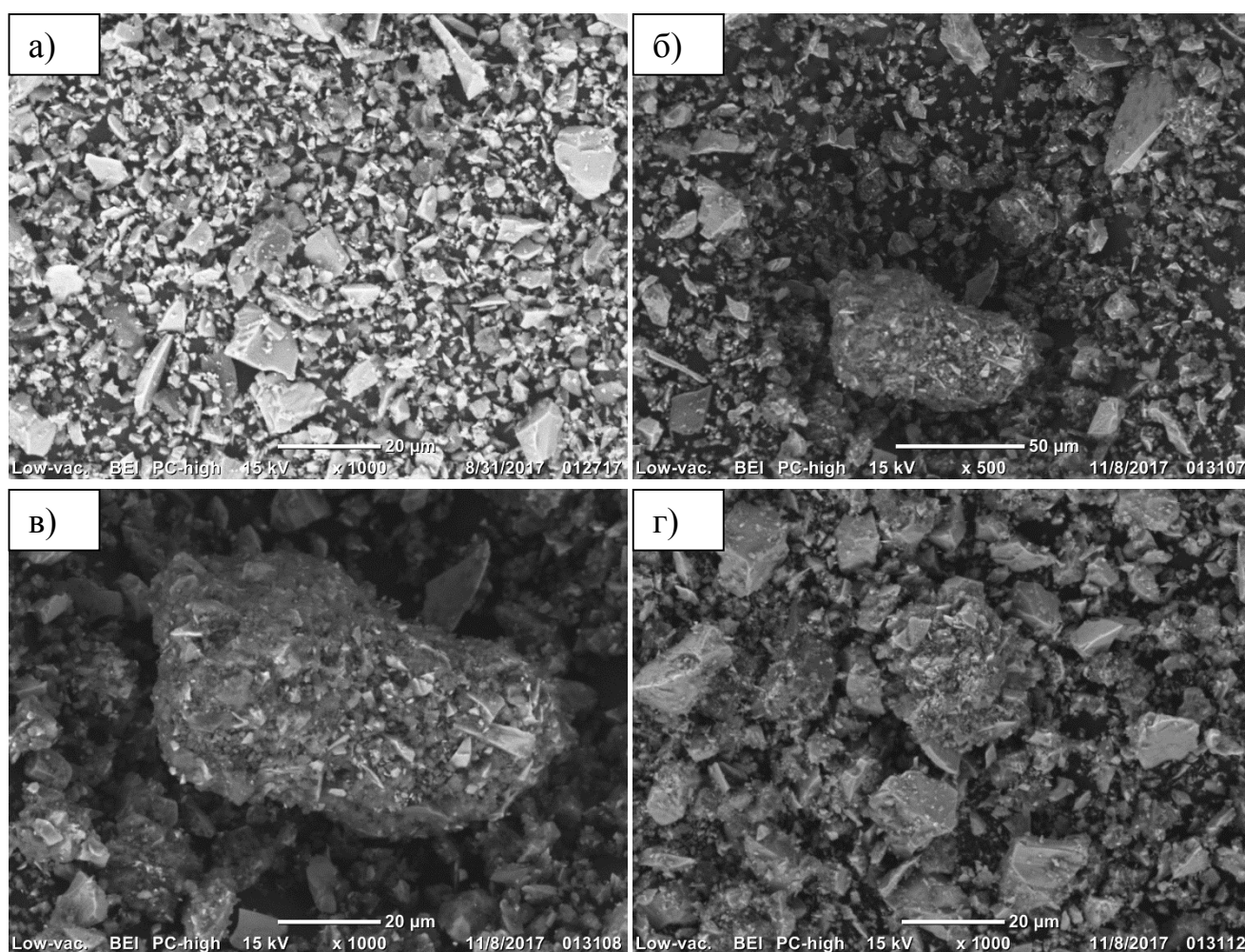


Рисунок 4.12 – Микрофотографии порошков: а) исходный природный циркон; б) и в) продукты фторирования природного циркона гидродифторидом аммония; г) продукт фторирования природного циркона после прокаливания при 400 °С

Характер протекания процесса фторирования природного циркона не зависит от мольного отношения ГДФА/циркон в исходной смеси (рисунок 4.13). Расплав ГДФА взаимодействует с цирконом преимущественно за счет проникновения фторирующего агента в микротрещины и поры зерен с образованием $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$. Термообработка продуктов фторирования при $400\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к сублимации ГФСА и разложения фтороцирконатных комплексов, что обеспечивает разрушение зерен минерала и образование тонкодисперсных частиц, представляющих собой смесь непрореагировавшего силиката циркония с фторидом циркония.



Рисунок 4.13 – Схема протекания процесса фторирования при фтораммонийной обработке природного циркона с использованием гидродифторида аммония:

1 – исходный циркон; 2 – продукты фторирования; 3 – тонкодисперсные частицы, смесь силиката циркония и фторида циркония

Особенностью термообработанных продуктов фторирования ПДЦ и природного циркона является наличие в их составе агломератов, представляющих собой частицы исходных минералов, прочно связанных друг с другом. Вероятно, это происходит вследствие образования и взаимного роста кристаллов ZrF_4 на поверхности зерен при прокаливании профторированных материалов. Это объясняет невысокий прирост удельной поверхности порошков на основе фторированного ПДЦ с 3,2 до $10,2\text{ м}^2/\text{г}$. Агломераты, входящие в состав прокаленных продуктов фторирования природного циркона, являются гораздо

более прочными, что делает необходимым применение высокоэнергетического оборудования (планетарные и вибромельницы) для получения технологичных дезагрегированных порошков с удельной поверхностью 5 – 6 м²/г.

Полученные в результате фторирования и последующего прокаливания материалы на основе плазмодиссоциированного и природного циркона представляют собой дисперсные порошки, обедненные SiO₂ относительно исходных материалов [112]. Порошки состоят из тонкодисперсных частиц размером 1 – 2 мкм, представляющих собой разрушенные зерна исходных минералов, а также частицы размером менее 1 мкм, которые представляют собой в основном фторид циркония. С точки зрения химической технологии керамики данные материалы можно рассматривать как прекурсоры, на основе которых возможно получение керамических материалов в системе ZrO₂ – SiO₂. Дальнейшие исследования проводились с продуктами фтораммонийной обработки ПДЦ и природного циркона.

4.2 Процессы фазообразования при обжиге продуктов фторирования плазмодиссоциированного и природного циркона

При обжиге прекурсоров, полученных на основе фторирования и последующего прокаливания циркона, возможно протекание различных физико-химических процессов. Результаты термического анализа прекурсора на основе фторированного природного циркона представлены на рисунке 3.14. В области низких температур (100 – 600 °С) наблюдаются потери массы (6,0 – 6,5 %) с неявно выраженным ступенчатым характером на кривой ТГ. Отсутствие хорошо разрешимых пиков, соответствующих тепловым эффектам протекающих при этом процессов, на кривой ДСК вероятнее всего обусловлено непрерывным характером протекания процессов и малой величиной тепловых эффектов.

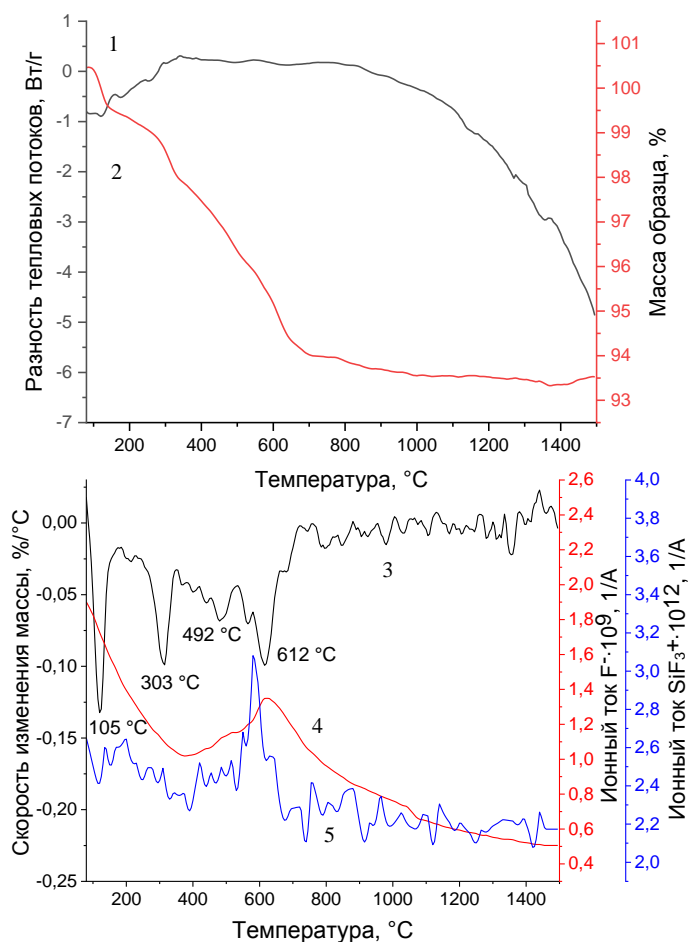


Рисунок 4.14 – Кривые термического анализа прекурсора на основе фторированного природного циркона ($\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{ZrSiO}_4 = 1,0$ моль/моль) при скорости нагрева $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин.}$: 1 – зависимость разности теплового потока от температуры (ДСК); 2 – зависимость массы образца от температуры (ТГ); 3 – зависимость скорости изменения массы образца от температуры (ДТГ); 4 – зависимость интенсивности тока ионов F^- от температуры; 5 – зависимость интенсивности тока ионов SiF_3^+ от температуры

Потери при прокаливании в интервале температур $80 - 110\text{ }^\circ\text{C}$ обусловлены испарением адсорбированной влаги с поверхности частиц порошка. Присутствующий в составе прекурсора ZrF_4 способен взаимодействовать с влагой воздуха с образованием кристаллогидрата $\text{ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Тригидрат фторида циркония при температуре $250 - 350\text{ }^\circ\text{C}$ теряет кристаллизационную воду с образованием фторида циркония [113], что обуславливает потерю массы при $300 - 310\text{ }^\circ\text{C}$ (пик на кривой ДТГ). Безводный ZrF_4 окисляется кислородом воздуха с образованием

сначала оксифторида циркония (реакция 4.3), который затем окисляется до оксида циркония (реакция 4.4) [8, 111, 113].



Это объясняет наличие ступенчатых потерь массы при температуре 450 – 650 °С, а также подтверждается результатами масс-спектрометрии по ионам с отношением массы к заряду, равным 19, что соответствует иону F⁻.

Также методом масс-спектрометрии было установлено, что в диапазоне температур 500 – 700 °С потери массы в материале обусловлены образованием при обжиге небольшого количества SiF₄ (наиболее интенсивный сигнал на масс-спектре данного соединения характерен для иона SiF₃⁺ с m/z = 85 [91]) наряду с F₂. Образование SiF₄ в результате взаимодействия ZrF₄ или газообразного F₂ с ZrSiO₄ является маловероятным вследствие высокой химической инертности циркона. Наиболее вероятной причиной образования SiF₄ является наличие в составе прекурсора небольшого количества (NH₄)₂SiF₆, сублимационное удаление которого из материала было затруднено вследствие образования плотных агломератов на стадии фторирования.

При дальнейшем увеличении температуры до 1000 – 1500 °С изменение массы образца не происходит. Значительное отклонение кривой ДСК от горизонтального положения при этом обусловлено разницей в теплоемкости между эталонным (корунд) и исследуемым образцом. Отсутствие эндотермического рефлекса при 1100 – 1300 °С, соответствующего полиморфному превращению моноклинного ZrO₂ в тетрагональную модификацию может быть обусловлено относительно небольшим его количеством.

Образование ZrO₂ в составе материалов на основе фторированного природного циркона происходит при температуре до 800 °С, что приводит к образованию материалов бадделеитоцирконового состава. Соотношение фаз ZrO₂ и ZrSiO₄ в материале остается постоянным до 1400 °С (рисунок 4.15).

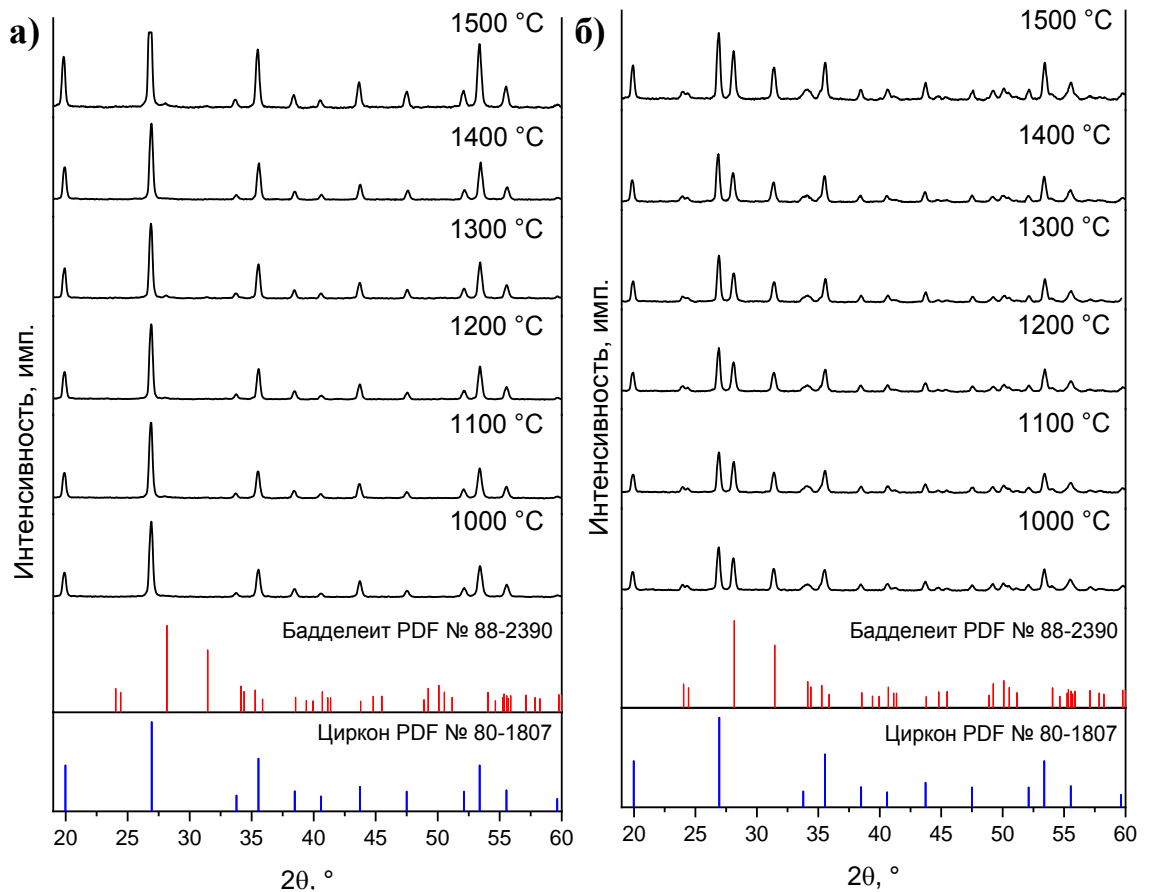
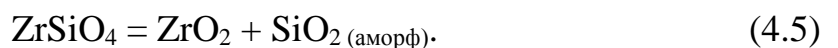


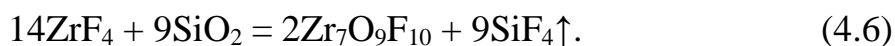
Рисунок 4.15 – Рентгеновские дифрактограммы материалов, полученных из прекурсоров на основе фторированного природного циркона при температуре обжига 1000 – 1500 °С и штрих-дифрактограммы эталонных ZrO_2 и $ZrSiO_4$: а – исходный циркон; б – $NH_4HF_2:ZrSiO_4 = 3$ моль/моль

В керамике на основе природного циркона основной фазой является силикат циркония, в составе керамики на основе фторированного циркона присутствуют силикат циркония и диоксид циркония. Процесс термической диссоциации циркона начинается при температуре 1500 °С, что выражается в появлении малоинтенсивных рефлексов, соответствующих ZrO_2 , на дифрактограммах материала на основе исходного природного циркона. Дальнейшее увеличение температуры обжига до 1600 °С приводит к незначительному увеличению степени диссоциации циркона (реакция 4.5) с образованием ZrO_2 и аморфного кремнезема.

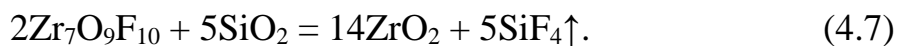


При температуре 1700 °С циркон диссоциирует полностью, что приводит к образованию материалов, состоящих из кристаллической фазы бадделеита и кварцевого стекла.

При обжиге прекурсоров на основе ПДЦ (рисунок 4.16) в температурном интервале 100 – 270 °С (серия эндотермических эффектов с максимумами при 114, 205 и 257 °С) происходит испарение свободной влаги из материала и удаление кристаллогидратной воды из $ZrF_4 \cdot 3H_2O$, что сопровождается незначительными потерями массы (1,5 – 2,0 °С). Увеличение температуры до 500 – 700 °С приводит к протеканию процесса взаимодействия аморфного SiO_2 с ZrF_4 . Согласно [114] взаимодействие кремнезема с фторидом циркония начинается при температуре 300 – 500 °С, при этом образуется оксифторид циркония $Zr_7O_9F_{10}$ и тетрафторид кремния SiF_4 (реакция 4.6).



Увеличение температуры до 550 – 750 °С приводит к взаимодействию между образовавшимся ранее оксифторидом циркония и кремнеземом с образованием газообразного SiF_4 (реакция 4.7).



Протекание этих процессов подтверждается данными масс-спектрометрии, согласно которым потери массы образца в интервале 400 – 700 °С сопровождаются образованием газообразного SiF_4 (основные аналитические сигналы ионов SiF_3^+ с $m/z = 85$ и F^- с $m/z = 19$). Экзотермический эффект с максимумом при 814 °С не сопровождается потерями массы. Наиболее вероятной причиной его появления может являться кристаллизация ZrO_2 , образующегося в результате взаимодействия ZrF_4 с SiO_2 . Увеличение температуры выше 1100 °С приводит к переходу моноклинной модификации ZrO_2 в тетрагональную, которая вступает во взаимодействие с аморфным SiO_2 в составе прекурсора с образованием $ZrSiO_4$. Отсутствие явно выраженной вершины большого по величине экзотермического эффекта в интервале температур 1100 – 1200 °С с максимумом при 1142 °С вероятнее всего является следствием наложения эндотермического эффекта

полиморфного превращения ZrO_2 и экзотермического эффекта, соответствующего реакции образования $ZrSiO_4$.

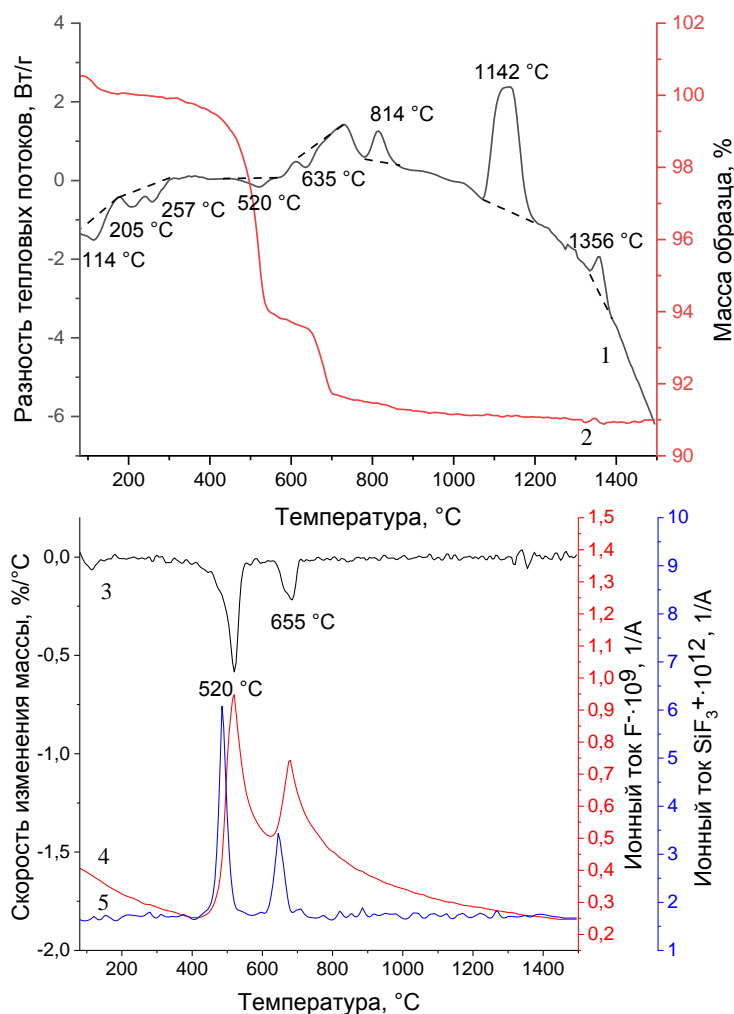


Рисунок 4.16 – Результаты термического анализа прекурсора на основе фторированного плазмодиссоциированного циркона ($NH_4HF_2/ZrSiO_4 = 1,0$ моль/моль) при скорости нагрева $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин.}$: 1 – зависимость разности теплового потока от температуры (ДСК); 2 – зависимость массы образца от температуры (ТГ); 3 – зависимость скорости изменения массы образца от температуры (ДТГ); 4 – зависимость интенсивности тока ионов F^- от температуры; 5 – зависимость интенсивности тока ионов SiF_3^+ от температуры

Небольшой по величине экзотермический эффект в интервале температур $1300 - 1400\text{ }^\circ\text{C}$ вероятно обусловлен взаимодействием между синтезированным

при обжиге цирконом и примесным оксидом алюминия (наличие в составе прекурсора 2 – 3 % Al_2O_3 обусловлено намолем мелющих тел в процессе измельчения ПДЦ) [115]. В результате такого взаимодействия (реакции 4.8) образуется оксид циркония и слабозакристаллизованный рентгеноаморфный муллит, количество которого по расчетам составляет 4 – 5 % мас.



Согласно [116, 117] наличие муллита в составе материалов способствует снижению температуры начала диссоциации циркона, что обуславливает снижение его количества при увеличении температуры до 1400 – 1500 °С.

Изменение фазового состава (отношения количества ZrSiO_4 к ZrO_2) в прекурсорах в процессе обжига оценивалось по отношению их рентгеновских рефлексов (рисунок 4.17). Полученные зависимости имеют четко выраженные максимумы при 1300 – 1400 °С, поскольку в данном температурном интервале реакция образования циркона из SiO_2 и ZrO_2 имеет наибольшую скорость. Дальнейшее увеличение температуры приводит к диссоциации циркона и снижению его рентгеновских рефлексов. При увеличении степени фторирования ПДЦ количество образующегося при обжиге циркона уменьшается, что обусловлено обескремниванием исходного материала при его фтораммонийной обработке. Для составов с мольным отношением ГДФА/ПДЦ в исходной шихте, равным 2,5 и 3,0 моль/моль, особенностью является образование бадделеитовых материалов во всем диапазоне исследуемых температур (1000 – 1500 °С) в результате полного взаимодействия остаточного SiO_2 в составе прекурсоров с ZrF_4 с образованием ZrO_2 и SiF_4 .

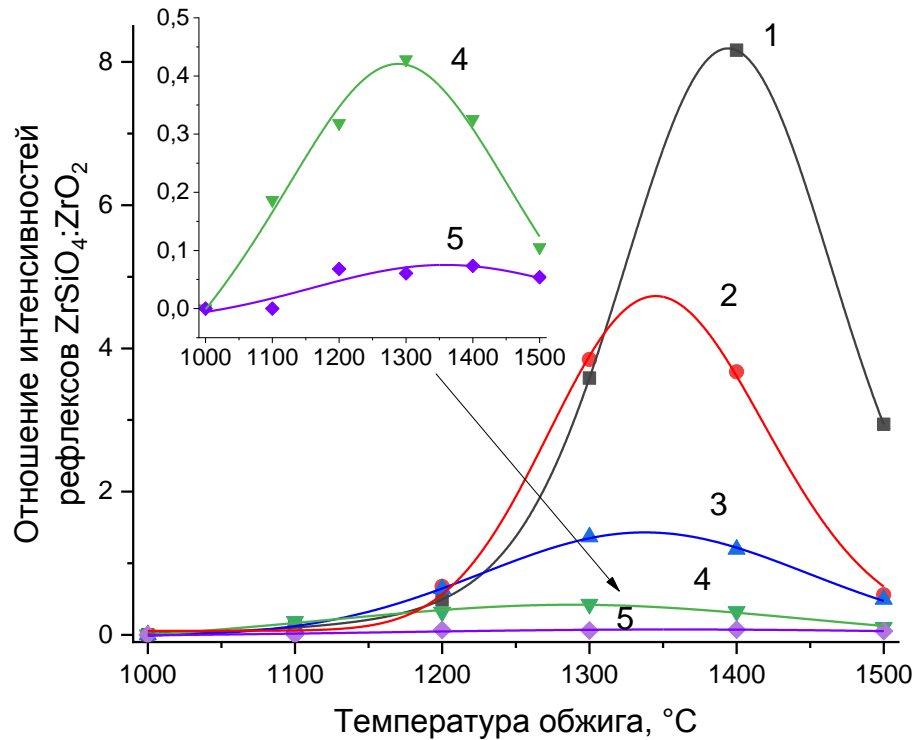


Рисунок 4.17 – Зависимость отношения интенсивностей рентгеновских рефлексов $ZrSiO_4$ ($d = 4,4345 \text{ \AA}$) к интенсивности рефлексов ZrO_2 ($d = 3,1656 \text{ \AA}$) от температуры обжига материалов на основе плазмодиссоциированного циркона (ПДЦ) при различных мольных отношениях NH_4HF_2 /ПДЦ в исходных смесях для фторирования:

1 – исходный ПДЦ; 2 – NH_4HF_2 /ПДЦ = 0,5 моль/моль;
 3 – NH_4HF_2 /ПДЦ = 1,0 моль/моль; 4 – NH_4HF_2 /ПДЦ = 1,5 моль/моль;
 5 – NH_4HF_2 /ПДЦ = 2,0 моль/моль

Для полученных зависимостей наблюдается смещение положения максимума выхода циркона в область более низких температур от 1400 до 1300 °C с увеличением степени фторирования прекурсора на основе ПДЦ. Это связано с увеличением активности компонентов прекурсора за счет увеличения дефектности порошка и увеличения его удельной поверхности.

Конечный фазовый состав материалов формируется при температуре 1500 – 1600 °C, дальнейшее увеличение температуры обжига материалов нецелесообразно, так как приводит к практически полной диссоциации циркона. Фазовый состав материалов в основном представлен ZrO_2 и $ZrSiO_4$.

Количественный состав материалов исследовался методом рентгенофазового анализа по методу внутреннего стандарта [74]. В качестве аналитических рефлексов циркона и бадделеита были выбраны соответственно рефлексы с межплоскостными расстояниями, равными 3,3108 и 3,1656 Å. Результаты анализа представлены на рисунке 4.18.

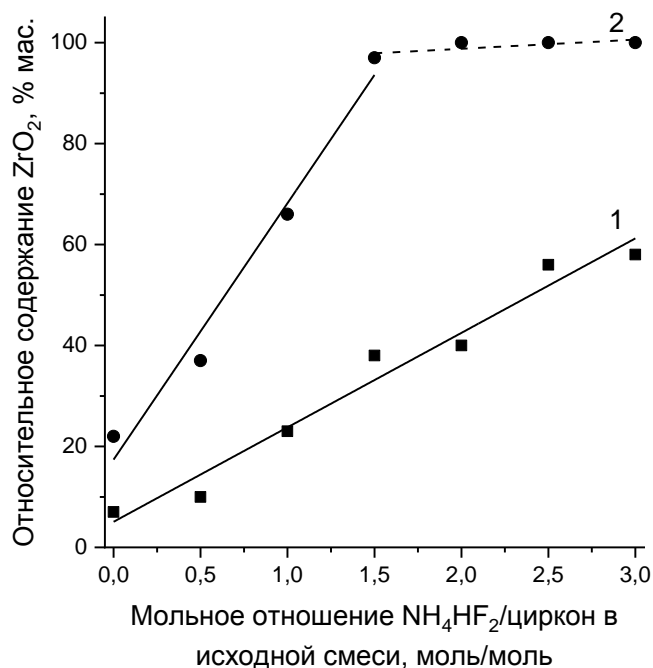


Рисунок 4.18 – Зависимость относительного массового содержания фазы бадделеита (ZrO_2) в продуктах обжига фторированного циркона от мольного отношения NH_4HF_2 /циркон в исходной смеси:

1 – природный циркон; 2 – плазмодиссоциированный циркон

Количество ZrO_2 образующегося при обжиге прекурсоров на основе природного циркона линейно возрастает с увеличением концентрации ГДФА в исходной смеси для фторирования в основном за счет окисления ZrF_4 , количество которого в прекурсорке увеличивается с ростом мольного отношения ГДФА/циркон. В материалах на основе ПДЦ образуется большее количество ZrO_2 в связи с протеканием реакции взаимодействия ZrF_4 с остаточным аморфным кремнеземом в составе прекурсоров, что обеспечивает дополнительное обескремнивание ПДЦ в процессе обжига. Для материала на основе прекурсора с

мольным отношением ГДФА/ПДЦ, равным 1,5 моль/моль, содержание ZrO_2 составляет 97 %, при увеличении степени фторирования количество ZrO_2 достигает предельного значения в 100 %. Полученная зависимость содержания ZrO_2 в зависимости от степени фторирования ПДЦ хорошо согласуется с ранее описанными данными. При мольном отношении ГДФА/ПДЦ, более 1,0 моль/моль количество фторида циркония резко увеличивается, что объясняет появление точки перегиба на графике и резкое увеличение количества ZrO_2 в составе материалов.

Материалы, полученные путем обжига прекурсоров на основе фторированного природного циркона и ПДЦ, состоят из ZrO_2 в форме бадделеита и $ZrSiO_4$. Состав полученных материалов функционально зависит от мольного отношения $NH_4HF_2/ZrSiO_4$ в исходной смеси для фторирования, в связи с чем дальнейшие исследования проводились в направлении получения композиционных ZrO_2 - $ZrSiO_4$ керамических материалов.

4.3 Получение керамических материалов на основе продуктов фторирования природного и плазмодиссоциированного циркона

Для определения перспективных прекурсоров на основе фторированного природного циркона и ПДЦ проводились предварительные исследования по получению керамических материалов без введения добавок-стабилизаторов ZrO_2 . Полученные после фторирования и прокаливания порошки смешивались с 5 % водным раствором поливинилового спирта для получения пресс-порошков с относительным содержанием связки 8 – 10 % мас. Из полученных порошков методом холодного одноосного прессования формовались образцы в виде дисков диаметром 20 мм и высотой 2 мм. Образцы подвергались обжигу в электропечи с хромит-лантановыми нагревателями со скоростью нагрева 80 °С/час и выдержкой при максимальной температуре в течение 4 часов.

Керамика на основе природного циркона не спекается до нулевого водопоглощения даже при температуре 1600 °С (таблица 4.5). С увеличением степени фторирования кажущаяся плотность снижается с 3,7 до 3,5 г/см³, что вероятнее всего обусловлено наличием в составе керамики нестабилизированного

ZrO₂, который при охлаждении материала претерпевает полиморфное превращение из тетрагональной модификации в моноклинную, что сопровождается увеличением объема, и, соответственно, увеличением пористости керамики.

Таблица 4.5 – Удельная поверхность и потери при прокаливании прекурсоров и свойства керамики на основе фторированного природного цирконя при температуре обжига 1600 °С

Мольное отношение NH ₄ HF ₂ /ZrSiO ₄ в исходной смеси, моль/моль	Шифр керамики	Удельная поверхность порошка прекурсора, м ² /г	Потери при прокаливании прекурсора, %	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см ³
Исходный циркон	ZS-0	3,6	0,3	4,8	3,68
0,5	ZS-1	3,6	3,8	5,5	3,63
1,0	ZS-2	3,5	6,5	7,6	3,45
1,5	ZS-3	3,7	10,4	7,3	3,48
2,0	ZS-4	4,8	15,2	2,7	4,03
2,5	ZS-5	4,9	19,4	6,1	3,63
3,0	ZS-6	5,2	22,8	7,8	3,49

Повышенная относительно других составов плотность керамики на основе прекурсора ZS-4 и относительно низкая ее пористость может быть связана с тем, что при мольном отношении ГДФА/циркон, равном двум, достигается достаточная активность порошка, при которой спекание происходит наиболее эффективно (о чем свидетельствует более высокая удельная поверхность прекурсора).

Высокие потери при прокаливании прекурсоров составов ZS-5 и ZS-6 приводят к увеличению пористости керамики, несмотря на более высокую удельную поверхность порошков по сравнению с другими прекурсорами.

Керамические материалы на основе ПДЦ при температуре обжига 1600 °С спекаются до водопоглощения, близкого к нулю (таблица 4.6). Материалы на основе прекурсоров PDZ-5 и PDZ-6 обладают низкой плотностью вследствие высоких значений потерь при прокаливании (25,2 и 29,8 % соответственно) при взаимодействии ZrF_4 с SiO_2 .

Таблица 4.6 – Удельная поверхность и потери при прокаливании прекурсоров и свойства керамики на основе фторированного плазмодиссоциированного циркона (ПДЦ) при температуре обжига 1600 °С

Мольное отношение $NH_4HF_2/ZrSiO_4$ в исходной смеси, моль/моль	Шифр керамики	Удельная поверхность порошка прекурсора, m^2/g	Потери при прокаливании прекурсора, %	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, g/cm^3
Исходный ПДЦ	PDZ-0	3,2	0,5	1,2	3,95
0,5	PDZ-1	3,4	4,8	1,4	3,91
1,0	PDZ-2	5,2	9,0	0,2	4,67
1,5	PDZ-3	7,4	13,5	0,0	4,69
2,0	PDZ-4	9,5	18,4	0,8	4,67
2,5	PDZ-5	9,8	25,2	7,3	3,79
3,0	PDZ-6	10,2	29,8	-	-

Наибольшая степень уплотнения и упрочнения керамики наблюдается для материалов на основе прекурсоров PDZ-2, PDZ-3, PDZ-4, что обусловлено их более высокой удельной поверхностью по сравнению с исходным ПДЦ. Потери при прокаливании данных прекурсоров составляют 10 – 16 %, образование SiF_4 в процессе обжига порошков не оказывает негативного влияния на их спекание.

Низкая плотность материалов на основе исходного ПДЦ и состава PDZ-1, вероятно, обусловлена наличием в составе исходных порошков большего количества аморфного SiO_2 , который в процессе обжига в диапазоне температур

1100 – 1200 °С кристаллизуется в виде кристобалита до начала реакции образования $ZrSiO_4$ (рисунок 4.18). Это замедляет твердофазное взаимодействие между ZrO_2 и SiO_2 [46, 47, 118] наряду с невысокой удельной поверхностью исходных порошков, что согласуется с ранее полученными результатами о снижении температуры максимального выхода силиката циркония с увеличением степени фторирования прекурсоров на основе ПДЦ.

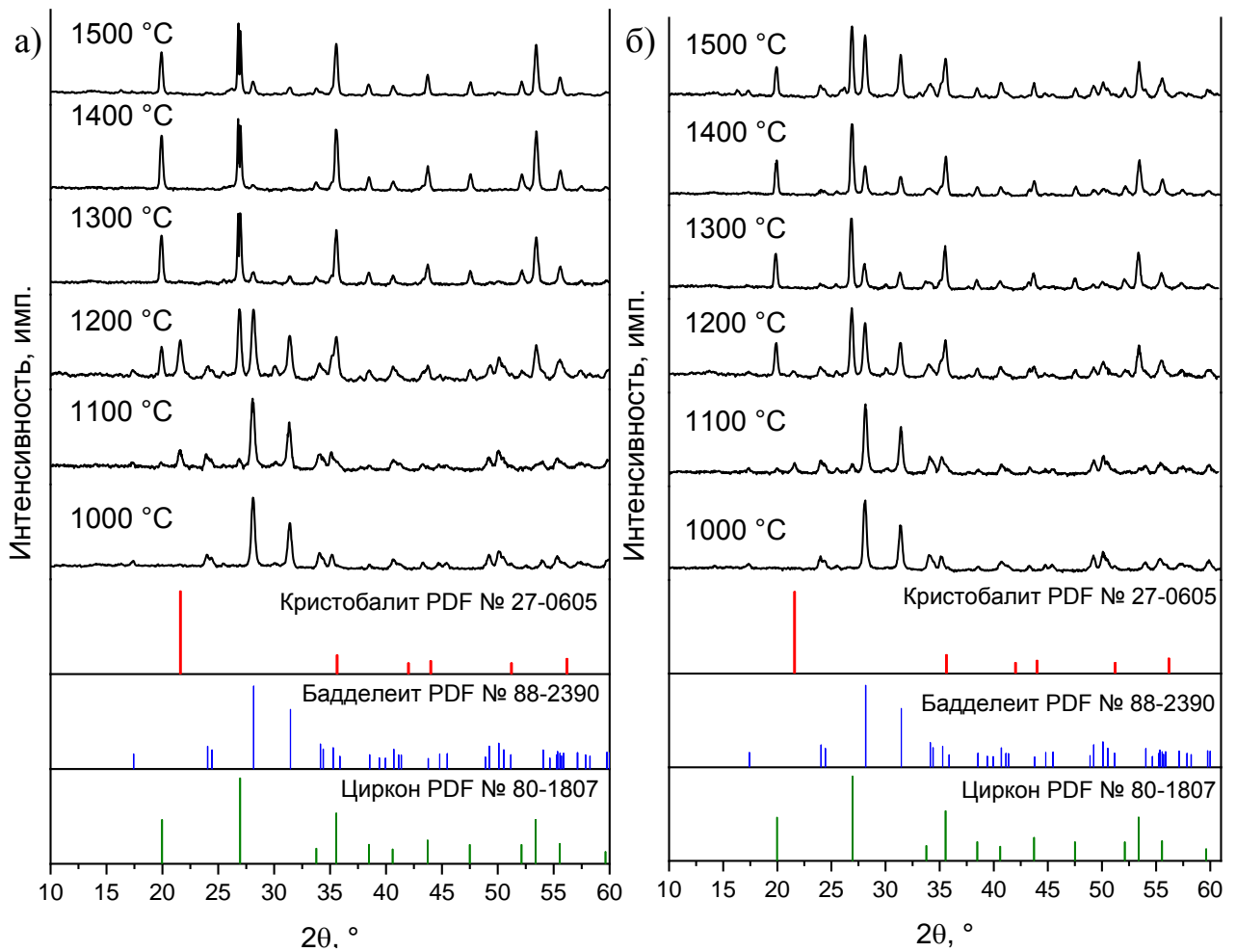


Рисунок 4.18 – Рентгеновские дифрактограммы керамических материалов на основе плазмодиссоциированного циркона при различных температурах обжига и штрих-дифрактограммы эталонов: а) керамика на основе исходного плазмодиссоциированного циркона; б) керамика на основе прекурсора с мольным отношением $NH_4HF_2/ZrSiO_4 = 2$ моль/моль

В отличие от исходного ПДЦ прекурсоры с мольным отношением ГДФА/ПДЦ от 1,0 до 3,0 моль/моль не образуют кристобалит при обжиге, основные реакции фазообразования в них проходят с более высокой скоростью.

Согласно современным представлениям [119] о процессах, протекающих в дисперсных материалах при их обжиге, процесс спекания порошков наиболее активно протекает после завершения основных твердофазных реакций между компонентами. Вследствие этого снижение скорости образования $ZrSiO_4$ в порошках приводит к меньшей активности ПДЦ и прекурсора состава PDZ-1 в процессе спекания.

Наиболее перспективными материалами для получения керамических материалов на основе природного циркона и ПДЦ являются прекурсоры с мольным отношением ГДФА/циркон, равным 1 – 2 моль/моль. Данные дисперсные прекурсоры характеризуются более высокой активностью в процессе спекания по сравнению с нефторированными материалами, а также умеренными потерями при прокаливании (10 – 16 %), которые не приводят к значительному снижению плотности керамики в процессе обжига.

Для керамики на основе природного циркона в качестве спекающей добавки был выбран CaO, поскольку наиболее вероятной областью ее применения являются огнеупорные термостойкие изделия (огнеупоры и материалы для дугогасительных камер). CaO является добавкой-стабилизатором в технологии циркониевой керамики, образуя с ZrO_2 твердые растворы и препятствуя его полиморфному превращению при охлаждении [5]. В цирконосиликатных системах спекающее действие небольших добавок CaO (до 10 % мас.) основано на взаимодействии CaO с $ZrSiO_4$ с образованием цирконатов или цирконосиликатов кальция, которые образуют друг с другом и с $ZrSiO_4$ и ZrO_2 легкоплавкие эвтектики [120]. Образующийся при этом расплав способствует интенсификации спекания керамики. В системе CaO-SiO₂-ZrO₂ температура плавления наиболее легкоплавкой эвтектики составляет 1430 °С [98]. Количество вводимой добавки CaO было рассчитано таким образом, чтобы при обжиге материалов обеспечить их твердофазное спекание с участием жидкой фазы (смешанное спекание) за счет

образования 12 % мас. расплава эвтектического состава (27,8 % CaO, 58,2 % SiO₂, 14,0 % ZrO₂), что соответствует 3,5 % мас. CaO.

Свойства керамики на основе фторированного природного циркона с добавкой CaO представлены в таблице 4.7. Введение добавки позволяет получать плотноспеченную керамику с водопоглощением, близким к нулю, при температуре 1550 °С. Введение добавки способствует увеличению прочности материалов в 1,2 – 1,5 раз с 250 – 310 до 280 – 450 МПа в основном за счет снижения их пористости. Кажущаяся плотность материалов увеличивается с 3,5 – 4,0 до 3,9 – 4,1 г/см³, что соответствует относительной плотности керамики 85 – 90 %.

Таблица 4.7 – Свойства керамики на основе фторированного природного циркона с добавкой 3,5 % мас. CaO и без нее

Шифр керамики	Мольное отношение NH ₄ HF ₂ /ZrSiO ₄ в исходной смеси, моль/моль	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа
Без добавок, температура обжига 1600 °С				
ZS-0	0,0	4,8	3,68	246
ZS-2	1,0	7,6	3,45	278
ZS-3	1,5	7,3	3,48	286
ZS-4	2,0	2,7	4,03	310
Добавка CaO, температура обжига 1550 °С				
ZS-0Ca	0,0	0,3	3,94	281
ZS-2Ca	1,0	0,3	4,07	439
ZS-3Ca	1,5	0,2	4,11	424
ZS-4Ca	2,0	0,2	4,05	450

В исследуемых материалах CaO не оказывает стабилизирующего действия на оксид циркония (рисунок Б.1 в приложении Б), поскольку образование расплава является более термодинамически предпочтительным процессом по сравнению с образованием твердого раствора. Керамика на основе прекурсоров имеет

прочность в 1,5 – 1,6 раз выше по сравнению с керамикой на основе нефторированного циркона, что, вероятно, связано с упрочняющим эффектом ZrO_2 в составе ZrO_2 - $ZrSiO_4$ композитов [60]. При этом прочностные характеристики керамики в малой степени зависят от степени фторирования и сохраняются примерно на одном и том же уровне (420 – 450 МПа). Введение CaO способствует значительному изменению структуры керамики (рисунок 4.19). Керамика без CaO характеризуется мелкозернистой пористой структурой, образованной каркасом из спеченных друг с другом частиц (примерный размер зерен составляет около 1 – 2 мкм). Образование подобной структуры материала обусловлено низкой склонностью к спеканию силиката циркония, его частичной диссоциацией, а также образованием газообразных веществ при обжиге порошковых прекурсоров.

Керамика с добавкой CaO состоит из кристаллических зерен размером 5 – 10 мкм, равномерно распределенных в стеклофазе, и закрытых пор размером 15 – 20 мкм. Рост зерен кристаллических фаз обусловлен активным протеканием процесса рекристаллизации за счет ускорения диффузионных процессов в материалах за счет образования эвтектического расплава при 1430 – 1450 °С.

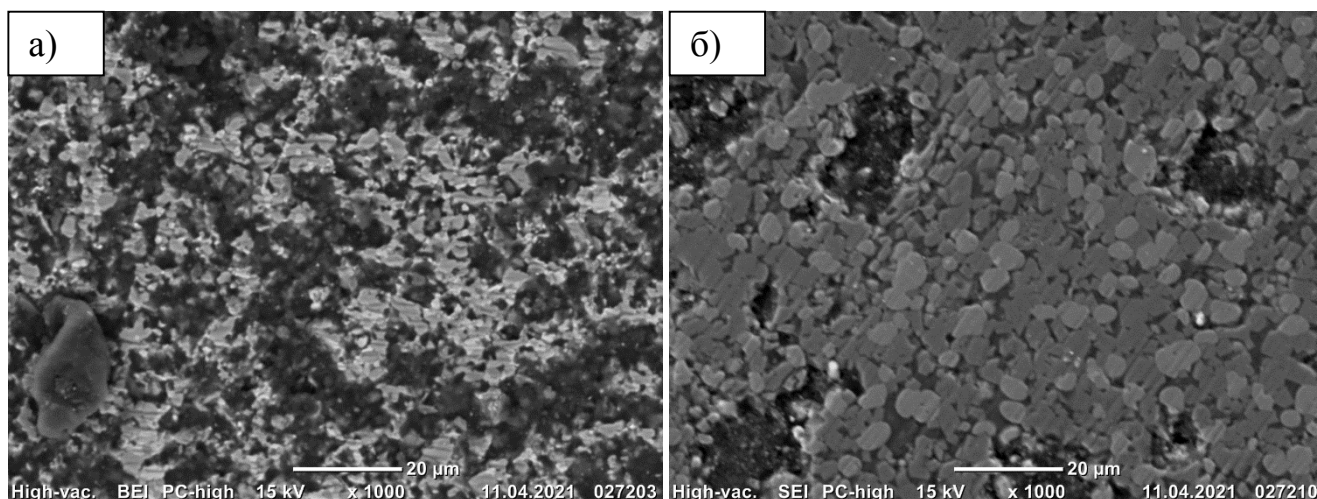


Рисунок 4.19 – Микроснимки шлифов керамики на основе фторированного циркона ($NH_4HF_2/ZrSiO_4 = 1,5$ моль/моль): а) без добавки CaO , температура обжига 1600 °С; б) с добавкой 3,5 % мас. CaO , температура обжига 1550 °С

На рисунке 4.20 представлены микроснимки аншлифов керамики, полученной на основе фторированного и исходного природного циркона с добавкой CaO. Наблюдаются значительные отличия между структурой бадделеитоцирконовой керамики на основе фторированного циркона и структурой керамики на основе исходного циркона, заключающиеся в увеличении размера зерен ZrO_2 и $ZrSiO_4$ с ростом степени фторирования циркона.

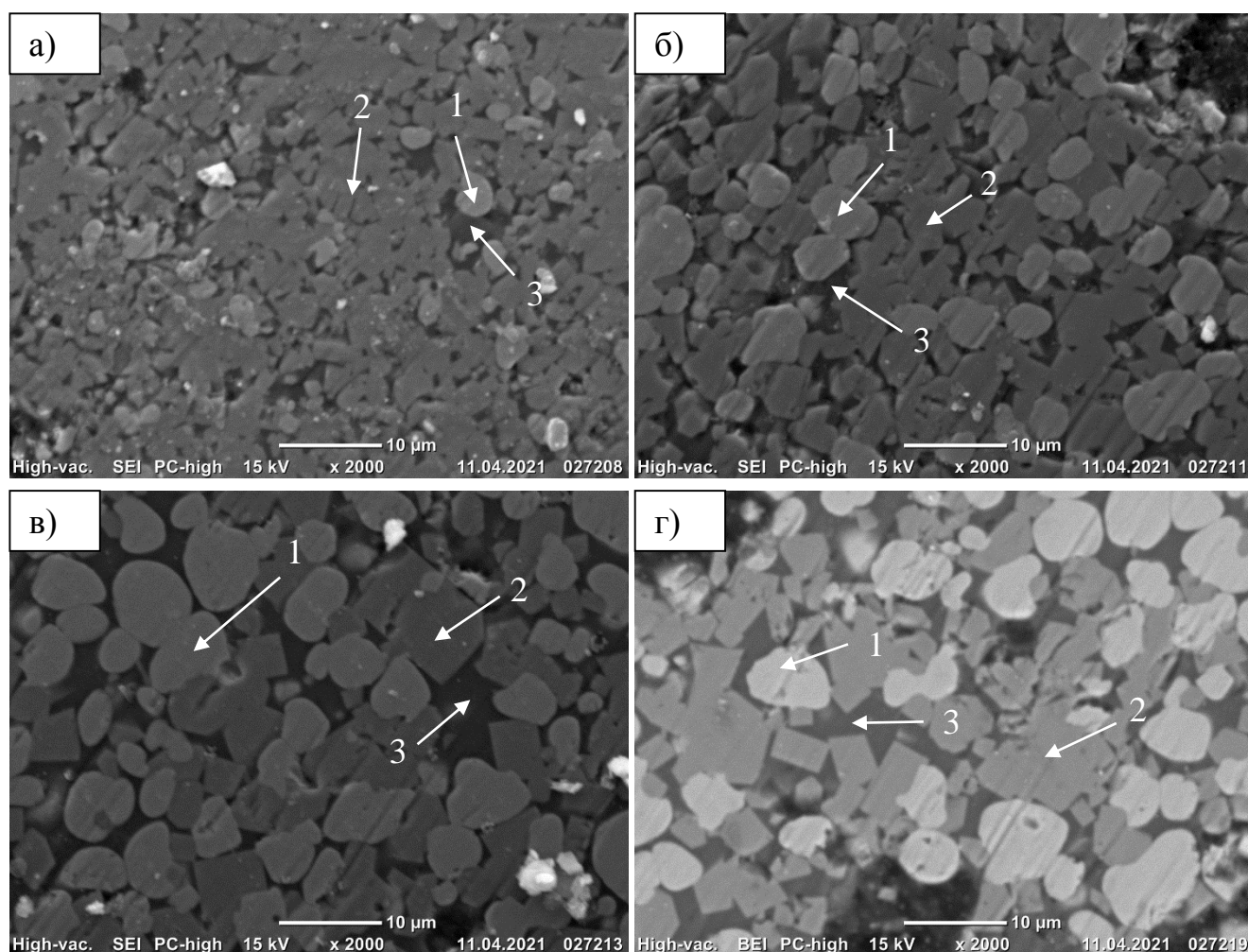


Рисунок 4.20 – Микроснимки аншлифов керамики на основе фторированного природного циркона с добавкой 3,5 % мас. CaO (температура обжига 1550 °C) из прекурсоров: а) исходный циркон; б) $NH_4HF_2/ZrSiO_4 = 1,0$ моль/моль; в) $NH_4HF_2/ZrSiO_4 = 1,5$ моль/моль; г) $NH_4HF_2/ZrSiO_4 = 2,0$ моль/моль

1 – оксид циркония; 2 – силикат циркония; 3 – стеклофаза

Данное явление обусловлено различием в химической активности исходного циркона и прекурсорами на его основе. Большая удельная поверхность порошков прекурсоров и дефектная структура составляющих их частиц обуславливает более высокую скорость образования расплава в присутствии добавки CaO по сравнению с исходным цирконом. В связи с этим в керамике на основе прекурсоров процессы фазообразования заканчиваются раньше, что обеспечивает более полное протекание процессов рекристаллизации.

Улучшение характеристик материалов на основе ПДЦ, содержащих большее количество свободного ZrO_2 по сравнению с природным цирконом, возможно за счет введения добавок, образующих при обжиге твердые растворы с ZrO_2 и стабилизирующих его кубическую ($c-ZrO_2$) или тетрагональную ($t-ZrO_2$) модификацию, препятствуя обратимому полиморфному превращению ZrO_2 в моноклинную модификацию ($m-ZrO_2$) при охлаждении изделий. Это обуславливает возможность применения Y_2O_3 в качестве стабилизатора ZrO_2 . Относительное содержание добавки оксида иттрия в смеси с прекурсором составляло 5 % мас., что согласно [5, 45] является достаточным для частичной стабилизации ZrO_2 .

Частичная стабилизация ZrO_2 в составе композитов $ZrO_2-ZrSiO_4$ и наличие в составе материалов фазы $m-ZrO_2$ в количестве 15 – 30 % мас. является более предпочтительным по сравнению с полной стабилизацией ZrO_2 [5, 60]. Небольшое количество $m-ZrO_2$ в значительной степени повышает термостойкость изделий, поскольку среди всех полиморфных модификаций бадделеит обладает наименьшим коэффициентом термического расширения ($7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Наличие в составе материала $t-ZrO_2$ увеличивает прочностные характеристики керамики, поскольку механические напряжения у вершины растущей микротрещины при приложении нагрузки к материалу способствуют полиморфному переходу $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$, который сопровождается локальным увеличением объема. Это затормаживает распространение микротрещин, и, соответственно, является причиной повышенной прочности керамики.

Введение добавки Y_2O_3 в керамику на основе ПДЦ позволяет снизить температуру спекания керамики до близкого к нулевому водопоглощению с 1600

до 1500 °С (таблица 4.8). Увеличение температуры обжига до 1550 °С приводит к пережогу образцов и резкому уменьшению их плотности с 4,7 до 4,3 г/см³. Значительное увеличение прочности с 520 до 740 МПа наблюдается только для состава PDZ-4Y, отличием которого от других прекурсоров является его фазовый состав. Керамика PDZ-4Y представляет собой практически чистый ZrO₂, обладающий большей прочностью по сравнению с ZrSiO₄, что обуславливает более высокие прочностные характеристики керамики.

Таблица 4.8 – Свойства керамики на основе фторированного плазмодиссоциированного циркона с добавкой 5 % мас. Y₂O₃ и без нее

Шифр керамики	Мольное отношение NH ₄ HF ₂ /ZrSiO ₄ в исходной смеси, моль/моль	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа
Без добавок, температура обжига 1600 °С				
PDZ-0	0,0	1,2	3,95	348
PDZ-2	1,0	0,2	4,67	440
PDZ-3	1,5	0,0	4,69	564
PDZ-4	2,0	0,8	4,67	518
Добавка Y ₂ O ₃ , температура обжига 1500 °С				
PDZ-0Y	0,0	0,2	3,97	293
PDZ-2Y	1,0	0,0	4,70	560
PDZ-3Y	1,5	0,1	4,71	540
PDZ-4Y	2,0	1,1	4,76	740

Введение добавки Y₂O₃ в состав керамики на основе фторированного ПДЦ способствует мелкой кристаллизации фаз ZrSiO₄ и ZrO₂, а также образованию кристаллов ZrO₂ более правильной формы (рисунок 4.21). Микроструктура состава PDZ-4 практически не претерпевает изменений при его допировании оксидом иттрия, поскольку данный материал является монофазным, состоящим из ZrO₂. Структура составов PDZ-0, PDZ-2 и PDZ-3, представляющих собой ZrO₂-ZrSiO₄

материалы в значительной степени меняется при введении добавки Y_2O_3 в состав керамики.

Керамика без добавки Y_2O_3 характеризуется большим количеством пор размером 2 – 10 мкм. Вследствие высокой температуры обжига ($1600\text{ }^\circ\text{C}$) происходит диссоциация части $ZrSiO_4$. Согласно [116] наиболее подверженными разложению являются более крупные зерна, что обуславливает наличие локальных участков размером 10 – 20 мкм, сложенных из мелкокристаллических зерен ZrO_2 , связанных друг с другом кварцевым стеклом.

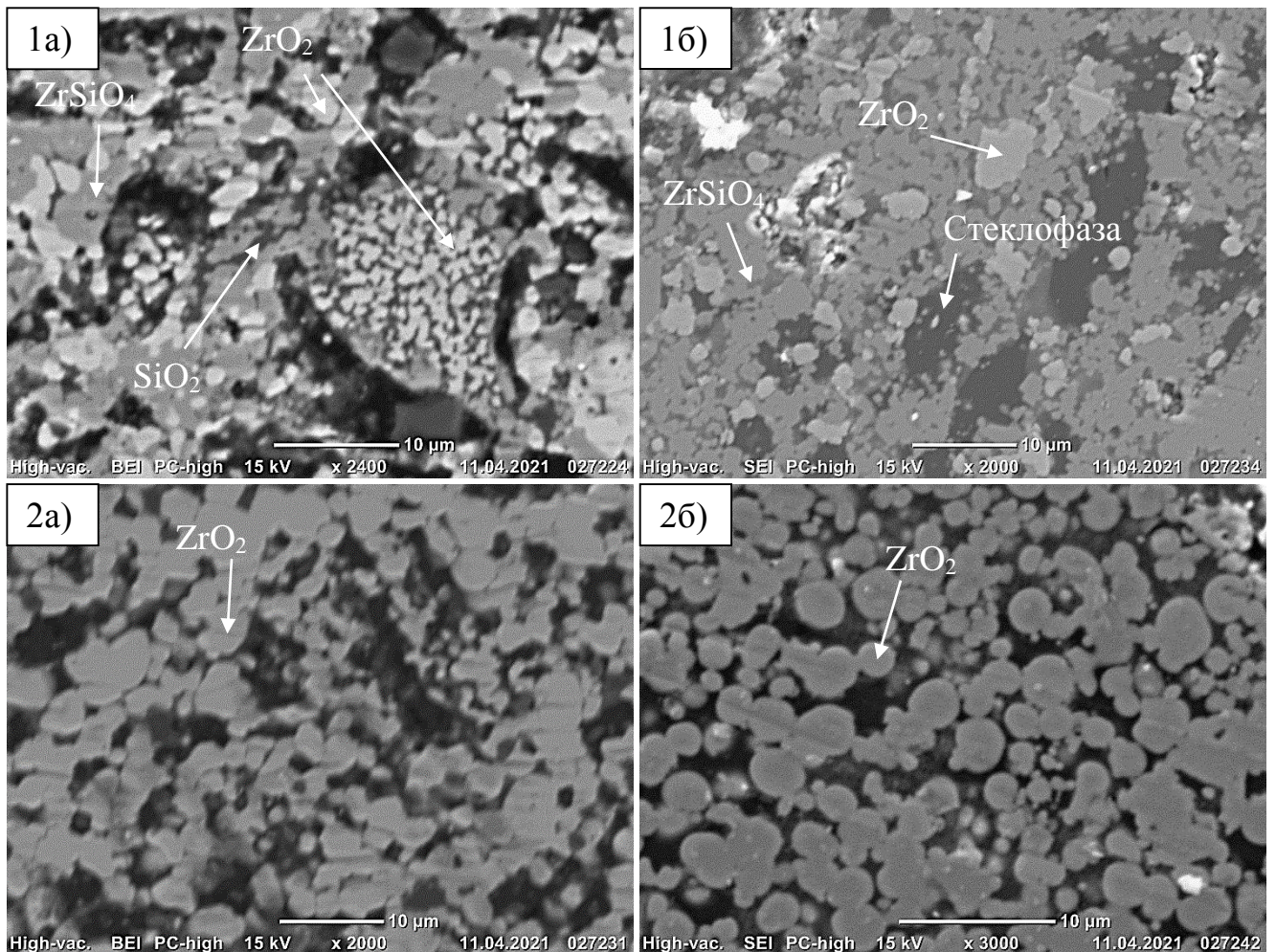


Рисунок 4.21 – Микрофотографии аншлифов керамики из исходного плазмодиссоциированного циркона (1) и фторированного плазмодиссоциированного циркона (2) на основе прекурсора с мольным отношением $NH_4HF_2/ZrSiO_4 = 2$ моль/моль: а) без добавок, $1600\text{ }^\circ\text{C}$; б) с добавкой 5 % Y_2O_3 , $1500\text{ }^\circ\text{C}$

Введение добавки Y_2O_3 способствует стабилизации $t-ZrO_2$ (рисунок Б.2 в приложении Б), а также образованию стеклофазы вследствие наличия в составе ПДЦ примесного Al_2O_3 . Согласно [98] в системе $Al_2O_3-Y_2O_3-SiO_2$ существует эвтектика с температурой плавления $1345\text{ }^\circ\text{C}$ ($41,4\%$ Y_2O_3 , $25,8\%$ Al_2O_3 , $32,8\%$ SiO_2). Появление эвтектического расплава при обжиге объясняет значительное снижение температуры спекания керамики с 1600 до $1500\text{ }^\circ\text{C}$, а также сохранение кажущейся плотности материалов на том же уровне при уменьшении их общей пористости.

4.4 Получение керамических пигментов на основе продуктов фторирования плазмодиссоциированного циркона

Прекурсоры на основе фторированного ПДЦ представляют интерес для использования в технологии цирконовых керамических пигментов $Fe_2O_3-ZrSiO_4$, $(Zr,V)SiO_4$ и $(Zr,Pr)SiO_4$. Наличие большого количества ZrO_2 в составе $ZrSiO_4$ пигментов снижает их цветовые характеристики, соответственно, составы смесей для фторирования ПДЦ выбирались с мольным отношением ГДФА/ПДЦ менее $0,5$ моль/моль (таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Компонентный состав смесей плазмодиссоциированного циркона с гидродифторидом аммония (ГДФА) для получения керамических пигментов

Шифр составов	Отношение ГДФА/ циркон, моль/моль	Массовое содержание, % мас.	
		Циркон	ГДФА
PDZ-0	0,00	100,0	0,0
PDZ-A	0,15	95,5	4,5
PDZ-B	0,30	91,5	8,5
PDZ-C	0,45	87,7	12,3

После фторирования и прокаливания ПДЦ полученные прекурсоры смешивались с минерализаторами и хромофорсодержащими соединениями, компонентные составы шихт приведены в таблице 4.9. Расчетное содержание оксидов V_2O_5 , Pr_2O_3 и Fe_2O_3 в составе пигментов составляло 5 % мас. Пигментные шихты обжигались в корундовых тиглях при температуре 700 – 1200 °С. Синтезированные пигменты измельчались и промывались в растворах HCl и NaOH для удаления непрореагировавших компонентов.

Таблица 4.9 – Компонентные составы шихт пигментов на основе фторированного плазмодиссоциированного циркона

Пигмент	Содержание в шихте, % мас.						
	NH_4VO_3	Pr_6O_{11}	$FeSO_4$	NaF	NaCl	$NaNO_3$	Прекурсор
Бирюзовый	6,3	-	-	4,9	-	-	88,7
Желтый	-	5,2	-	2,5	-	-	92,3
Розовый	-	-	15,5	-	1,8	1,8	80,9

При обжиге шихт для получения пигментов $(Zr,V)SiO_4$ синтез циркона полностью завершается при температуре 725 °С, поскольку V_2O_5 и NaF ускоряют реакцию образования $ZrSiO_4$ из оксидов за счет образования легкоплавкого расплава и SiF_4 при обжиге смеси, что в значительной степени интенсифицирует процессы массопереноса [31].

При замещении Zr^{4+} (0,98 Å) на V^{4+} (0,86 Å) в структуре твердого раствора на основе силиката циркония объем элементарной ячейки уменьшается вследствие разности ионных радиусов изоморфных ионов [121]. Зависимость объема элементарной ячейки твердого раствора $(Zr,V)SiO_4$ от степени фторирования хорошо коррелирует с цветовыми характеристиками пигментов (рисунок 4.22) и имеет минимальное значение для прекурсора состава PDZ-B, что свидетельствует о большей степени изоморфизма $Zr^{4+} \leftrightarrow V^{4+}$ среди исследуемых пигментов.

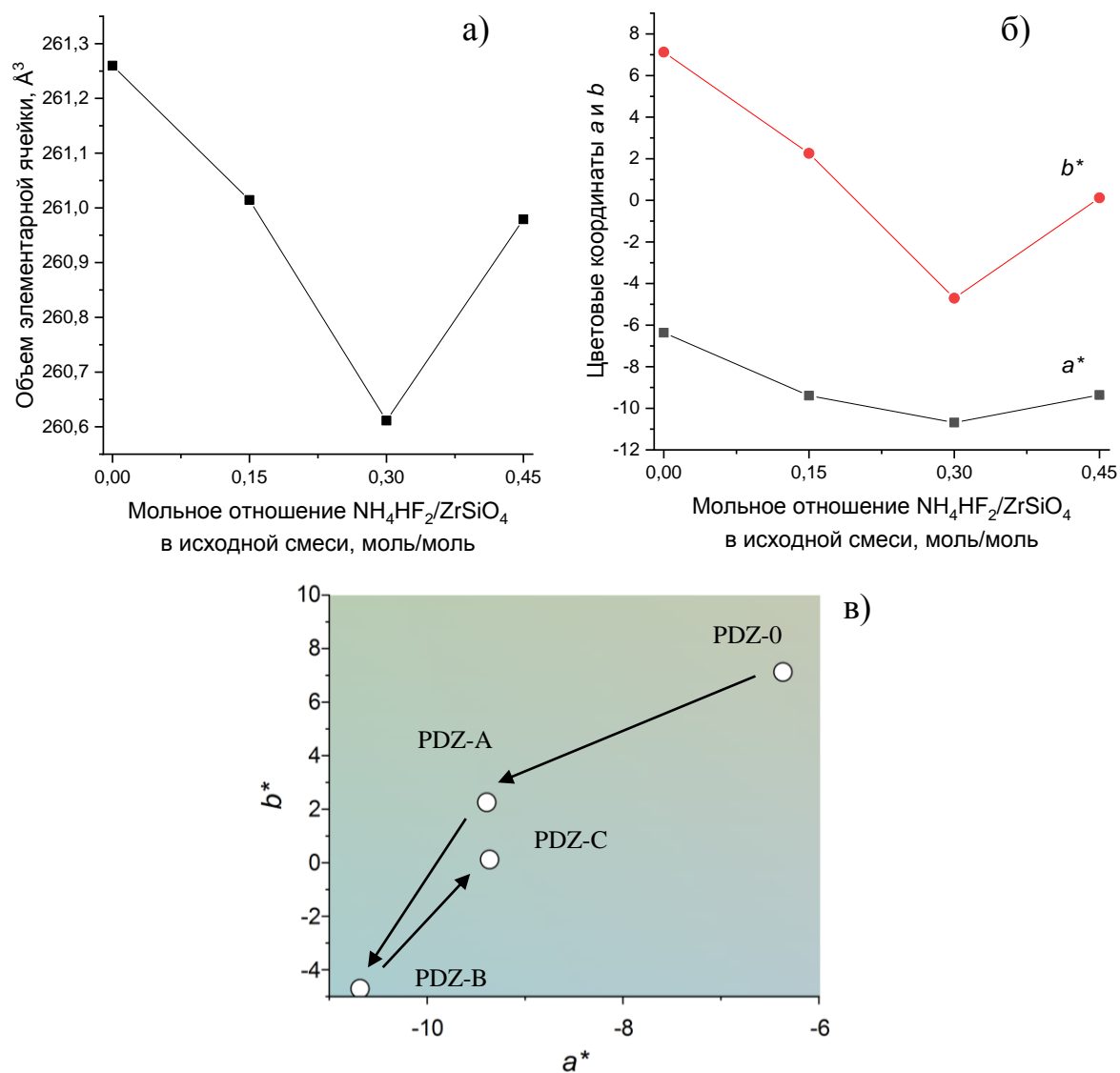


Рисунок 4.22 – Зависимость объема элементарной ячейки силиката циркония (а) и цветовых координат (б) синтезированных при 725 °С $(\text{Zr},\text{V})\text{SiO}_4$ пигментов на основе фторированного плазмодиссоциированного циркона от мольного отношения $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{ZrSiO}_4$ в исходной смеси; расположение цветов пигментов в цветовом пространстве Lab при значении $L = 80 \%$ (в)

Подобная зависимость, вероятно, обусловлена тем, что химическая активность прекурсоров при увеличении мольного отношения ГДФА/ПДЦ в исходных смесях возрастает, и для состава PDZ-B наблюдается максимальный выход твердого раствора на основе структуры циркона. Увеличение степени

фторирования приводит к образованию большего количества ZrF_4 в составе прекурсора PDZ-C, в результате чего более активно начинает протекать побочная реакция синтеза другого окрашенного соединения – $(Zr,V)O_2$, чему способствует также наличие NaF в составе шихт [122–124]. Твердый раствор на основе ZrO_2 имеет желтую окраску, его наличие в составе бирюзовых пигментов негативно сказывается на их колориметрических свойствах, смещая их окраску в сторону зеленого оттенка.

Увеличение температуры обжига пигментов до 800 – 850 °C приводит к снижению селективности реакции образованию $(Zr,V)SiO_4$ и образованию большего количества $(Zr,V)O_2$, что негативно сказывается на цветовых свойствах пигментов. Вследствие этого оптимальным прекурсором для синтеза пигментов был выбран состав PDZ-B, обеспечивающий синтез максимального количества твердого раствора на основе структуры циркона.

Увеличение содержания V_2O_5 в составе пигмента до 6 % мас. приводит к улучшению цветовых характеристик материала (рисунок 4.23). Дальнейшее увеличение количества оксида ванадия не приводит к значительному увеличению голубого оттенка пигментов, что обусловлено ограниченной растворимостью V^{4+} в $ZrSiO_4$. Вследствие этого увеличение концентрации V_2O_5 в составе пигментов выше 6 % не является целесообразным.

Полученные закономерности также характерны для цирконовых пигментов, содержащих Fe_2O_3 и Pr_2O_3 . Наиболее перспективным прекурсором для синтеза пигментов является состав PDZ-B. Он имеет высокую химическую активность в реакциях синтеза циркона в присутствии минерализаторов, а также не содержит большого количества избыточного ZrO_2 , что обуславливает большую степень замещения ионов Pr^{4+} и V^{4+} в структуре силиката циркония, а также эффективную капсуляцию фазы гематита Fe_2O_3 в составе Fe_2O_3 - $ZrSiO_4$ пигментов.

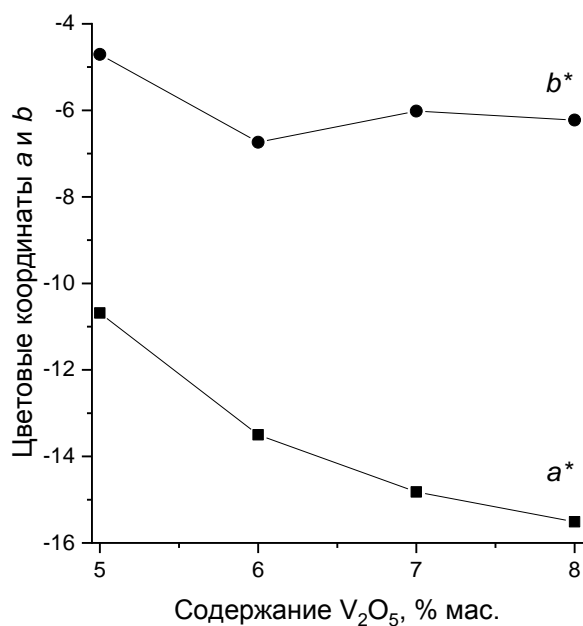


Рисунок 4.23 – Зависимость цветowych координат синтезированных при 725 °С $(Zr,V)SiO_4$ пигментов на основе фторированного плазмодиссоциированного циркона с мольным отношением $NH_4HF_2/ZrSiO_4$ в исходной смеси, равным 0,3 моль/моль, от массового содержания оксида ванадия в составе пигмента

4.5 Технологические особенности получения керамических материалов на основе продуктов фторирования природного и плазмодиссоциированного циркона

На основе фторированного природного циркона могут быть получены термостойкие огнеупорные изделия повышенной прочности – огнеупоры сложной формы (стаканы-дозаторы и др.) в установках непрерывного литья стальных заготовок и элементы дугогасительных камер [125]. Наиболее перспективным является прекурсор с мольным отношением ГДФА/циркон в исходной смеси, равным двум, поскольку керамика на его основе имеет более высокие механические характеристики по сравнению с материалами на основе других прекурсоров.

Прекурсоры на основе фторированного ПДЦ (ГДФА/ПДЦ = 1 моль/моль) с добавкой Y_2O_3 могут быть использованы в качестве сырьевых материалов в

производстве огнеупорной оснастки для нужд металлургии: сопла, форсунки, чехлы термопар, тигли и т.д. Прекурсоры с низкой степенью фторирования (ГДФА/ПДЦ = 0,3 моль/моль) могут быть использованы в технологии цирконовых пигментов.

Технологическая схема получения керамических материалов на основе фторированного природного циркона и ПДЦ представлена на рисунке 4.24. Технология состоит из двух основных этапов: получение прекурсора и изготовление керамики на его основе. Получение прекурсора заключается во фторировании природного циркона ($\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{ZrSiO}_4 = 2$ моль/моль) и ПДЦ ($(\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{ZrSiO}_4 = 1$ моль/моль)) с последующей термообработкой для удаления летучих продуктов фторирования. Прекурсоры смешиваются с добавками, из полученных порошков формуется изделия, которые затем подвергаются обжигу для обеспечения процессов синтеза и спекания.

Процесс получения прекурсоров на основе природного циркона и ПДЦ аналогичен технологии производства прекурсоров на основе фторированного талька, описанной в третьей главе. Смеси материалов с ГДФА подвергаются термообработке для обеспечения процесса фторирования, при этом для природного циркона температура фторирования должна составлять 180 – 190 °С, поскольку он более стойкий к действию фторирующего агента по сравнению с ПДЦ. Фторированные материалы прокаливают для сублимационного удаления $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и обеспечения разложения фтороцирконатных комплексов до ZrF_4 . Более высокая температура прокаливания фторированного ПДЦ (550 – 600 °С) по сравнению с фторированным природным цирконом обусловлена неравномерным образованием продуктов фторирования на зернах ПДЦ. Это приводит к затруднению процессов сублимации $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и разложения $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, что приводит к необходимости увеличивать температуру прокаливания.

Образующиеся на стадиях фторирования и прокаливания газообразные вещества (NH_3 , NH_4F , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) улавливаются и направляются на стадию регенерации NH_4HF_2 .

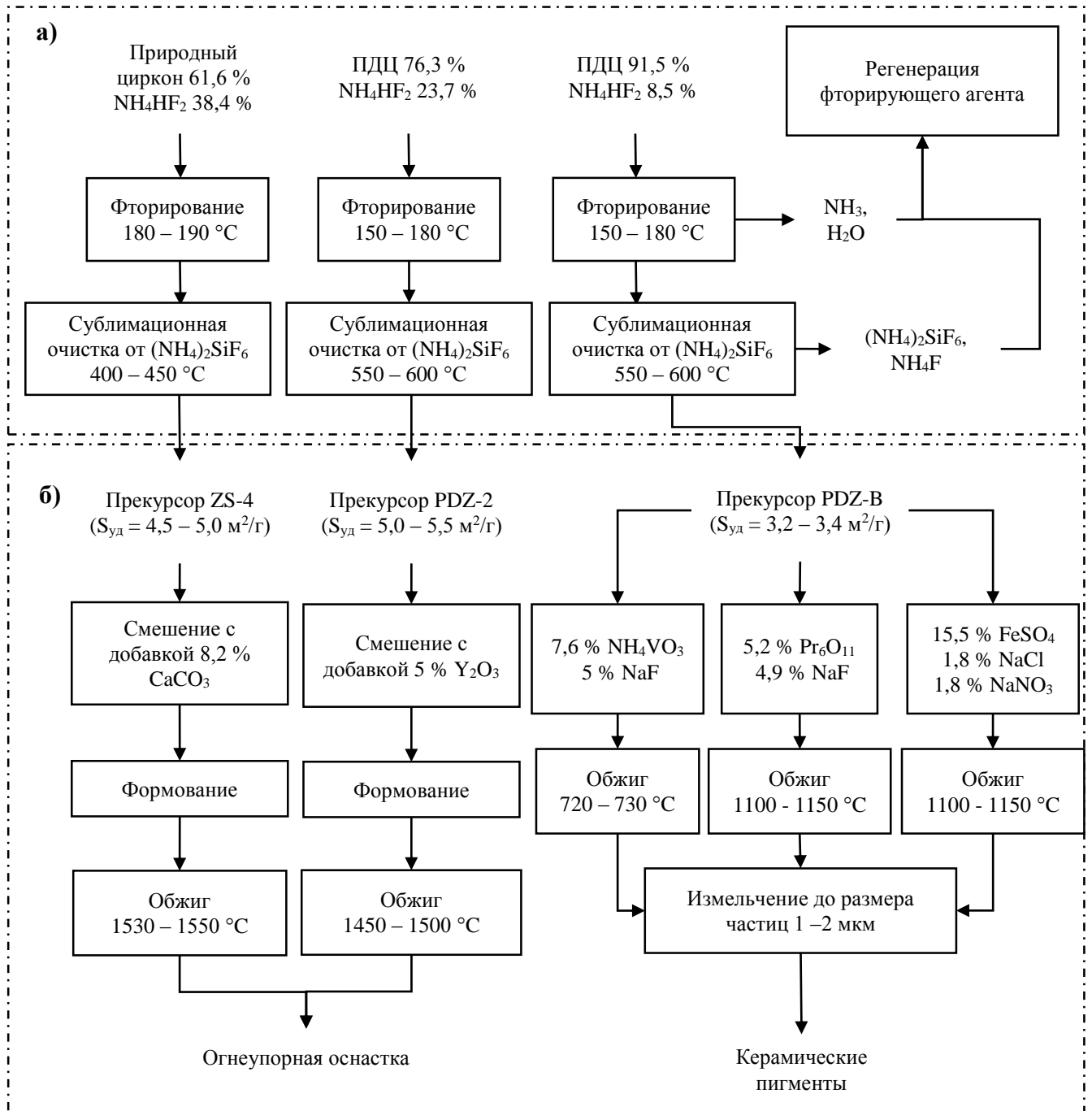


Рисунок 4.24 – Технологическая схема фторирования природного и плазмодиссоциированного циркона (ПДЦ) и получения керамических материалов на их основе: а) стадия фторирования циркона; б) стадия получения керамики

Полученные в результате фторирования и прокалики прекурсоры обладают умеренной удельной поверхностью от 3,0 до 5,5 $\text{м}^2/\text{г}$. Порошки смешиваются с добавками карбоната кальция и оксида иттрия, из полученных смесей формируются

изделия, которые обжигаются при температуре 1450 – 1550 °С. Свойства огнеупорных материалов на основе фторированного природного циркона с добавкой СаО и плазмодиссоциированного циркона с добавкой Y_2O_3 представлены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Свойства керамики на основе фторированного природного циркона с добавкой СаО и плазмодиссоциированного циркона с добавкой Y_2O_3

Физическое свойство	Керамика на основе фторированного циркона	
	Природный циркон, 3,5 % СаО	Плазмодиссоциированный циркон, 5 % Y_2O_3
Предел прочности при сжатии, МПа	450±22	560±15
Кажущаяся плотность, г/см ³	4,05±0,05	4,70±0,04
Термостойкость по перепаду температур (T_c – воздух), при котором образец разрушается, °С	1525	1450

Примечание: термостойкость материалов в аналогичных условиях составляет – 1200 °С (корундовая керамика 22ХС), 1250 (корундовая керамика $Al_2O_3 + 1\% TiO_2$), 1400 °С (керамика на основе природного циркона), 1450 °С (керамика на основе синтетического $ZrSiO_4$)

На основе фторированного ПДЦ также могут быть получены керамические пигменты желтого ($Pr-ZrSiO_4$), розового ($Fe_2O_3-ZrSiO_4$) и бирюзового ($V-ZrSiO_4$) цветов. Для этого соответствующий прекурсор смешивается с солями ионов хромофоров и минерализаторами, полученные смеси обжигают при необходимой температуре. Полученные спеки измельчают мокрым способом до размера частиц 1 – 2 мкм, полученные порошки промывают для удаления непрореагировавших компонентов. Полученные пигменты были опробованы в составе подглазурных красок для декорирования высокотемпературного фарфора, а также для окрашивания корундовой керамики ВК-94.2 (М7). Пигменты на основе твердых растворов с ванадием и празеодимом устойчивы к действию высоких температур и могут быть использованы для декорирования технической керамики. Железосодержащий пигмент при действии высоких температур (более 1400 °С) растворяется в глазурах и начинает взаимодействовать с корундовым материалом

вследствие деградации цирконовой матрицы при взаимодействии с расплавом и корундом. Характеристики пигментов представлены в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Свойства цирконовых пигментов на основе фторированного плазмодиссоциированного циркона

Пигмент	Цвет	Колориметрические характеристики			Максимальная температура применения, °С
		<i>L</i>	<i>a</i> *	<i>b</i> *	
V-ZrSiO ₄	Бирюзовый	78,08	-13,50	-6,74	1600
Pr-ZrSiO ₄	Желтый	96,35	-5,61	28,58	1600
Fe ₂ O ₃ -ZrSiO ₄	Розовый	63,04	21,60	11,01	1400

Выводы по главе 4

1. Фторирование природного и плазмодиссоциированного силиката циркония гидродифторидом аммония протекает с большей скоростью при температуре 210 °С. Лимитирующей стадией взаимодействия гидродифторида аммония с природным цирконом является химическое взаимодействие фторирующего агента с минералом. При фторировании плазмодиссоциированного циркона лимитирующей стадией является диффузия фторирующего агента через границу раздела фаз реагент-продукт.

2. Кажущаяся энергия активации процесса фторирования природного циркона составляет 32,7 кДж/моль, плазмодиссоциированного циркона – 13,9 кДж/моль. Основными продуктами частичного фторирования циркона являются активированные силикаты циркония, побочными продуктами фторирования – кристаллические фтораммонийные комплексы кремния (NH₄)₂SiF₆ и циркония (NH₄)₃ZrF₇.

3. Термообработка фторированного природного циркона при температуре 400 °С приводит к сублимационному удалению (NH₄)₂SiF₆ и разложению (NH₄)₃ZrF₇ до фторида циркония ZrF₄. Неравномерное образование побочных продуктов фторирования на поверхности и в объеме зерен

плазмодиссоциированного циркона препятствует протеканию указанных процессов и приводит к необходимости увеличения температуры термообработки до 600 °С. При этом происходит изменение химического состава продуктов термообработки, что выражается в уменьшении соотношения $\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2$ (Si/Zr). Данный процесс сопровождается дефектообразованием на поверхности зерен природного и плазмодиссоциированного циркона и образованием тонкодисперсных аморфных частиц силиката циркония размером менее 1 мкм.

4. Прокаленные продукты фторирования природного и плазмодиссоциированного циркона представляют собой активные прекурсоры, пригодные для синтеза цирконовой керамики. Обжиг прокаленных продуктов фторирования циркона при температуре 1100 – 1500 °С приводит к образованию бадделеитоцирконовых и циркониевых материалов. Получение плотноспеченной керамики на основе прекурсоров затруднено вследствие обратимого полиморфизма ZrO_2 при охлаждении ($m\text{-ZrO}_2 \leftrightarrow t\text{-ZrO}_2$).

5. Добавка 3,5 % мас. CaO к прекурсоры на основе природного циркона с мольным отношением гидрофторид аммония/циркон, равным 2 моль/моль, позволяет получить плотноспеченную $\text{ZrO}_2\text{-ZrSiO}_4$ керамику при температуре 1550 °С за счет образования эвтектического расплава $\text{CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ при температуре 1430 °С, что обеспечивает образование 12 % мас. стеклофазы при охлаждении материала. Керамика имеет крупнозернистую структуру и характеризуется водопоглощением 0,2 %, кажущейся плотностью 4,05 г/см³, пределом прочности при сжатии 450 МПа.

6. Добавка 5 % мас. Y_2O_3 к прекурсоры на основе плазмодиссоциированного циркона с мольным отношением гидрофторид аммония/циркон, равным 1 моль/моль, позволяет получить плотноспеченную $\text{ZrO}_2\text{-ZrSiO}_4$ керамику при температуре 1500 °С за счет стабилизации тетрагональной модификации ZrO_2 в составе керамики. Керамика имеет мелкозернистую структуру и нулевой открытой пористостью, кажущейся плотностью 4,70 г/см³, пределом прочности при сжатии 560 МПа.

7. Наибольший интерес для получения цирконовых пигментов представляет прекурсор на основе плазмодиссоциированного циркона с мольным отношением гидрофторида аммония к циркону, равным 0,3 моль/моль. Добавки к прекурзору 6 % V_2O_5 , 5 % Fe_2O_3 и 5 % Pr_2O_3 позволяют получить керамические пигменты бирюзового, розового и желтого цветов соответственно. Максимальная температура применения празеодимовых и ванадиевых пигментов – 1600 °С, железосодержащих – 1400 °С.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Частичное фторирование силикатов магния и циркония с использованием гидрофторида аммония приводит к изменению химического состава исходных материалов за счет образования кремнефторидов аммония и их последующего сублимационного удаления, что обеспечивает функциональное уменьшение количества диоксида кремния в составе материалов в зависимости от степени их фторирования. Сублимация кремнефторидов аммония сопровождается дефектообразованием на поверхности частиц исходных минералов и их разрушением. В процессе обжига фторированных минералов происходит их структурная перестройка с образованием соединений с меньшим содержанием диоксида кремния в составе.

2. Фторирование силикатов циркония и магния гидрофторидом аммония протекает с большей скоростью при температуре 210 °С. Наиболее адекватно процесс фторирования описывается кинетической моделью образования и роста зародышей продуктов реакции $f(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/n}$ ($n = 2$ для талька, форстерита, энстатита и плазмодиссоциированного циркона, $n = 1,5$ для природного циркона). Лимитирующей стадией реакций взаимодействия с гидрофторидом аммония силикатов магния и плазмодиссоциированного циркона является диффузия фторирующего агента через границу раздела фаз реагент-продукт. При взаимодействии природного циркона с гидрофторидом аммония лимитирующей стадией является химическая реакция.

3. Кажущаяся энергия активации процесса фторирования силикатов магния и циркония уменьшается в ряду природный циркон – форстерит – энстатит – плазмодиссоциированный циркон – тальк в границах от 32,7 до 11,3 кДж/моль. Основными продуктами частичного фторирования силикатов являются активированные силикаты магния и циркония, побочными – кристаллические фтораммонийные комплексы кремния $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и циркония $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, а также низкокristаллический тетрафторомагнат аммония.

4. Количество гидрофторида аммония для фторирования силикатов магния и циркония определяется мольными отношениями $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ (Si/Mg) и $\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2$ (Si/Zr) соответственно. Мольное отношение гидрофторида аммония к минералам в смесях для фторирования форстерита и энстатита находится в пределах от 0,0 до 1,5 моль/моль, в смесях для фторирования циркона – от 0,0 до 3,0 моль/моль, в смесях для фторирования талька – от 0,0 до 7,5 моль/моль. Мольное отношение гидрофторида аммония к тальку в смеси для фторирования при получении прекурсора для синтеза стеатитовой керамики составляет 3 моль/моль, что соответствует образованию чистого метасиликата магния.

5. Термообработка частично фторированных силикатов магния и циркония при температуре 400 – 600 °С приводит к сублимационному удалению кремнефтористых комплексов аммония, а также к разложению аммонийных комплексов циркония и магния до соответствующих простых фторидов. При этом происходит изменение химического состава продуктов термообработки, что выражается в уменьшении соотношений Si/Zr и Si/Mg. Данный процесс сопровождается дефектообразованием на поверхности зерен минералов и образованием тонкодисперсных частиц силикатов магния и циркония размером менее 1 мкм.

6. Термообработанные продукты фторирования силикатов магния представляют собой активные прекурсоры, пригодные для синтеза протоэнстатитовой и цирконовой керамики. Обжиг прекурсоров при температуре выше 1200 °С приводит к образованию материалов с меньшим содержанием диоксида кремния относительно исходных минералов.

7. Прекурсор на основе фторированного талька с мольным отношением гидрофторида аммония к тальку, равным 3 моль/моль, с удельной поверхностью 22 м²/г представляет наибольший интерес для получения протоэнстатитовой керамики. Материал на основе обожженного при 1425 °С прекурсора характеризуется водопоглощением 0,9 %, кажущейся плотностью 2,85 г/см³, пределом прочности при сжатии 158 МПа и отсутствием стеклофазы в составе керамики.

8. Добавка 10 % оксида цинка к прекурсор на основе фторированного талька снижает температуру твердофазного спекания протоэнстатитовой керамики до 1325 °С за счет ускорения диффузионных процессов массопереноса вследствие образования твердых растворов на основе структуры форстерита. Керамика характеризуется отсутствием старения, размером зерен 1 – 3 мкм, водопоглощением 0,1 %, кажущейся плотностью 3,13 г/см³, относительной плотностью 98 %, пределом прочности при сжатии 662 МПа, что в 2 – 3 раза превышает показатели традиционных стеатитовых материалов, тангенсом угла диэлектрических потерь при частоте 10 ГГц $1,2 \cdot 10^{-4}$.

9. Комплексная добавка 10 % оксида бария и 2 % оксида алюминия к прекурсор на основе фторированного талька снижает температуру спекания протоэнстатитовой керамики за счет образования эвтектического расплава в системе оксид магния – оксид бария – диоксид кремния при температуре 1110 °С. Керамика имеет фарфороподобную структуру с нулевой открытой пористостью, кажущейся плотностью 2,71 г/см³, пределом прочности при сжатии 338 МПа, тангенсом угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц $1,6 \cdot 10^{-4}$.

10. На основе фторированного природного циркона с мольным отношением гидрофторида аммония к циркону, равным 2 моль/моль, с добавкой 3,5 % оксида кальция получена композиционная бадделеитоцирконовая керамика. Спекание материала до водопоглощения 0,2 % достигается при температуре 1550 °С за счет образования эвтектического расплава в системе оксид кальция – диоксид кремния – диоксид циркония при температуре 1430 °С, что обеспечивает образование 12 % мас. стеклофазы при охлаждении материала. Керамика характеризуется размером зерен 5 – 8 мкм, кажущейся плотностью 4,05 г/см³, относительной плотностью 85 %, пределом прочности при сжатии 450 МПа. Термостойкость материала по перепаду температуры до разрушения составляет 1525 °С.

11. На основе фторированного плазмодиссоциированного циркона с мольным отношением гидрофторида аммония к циркону, равным 1 моль/моль, с добавкой 5 % оксида иттрия получена композиционная бадделеитоцирконовая

керамика. Спекание материала до нулевой открытой пористости достигается при температуре 1500 °С за счет стабилизации тетрагональной модификации диоксида циркония в составе керамики. Керамика характеризуется кажущейся плотностью 4,70 г/см³, относительной плотностью 90 %, пределом прочности при сжатии 560 МПа. Термостойкость материала по перепаду температуры до разрушения составляет 1450 °С.

12. На основе фторированного плазмодиссоциированного циркона с мольным отношением гидродифторида аммония к циркону, равным 0,3 моль/моль, с добавками 5 % оксида железа, 5 % оксида празеодима и 6 % оксида ванадия получены керамические пигменты розового, желтого и бирюзового цвета соответственно. Максимальная температура применения железосодержащих пигментов составляет 1400 °С, празеодимовых и ванадиевых – 1600 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе исследованы физико-химические процессы фторирования гидродифторидом аммония форстерита, энстатита, талька и циркона (природного и плазмодиссоциированного). Исследованы свойства прекурсоров, синтезированных в результате частичного фторирования вышеуказанных материалов и представляющих собой тонкодисперсные низкокristаллические силикаты, наследующие структуру исходных минералов. Установлены закономерности процессов фазообразования, протекающие при обжиге прекурсоров, а также исследованы свойства керамических материалов на их основе. Разработаны научные положения о технологии получения прекурсоров на основе частично фторированных тальке и цирконе и керамических материалов на их основе.

Кинетика реакций фторирования описывается математической моделью роста зародышей и их ростом на границе раздела фаз вида $f(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/n}$. Порядок реакций фторирования (n) силикатов магнезия и плазмодиссоциированного циркона равен 2, лимитирующей стадией является диффузия ионов фторирующего агента через границу раздела фаз реагент-продукт. Порядок реакции фторирования природного циркона равен 1,5, лимитирующей стадией является химическое взаимодействие между минералом и фторирующим агентом.

В результате частичного фторирования силикатов магнезия и циркония происходит взаимодействие структурного и примесного диоксида кремния в составе минералов с гидродифторидом аммония с образованием кремнефторидов аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$. Побочными продуктами реакции являются фтористые аммонийные комплексы магнезия и циркония $(\text{NH}_4)_2\text{MgF}_4$ и $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$. Основными продуктами фторирования являются активированные силикаты циркония и магнезия – прекурсоры для синтеза магнезиальносиликатной и цирконовой керамики, которые после прокаливании с целью сублимационного удаления летучих кремнефторидов аммония представляют собой тонкодисперсные

порошки, состоящие из аморфных частиц субмикронных размеров и зерен, состоящих из ядер исходных минералов, окруженных аморфной оболочкой.

Химическая активация силикатов магнезия и циркония с применением гидрофторида аммония позволяет обескремнивать исходные минералы, что обеспечивает возможность управления фазовым составом синтезируемых на их основе керамических материалов за счет изменения отношения гидрофторида аммония к минералу в исходных смесях для фторирования. При обжиге прекурсоров происходит структурная перестройка их компонентов и кристаллизация новых фаз, менее богатых кремнеземом по сравнению с исходными минералами.

Использование данного технологического приема позволяет получать на основе фторированного талька (прекурсор с мольным отношением гидрофторида аммония к минералу, равным 3 моль/моль) плотнospеченную монофазную протоэнстатитовую керамику, не содержащую стеклофазу, из однокомпонентной шихты при температуре 1425 – 1450 °С. Добавка 10 % ZnO к прекурсоры позволяет интенсифицировать процесс спекания за счет ускорения диффузионных процессов массопереноса вследствие образования при обжиге твердых растворов со структурой оливина $(Mg,Zn)SiO_4$. Полученная при 1325 °С нестареющая протоэнстатитовая мелкозернистая (1 – 5 мкм) керамика с относительной плотностью 98 % не содержит стеклофазы и обладает исключительно высокими прочностными характеристиками (предел прочности при сжатии составляет 660 МПа), превышающими показатели известных стеатитовых материалов в 2 – 3 раза.

На основе частично фторированных природного и плазмодиссоциированного циркона получена плотнospеченная композиционная цирконовая керамика, характеризующаяся высокими показателями термостойкости. Введение к прекурсорам на основе фторированного природного циркона добавки 3,5 % CaO способствует получению плотнospеченной бадделеитоцирконовой керамики при 1550 °С за счет образования 12 % мас. эвтектического расплава в системе CaO-SiO₂-ZrO₂, который при охлаждении образует стеклофазу и нивелирует негативный

эффект обратимого полиморфного превращения оксида циркония из тетрагональной модификации в моноклинную. Добавка способствует образованию крупнозернистой структуры керамики, вследствие чего материал характеризуется высокой термостойкостью – перепад температур до разрушения при охлаждении на воздухе составляет 1525 °С. Введение к прекурсорам на основе фторированного плазмодиссоциированного циркона добавка 5 % Y_2O_3 снижает температуру спекания керамики с 1600 °С до 1500 °С за счет стабилизации тетрагональной модификации диоксида циркония, а также вследствие образования эвтектического расплава в системе Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 .

Частичное фторирование плазмодиссоциированного циркона гидродифторидом аммония в мольном отношении 1:0,3 приводит к получению прекурсора, более активного в процессе синтеза силикат циркония по сравнению с исходным материалом и смесью оксидов циркония и кремния. На основе данного прекурсора были получены цирконовые пигменты голубого, розового и желтого цветов при введении добавок-хромофоров V_2O_5 , Fe_2O_3 и Pr_2O_3 соответственно. Полученные пигменты характеризуются высокой устойчивостью к действию высоких температур и могут быть использованы для окрашивания технической керамики и фарфора.

Дальнейшие исследования в области получения керамических материалов на основе частично фторированных силикатов магния могут вестись в направлении исследования действия добавок-модификаторов CoO , NiO , MnO и CuO на свойства протоэнстатитовой керамики, синтезированной из фторированного талька: термическое поведение прекурсора метасиликата магния резко отличается от поведения талька при обжиге. Также перспективным являются исследования, направленные на синтез форстеритовой керамики на основе прекурсора метасиликата магния или прекурсора ортосиликата магния.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГДФА – гидродифторид аммония

ПДЦ – плазмодиссоциированный циркон

КГФА – кремнегексафторид аммония

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ТГ – термогравиметрия

ДТГ – дифференциальная термогравиметрия

Список литературы

1. Prediction of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of Silicate Systems - Evaluation of the FeO-MgO-SiO₂ System / P. Wu, M. Blander, G. Eriksson et al. // ISIJ Int. – 1993. – Vol. 33. – № 1. – P. 26-35.
2. Бетехтин, А.Г. Минералогия / А.Г. Бетехтин. – М.: Государственное издательство геологической литературы, 1950. – 956 с.
3. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск 1. Двойные силикатные системы. / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева; ред. Н.А. Торопов. – Л.: «Наука», 1969. – 410 с.
4. Горшков, В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. – М.: «Высшая школа», 1988. – 201 с.
5. Балкевич, В.Л. Техническая керамика: учебное пособие для ВТУЗов / В.Л. Балкевич. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
6. Buttermann, W.C. Zircon Stability and the ZrO₂-SiO₂ Phase Diagram / W.C. Buttermann, W.R. Foster // Am. Mineral. – 1967. – Vol. 52. – № 5-6. – P. 880-885.
7. Камаев, Д.Н. Исследование и термодинамическое описание системы ZrO₂ - SiO₂ / Д.Н. Камаев, С.А. Арчугов, Г.Г. Михайлов // Известия Челябинского научного центра. – 2004. – вып. 4. – № 26. – С. 39-43.
8. Блюменталь, У.Б. Химия циркония / У.Б. Блюменталь; ред. Л.Н. Комиссарова, В.И. Спицын. – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 345 с.
9. Mechanical and thermal properties of ZrSiO₄ / F. Nakamori, Y. Ohishi, H. Muta et al. // J. Nucl. Sci. Technol. – 2017. – Vol. 54. – № 11. – P. 1267-1273.
10. Аветиков, В.Г. Магнезиальная электротехническая керамика / В.Г. Аветиков, Э.И. Зинько. – М.: «Энергия», 1973. – 184 с.
11. Эспе, В. Технология электровакуумных материалов. Том 2. Силикатные материалы / В. Эспе; ред. Р.А. Нилендер, А.А. Котляр. – М.: «Энергия», 1968. – 449 с.

12. Microwave Material and Applications. Vol. 1 / eds. M.L. Sebastian, R. Uvic, H. Jantunen. – Chicester, UK; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Ltd, 2017. – 982 p.
13. Synthesis and Microwave Dielectric Properties of MgSiO₃ Ceramics / M.E. Song, J. Kim, M. Joung et al. // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 91. – № 8. – P. 2747-2750.
14. Effect of Zn substitution on the sintering temperature and microwave dielectric properties of MgSiO₃-based ceramics / A. Ullah, H. Liu, H. Hao et al. // Ceram. Int. – 2017. – Vol. 43. – № 1. – P. 484-490.
15. Low κ Mg₂SiO₄ ceramic tapes and their role as screen printed microstrip patch antenna substrates / S.B. Roshni, S. Arun, M. Sebastian et al. // Mater. Sci. Eng. B. – 2021. – Vol. 264 – P. 114947.
16. Song, K.X. Effects of Mg/Si ratio on microwave dielectric characteristics of forsterite ceramics / K.X. Song, X.M. Chen, X.C. Fan // J. Am. Ceram. Soc. – 2007. – Vol. 90. – № 6. – P. 1808-1811.
17. Song, K.X. Microwave dielectric characteristics of ceramics in Mg₂SiO₄-Zn₂SiO₄ system / K.X. Song, X.M. Chen, C.W. Zheng // Ceram. Intern. – 2008. – Vol. 34. – № 4. – P. 917-920.
18. Phase and Microstructure Evaluation and Microwave Dielectric Properties of Mg_{1-x}Ni_xSiO₃ Ceramics / A. Ullah, H. Liu, H. Hao et al. // J. Electron. Mater. – 2016. – Vol. 45. – № 10. – P. 5133-5139.
19. Influence of Co substitution on the phase, microstructure, and microwave dielectric properties of MgSiO₃ ceramics / A. Ullah, H. Liu, Z. Pengcheng et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. – 2019. – Vol. 30. – № 7. – P. 6469-6474.
20. Верещагин, В.И. Физико-химические критерии оценки и прогнозирования действия модифицирующих добавок в силикатных и оксидных системах / В.И. Верещагин // Известия Томского политехнического университета. – 2000. – Т. 303. – № 1. – С. 225-229.
21. Mielcarek, W. Correlation between MgSiO₃ phases and mechanical durability of steatite ceramics / W. Mielcarek, D. Nowak-Woźny, K. Prociów // J. Eur. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 24, № 15-16. – P. 3817-3821.

22. Silicate dielectric ceramics for millimetre wave applications / F. Kamutzki S. Schneider, J. Barowski et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2021. – Vol. 41. – № 7. – P. 3879-3894.
23. Пищ, И.В. Керамические пигменты / И.В. Пищ, Г.Н. Масленникова. – Минск: «Вышэйшая школа», 1987. – 133 с.
24. Седельникова, М.Б. Керамические пигменты на основе природного и техногенного минерального сырья: монография / М.Б. Седельникова, В.М. Погребенков. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 262 с.
25. Седельникова, М.Б. Закономерности изменения пределов растворимости хромофоров в силикатных структурах керамических пигментов / М.Б. Седельникова // *Известия Томского политехнического университета.* – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 81-86.
26. Химическая технология керамики / ред. И.Я. Гузман. – Москва: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с.
27. Shi, Y. Toughening of hot-pressed $ZrSiO_4$ ceramics by addition of Y-TZP / Y. Shi, X. Huang, D. Yan // *Mater. Lett.* – 1998. – Vol. 35. – № 3-4. – P. 161-165.
28. TEM and HREM characterization of hot-pressed zircon ceramics / Y. Shi, X. Huang, M. Ruan, D. Yan // *Mater. Lett.* – 1995. – Vol. 23. – № 4-6. – P. 247-252.
29. 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.
30. Получение высокоплотной цирконовой керамики / С.Ю. Саенко, В. Шкуропатенко, Р. Тарасов и др. // *Збірник наукових праць ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО».* – 2013. – № 113. – С. 46-52.
31. Immobilisation of radioactive waste in glasses, glass composite materials and ceramics / W.E. Lee, M.I. Ojovn, M.C. Stennett, N.C. Hyatt // *Adv. Appl. Ceram.* – 2006. – Vol. 105. – № 1. – P. 3-12.
32. 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.

33. Bell, B.T. The Development of Colorants for Ceramics / B.T. Bell // *Rev. Prog. Color. Relat. Top.* – 1978. – Vol. 9. – № 1. – P. 48-57.

34. Synthesis of a forsterite powder by combined ball milling and thermal treatment / C. Kosanović, N. Stubičar, N. Tomašić et al. // *J. Alloys Compd.* – 2005. – Vol. 389. – № 1-2. – P. 306-309.

35. Sol-Gel Synthesis of Protoenstatite and a Study of the Factors that Affect Crystallization / S.A. Jones, J.M. Burlitch, J.C. Duchamp, T.M. Duncan // *J. Sol-Gel. Sci. Tech.* – 1999. – Vol. 15. – P. 201-209.

36. Tavangarian, F. Synthesis of pure nanocrystalline magnesium silicate powder / F. Tavangarian, R. Emadi // *Ceramics - Silikaty.* – 2010. – Vol. 54. – № 2. – P. 122-127.

37. Influence of MgO precursors on mechanically activated forsterite synthesis / L. Chen, G. Ye, W. Zhou et al. // *Ceram. Int.* – 2015. – Vol. 41. – № 10. – P. 12651-12657.

38. Phase analysis and densification of steatite-based ceramics / H. Kelvin, S. Ramesh, C.Y. Tan, W.D. Teng // *Int. J. Automot. Mech. Eng.* – 2010. – Vol. 1. – № 1. – P. 38-45.

39. Došler, U. Phase evolution and microwave dielectric properties of MgO–B₂O₃–SiO₂-based glass–ceramics / U. Došler, M.M. Kržmanc, D. Suvorov // *Ceram. Int.* – 2012. – Vol. 38. – № 2. – P. 1019-1025.

40. El-Meliegy, E.A.M. Enstatite-celsian glass ceramics / E.A.M. El-Meliegy, S.A.M. Abdel-Hameed // *Mater. Charact.* – 2005. – Vol. 55. – № 1. – P. 28-34.

41. The kinetics and mechanism of crystallization in enstatite-type glass-ceramic materials / I. Gutzow, E. Zlateva, S. Alyakov, T. Kovatchetscheva // *J. Mater. Sci.* – 1977. – Vol. 12. – № 6. – P. 1190-1202.

42. Структурно фазовые превращения циркона, допированного РЗЭ, при высоких температурах / И.В. Анциферова, В.Б. Кульметьева, Н.П. Малиновская и др. // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 2009. – № 11-12. – С. 25-30.

43. Арасланов, Р.М. Твердофазный синтез циркона и браннерита из

механоактивированной оксидной шихты / Р.М. Арасланов, С.В. Чижевская, О.М. Клименко // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 22. – № 8 (88). – С. 29-34.

44. Применение механохимической активации при получении цирконовой керамики / В.Н. Анциферов, В.Б. Кульметьева, С.Е. Порозова и др. // Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы. – 2009. – № 3. – С. 36-40.

45. Свойства цирконовой керамики, допированной оксидом иттрия / В.Б. Кульметьева, С.Е. Порозова, Б.Л. Красный и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 7-8. – С. 12-15.

46. Zircon formation from amorphous silica and tetragonal zirconia: Kinetic study and modelling / C. Veytizou, J.F. Quinson, O. Valfort, G. Thomas // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 139. – № 3-4. – P. 315-323.

47. Spearing, D.R. Zircon synthesis via sintering of milled SiO_2 and ZrO_2 / D.R. Spearing, J.Y. Huang // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – Vol. 81. – № 7. – P. 1964-1966.

48. Itoh, T. Zircon ceramics prepared from hydrous zirconia and amorphous silica / T. Itoh // J. Mater. Sci. Lett. – 1994. – Vol. 13. – № 23. – P. 1661-1663.

49. Veytizou, C. Preparation of zircon bodies from amorphous precursor powder synthesized by sol-gel processing / C. Veytizou, J.F. Quinson, Y. Jorand // J. Eur. Ceram. Soc. – 2002. – Vol. 22. – № 16. – P. 2901-2909.

50. Zircon formation from amorphous spherical ZrSiO_4 particles obtained by hydrolysis of aerosols / P. Tartaj, J. Sanz, C.J. Serna, M. Ocana // J. Mater. Sci. – 1994. – Vol. 29. – № 24. – P. 6533-6538.

51. Tartaj, P. Zircon formation from nanosized powders obtained by a reverse micelle process / P. Tartaj // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – Vol. 88. – № 1. – P. 222-224.

52. The formation of zircon from amorphous $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ powders / P. Tartaj, C.J. Serna, J.S. Moya et al. // J. Mater. Sci. – 1996. – Vol. 31 – P. 6089-6094.

53. 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 Mater. Sci. – 2012. – Vol. 1 – P. 337-342.

54. McPherson, R. Spherulites and phase separation in plasma-dissociated zircon / R. McPherson, B. V. Shafer // *J. Mater. Sci.* – 1984. – Vol. 19. – № 8. – P. 2696-2704.
55. Evans, A.M. Composition and microstructure of dissociated zircon produced in a plasma furnace / A.M. Evans, J.P.H. Williamson // *J. Mater. Sci.* – 1977. – Vol. 12. – № 4. – P. 779-790.
56. Influence of some process variables on plasma dissociation of zircon / P. V. Ananthapadmanabhan, K.P. Sreekumar, N. Venkatramani, K. Veeramani Iyer // *Mater. Chem. Phys.* – 1994. – Vol. 38. – № 1. – P. 15-20.
57. McPherson, R. The reassociation of plasma dissociated zircon / R. McPherson, R. Rao, B. V. Shafer // *J. Mater. Sci.* – 1985. – Vol. 20. – № 7. – P. 2597-2602.
58. Garvie, R.C. Improved thermal shock resistant refractories from plasma-dissociated zircon / R.C. Garvie // *J. Mater. Sci.* – 1979. – Vol. 14. – № 4. – P. 817-822.
59. Mcpherson, R. Zircon-Zirconia Ceramics Prepared from Plasma Dissociated Zircon / R. Mcpherson, B. V. Shafer, A.M. Wong // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1982. – Vol. 65. – № 4. – P. 57-58.
60. 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.
61. Wei, W.C.J. Phase transformation and microstructure of a dense zircon-zirconia composite / W.C.J. Wei, R. Adams // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1992. – Vol. 10. – № 4. – P. 291-298.
62. Influence of the zirconia transformation on the thermal behavior of zircon-zirconia composites / N.M. Rendtorff, G. Suarez, Y. Sakka et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2012. – Vol. 110. – № 2. – P. 695-705.
63. Eppler, R.A. Mechanism of Formation of Zircon Stains / R.A. Eppler // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1970. – Vol. 53. – № 8. – P. 457-462.
64. Snyders, E. The effect of milling and percentage dissociation of plasma dissociated zircon on the colour of Pr-yellow and V-blue zircon pigments / E. Snyders,

- J.H. Potgieter, J.T. Nel // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2006. – Vol. 26. – № 9. – P. 1599-1603.
65. Moosavi, A. Evaluation of solution combustion method in the synthesis of Fe-ZrSiO₄ based coral pigment / A. Moosavi, A. Aghaei. – 2008. – Vol. 5. – № 2. – P. 36-40.
66. Revannasiddappa, G.R. Combustion Synthesis of MgSiO₃: Eu³⁺ (1-11 mol. %) Nanophosphor: Detection of Eccrine Latent Fingerprints and Anti-Counterfeiting Applications / G.R. Revannasiddappa, M.S. Rudresha, H. Nagabhushana // *Mater. Today Proc.* – 2018. – Vol. 5. – № 10. – P. 22473-22480.
67. Synthesis and Luminescence Properties of Red Phosphors: Mn²⁺ Doped MgSiO₃ and Mg₂SiO₄ Prepared by Sol-Gel Method / L. Lin, Y. Min, S. Chaoshu et al. // *J. Rare Earths.* – 2006. – Vol. 24. – № 1. – P. 104-107.
68. 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. 42-46.
69. Вакалова, Т.В. Физико-химические особенности синтеза муллита в смесях кварцпиррофиллитовой породы со фторирующим компонентом / Т.В. Вакалова, В.В. Кравченко, В.В. Горбатенко // *Новые огнеупоры.* – 2014. – №. 4 – С. 27-32.
70. Крысенко, Г.Ф. Гидродифторид аммония - перспективный реагент для вскрытия и концентрирования полезных компонентов полиметаллического и техногенного сырья / Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, М.А. Медков // *Труды Кольского научного центра РАН.* – 2015. – №. 5 (31). – С. 75-80.
71. Shannon, R.D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R.D. Shannon, C.T. Prewitt // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* – 1969. – Vol. 25. – № 5. – P. 925-946.
72. Практикум по технологии керамики / Н.Т. Андрианов, А.В. Беляков, А.С. Васов и др.; ред. И.Я. Гузман. – Москва: ООО РИФ «Стройматериалы», 2004. – 195 с.
73. 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.

74. Зевин, Л.С. Рентгеновские методы исследования строительных материалов / Л.С. Зевин, Д.М. Хейкер. – М.: Стройиздат, 1965. – 361 с.

75. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / В.Н. Герасимов, Е.М. Доливо-Добровольская, И.Е. Каменцев и др.; ред. В.А. Франк-Каменецкий. – М.: «Недра», 1975. – 399 с.

76. Döbelin, N. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN / N. Döbelin, R. Kleeberg // J. Appl. Crystallogr. – 2015. – Vol. 48 – P. 1573-1580.

77. Дьяченко, А.Н. Разделение кремний-железо-медно-никелевого концентрата фтораммонийным методом на индивидуальные оксиды / А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 3. – С. 38-41.

78. Дьяченко, А.Н. Переработка оксидно-сульфидных медных руд с помощью хлорида аммония / А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2010. – №. 5 – С. 3-6.

79. Мигалина, И.В. Расчет цветности излучения: учебно-методические указания к курсовой расчетно-графической работе / И.В. Мигалина. – М.: Издательство МАРХИ, 2011. – 36 с.

80. Кашеев, И.Д. Химическая технология огнеупоров: учебное пособие / И.Д. Кашеев, К.К. Стрелов, П.С. Мамыкин. – Москва: Интермет Инжиниринг, 2007. – 752 с.

81. Нестеров, Д.П. Взаимодействие оксида и силикатов магния с гидродифторидом аммония / Д.П. Нестеров, Д.В. Макаров, В.Т. Калинин // Журнал неорганической химии. – 2006. – № 5. – С. 780-784.

82. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян; ред. О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.

83. Браун, М. Реакции твердых тел: пер. с англ. / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. – М.: Мир, 1983. – 360 с.

84. Макаров, Д.В. Взаимодействие различных минералов с гидрофторидом аммония / Д.В. Макаров, Д.П. Нестеров // Минералогия техногенеза. – 2007. – №. 8 – С. 165-176.
85. Раков, Э.Г. Итоги науки и техники. Серия неорганическая химия. Том 15. Фториды аммония / Э.Г. Раков; ред. Ю.А. Буслаев, Н.К. Соковникова. – М.: Изд-во ВИНТИ АН СССР, 1988. – 155 с.
86. Исследование процесса сублимации гексафторосиликата аммония / А.С. Федин, Ф.А. Ворошилов, А.С. Кантаев, О.А. Ожерельцев // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – № 3. – С. 23-27.
87. Phase transition and crystal structures of $(\text{NH}_4)_2\text{MgF}_4$ / G. Subías, E. Palacios, J. Blasco, J. García-Ruiz // J. Phys. Condens. Matter. – 1996. – Vol. 8. – № 46. – P. 8971-8982.
88. Шарафеев, Ш.М. Процессы фазообразования в природных силикатах магния различной структуры при их фтораммонийной обработке / Ш.М. Шарафеев, В.М. Погребенков // Новые огнеупоры. – 2020. – № 4. – С. 28-35.
89. Wesołowski, M. Thermal decomposition of talc: A review / M. Wesołowski // Termochimica Acta. – 1984. – Vol. 78. – № 1-3. – P. 395-421.
90. Magnesium hydroxide fluorides - New materials with adjustable composition and properties / G. Scholz, C. Stosiek, M. Feist, E. Kemnitz // Eur. J. Inorg. Chem. – 2012. – № 14. – P. 2337-2340.
91. Dissociative photoionization of SiF_4 around the Si 2p edge: a new TOFMS study with improved mass resolution / A. Santos, C.A. Lucas, G.G.B. de Souza // J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. – 2001. – Vol. 114 - 116. – P. 115-121.
92. Messeir, D.R. Kinetics of High-Temperature Hydrolysis of Magnesium Fluoride: I, Evaluation of Reaction Mechanism / D.R. Messeir // J. Am. Ceram. Soc. – 1965. – Vol. 48. – № 9. – P. 452-459.
93. Messeir, D.R. Kinetics of High-Temperature Hydrolysis of Magnesium Fluoride: II, Influence of Specimen Geometry and Type and of Product Layers / D.R. Messeir, J.A. Pask // J. Am. Ceram. Soc. – 1965. – Vol. 48. – № 9. – P. 459-463.
94. Chen, H. Reaction kinetics of MgF_2 powder in air at high temperature /

H. Chen, L. Chang, Y. Jie // Corrosion Science. – Vol. 126. – P. 121 - 126.

95. Shiro, S. Effects of Additives on Solid State Reaction. I. A Kinetic Study of the Effects of Halides of the Formation of $MgAl_2O_4$ / S. Shiro, F. Ryusaburo, I. Tadao // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1974. – Vol. 47, № 8. – P. 2026-2030.

96. Hinz, W. Phase equilibrium data for the system $MgO-MgF_2-SiO_2$ / W. Hinz, P.O. Kunth // Am. Mineral. – 1960. – Vol. 45. – № 3. – P. 1198-1210.

97. Valkenburg, A. Van. Synthesis of the Humites $nMg_2 SiO_4 \cdot Mg(F,OH)_3$ / A. Van Valkenburg // J. Res. Natl. Bur. Stand. Phys. Chem. – 1961. – Vol. 65A. – № 5. – P. 415-428.

98. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск 3. Тройные силикатные системы. / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин и др. – Л.: «Наука», 1972. – 448 с.

99. Шарафеев, Ш.М. Керамические материалы на основе фторированного талька / Ш.М. Шарафеев, В.И. Верещагин, А.В. Меженин // Стекло и керамика. – 2022. – № 2. – С. 20-26.

100. Усов, П.Г. Влияние дисперсности кристаллов метасиликата магния на стабилизацию протознстатита / П.Г. Усов, В.Н. Гурина // Известия Томского политехнического института им. С.М. Кирова. – 1974. – Т. 234 – С. 53-56.

101. Sintering of glasses in the system $RO-Al_2O_3-BaO-SiO_2$ ($R = Ca, Mg, Zn$) studied by hot-stage microscopy / C. Lara, L.J. Pascual, M.O. Prado, A. Duran // Solid State Ionics. – 2004. – Vol. 170. – №. 3-4. – P. 201-208.

102. Модифицированная керамика с перовскитовыми и шпинелевыми фазами: монография / В.И. Верещагин, П.М. Плетнев, А.П. Суржиков, П.Е. Федоров; ред. В.И. Верещагин. – Новосибирск, Томск: «Наука», Изд-во ТПУ, 2009. – 324 с.

103. Рациональная переработка кварцсодержащего сырья фторидным способом / Л.П. Демьянова, А.С. Буйновский, В.С. Римкевич, Ю.Н. Маловицкий // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 77-81.

104. Исследование содержания ценных компонентов в парах печи

фторирования вольфрамового концентрата / И.Г. Шестаков, Р.И. Крайденко, Ю.В. Передерин, А.С. Кантаев // Ползуновский вестник. – 2017. – №. 2 – С. 86-89.

105. Смороков, А.А. Получение диоксида циркония с использованием фторидов аммония / А.А. Смороков, Р.И. Крайденко // Ползуновский вестник. – 2017. – № 3. – Р. 126-130.

106. Laptash, N. Hydrofluoride decomposition of natural materials including zirconium-containing minerals / N. Laptash, I. Maslennikova // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. – 2016. – Vol. 112. – № 1.

107. Reaction of Zirconium Fluoride Monohydrate and Ammonium Bifluoride: Its Effect on Fluoride Glass Preparation and Quality / K.J. Ewing, J.S. Sanghera, R.E. Miklos et al. // J. Am. Ceram. Soc. – 1989. – Vol. 72. – № 8. – P. 1441-1443.

108. New Fluorination Reactions of Ammonium Bifluoride / J.S. Sanghera, P. Hart, M.G. Sachon et al. // J. Am. Ceram. Soc. – 1990. – Vol. 73. – № 5. – P. 1339-1346.

109. Studies on fluorination of Y_2O_3 by NH_4HF_2 / A. Mukherjee, A. Awasthi, S. Mishra, N. Krishnamurthy // Termoch. Acta. – Vol. 520. – № 1-2. – P. 145-152.

110. Voit, E.I. The Composition of Intermediate Products of the Thermal Decomposition of $(NH_4)_2ZrF_6$ to ZrO_2 from Vibrational-Spectroscopy Data / E.I. Voit, N.A. Didenko, K.A. Gaivoronskaya // Opt. Spectrosc. – 2018. – Vol. 124. – № 3. – P. 333-340.

111. Haendler, H.M. The Thermal Decomposition of Ammonium Heptafluorozirconate (IV) / H.M. Haendler, C.M. Wheeler, D.W. Robinson // J. Am. Ceram. Soc. – 1952. – Vol. 74. – № 9. – P. 2352-2353.

112. Sharafeev, S.M. Phase Formation Processes At Low-Temperature Fluorination Of Zirconium Silicate / S.M. Sharafeev, V.I. Vereshchagin // ChemChemTech. – 2021. – Vol. 64. – № 4. – P. 67-72.

113. Dey, C.C. Microcrystalline phase transformation from $ZrF_4 \cdot HF \cdot 2H_2O$ to ZrO_2 through the intermediate phases $ZrF_4 \cdot 3H_2O$, $ZrF_4 \cdot H_2O$, $Zr_2OF_6 \cdot H_2O$ and ZrF_4 / C.C. Dey // Chem. Phys. Lett. – 2014. – Vol. 612 – P. 8-13.

114. Поленов, Г.Д. Кинетика твердофазного взаимодействия тетрафторида

циркония с механоактивированным кварцем / Г.Д. Поленов, А.В. Жуков, С.В. Чижевская // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29. – № 6. – С. 85-87.

115. Mullite formation from reaction sintering of $ZrSiO_4/\alpha-Al_2O_3$ mixtures / S.K. Zhao, Y. Huang, C. Wang et al. // Mater. Lett. – 2003. – Vol. 57. – № 11. – P. 1716-1722.

116. Kaiser, A. Thermal stability of zircon ($ZrSiO_4$) / A. Kaiser, M. Lobert, R. Telle // J. Eur. Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 28. – № 11. – P. 2199-2211.

117. Pavlik, R.S. Thermal Decomposition of Zircon Refractories / R.S. Pavlik, H.J. Holland, E.A. Payzant // J. Am. Ceram. Soc. – 2001. – Vol. 84. – № 12. – P. 2930-2960.

118. Trappen, K.M. Reaction of Zirconia with Silica at the Stoichiometry of Zircon / K.M. Trappen, R.A. Eppler // J. Am. Ceram. Soc. – 1989. – Vol. 72. – № 6. – P. 882-885.

119. Третьяков, Ю.Д. Введение в химию твердофазных материалов: учебное пособие / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. – М.: «Наука», Издательство МГУ, 2006. – 400 с.

120. 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. // Mater. Sci. Eng. A. – 2004. – Vol. 368. – № 1-2. – P. 94-102.

121. Environmental optimisation of blue vanadium zircon ceramic pigment / M. Llusar, J.B. Vicent, J. Badenes et al. // J. Eur. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 19. – № 15. – P. 2647-2657.

122. Matkovich, V.I. Formation of Zircon from Zirconium Dioxide and Silicon Dioxide in the Presence of Vanadium Pentoxide / V.I. Matkovich, P.M. Corbett // J. Am. Ceram. Soc. – 1961. – Vol. 44. – № 3. – P. 128-130.

123. Bystrikov, A.S. Blue color glazes and enamels in the system $SiO_2-ZrO_2-V_2O_5-NaF$ / B.S. Bystrikov, A.S. Cherepanov // Glas. Ceram. – 1964. – Vol. 21. – № 8. – P. 33-36.

124. Ren, F. Color and Vanadium Valency in V-Doped ZrO_2 / F. Ren, S. Ishida,

N. Takeuchi // J. Am. Ceram. Soc. – 1993. – Vol. 76. – № 7. – P. 1825-1831.

125. Sharafiev, S.M. Composite Zircon Ceramics Based on Raw Materials Activated by Ammonium Hydrofluoride / S.M. Sharafiev, V.I. Vereshchagin // Refract. Ind. Ceram. – 2021. – Vol. 62. – № 3. – P. 337-342.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Микрофотографии аншлифов стеатитовой керамики

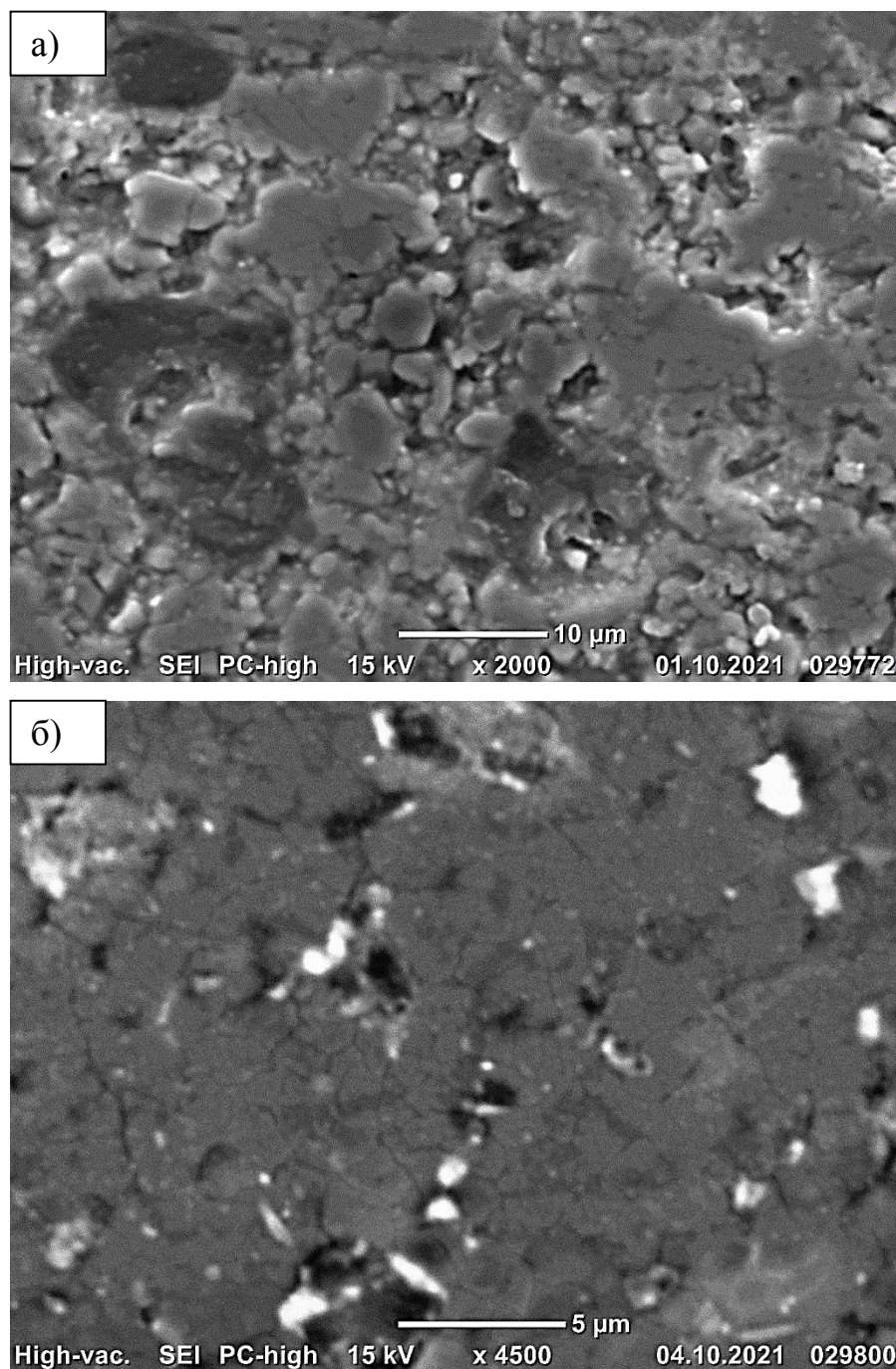


Рисунок А.1 – Микрофотографии аншлифов керамики на основе фторированного талька ($\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{тальк} = 3$ моль/моль) с добавками: 10 % ВаО (а) и 10 % ZnO (б)

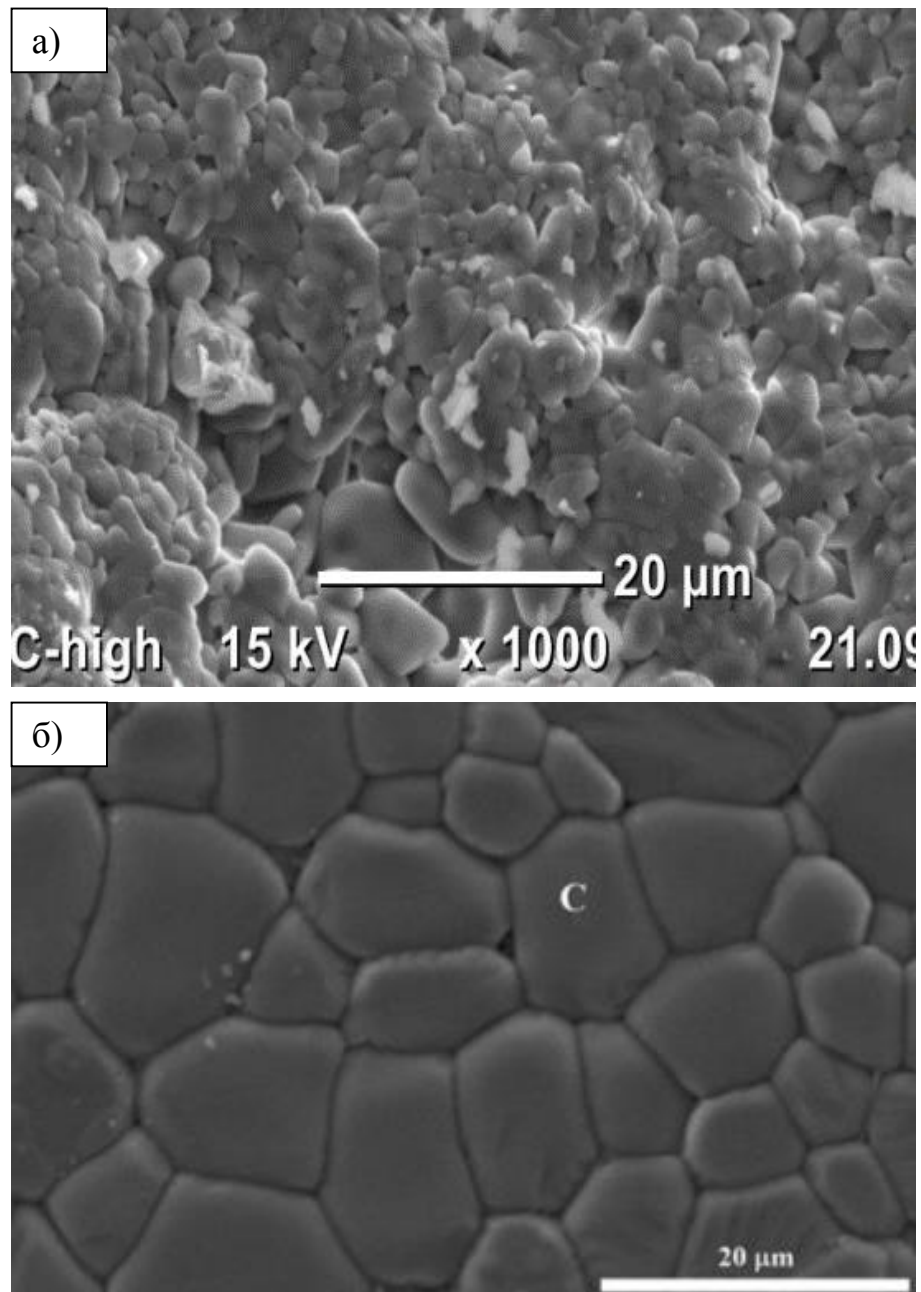


Рисунок А.2 – Микрофотографии поверхности керамики на основе фторированного талька ($\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{тальк} = 3$ моль/моль) с добавкой 10 % ZnO (а) и керамики $\text{Mg}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{SiO}_3$ [14], полученной из чистых оксидов (б)

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Рентгеновские дифрактограммы цирконовой керамики

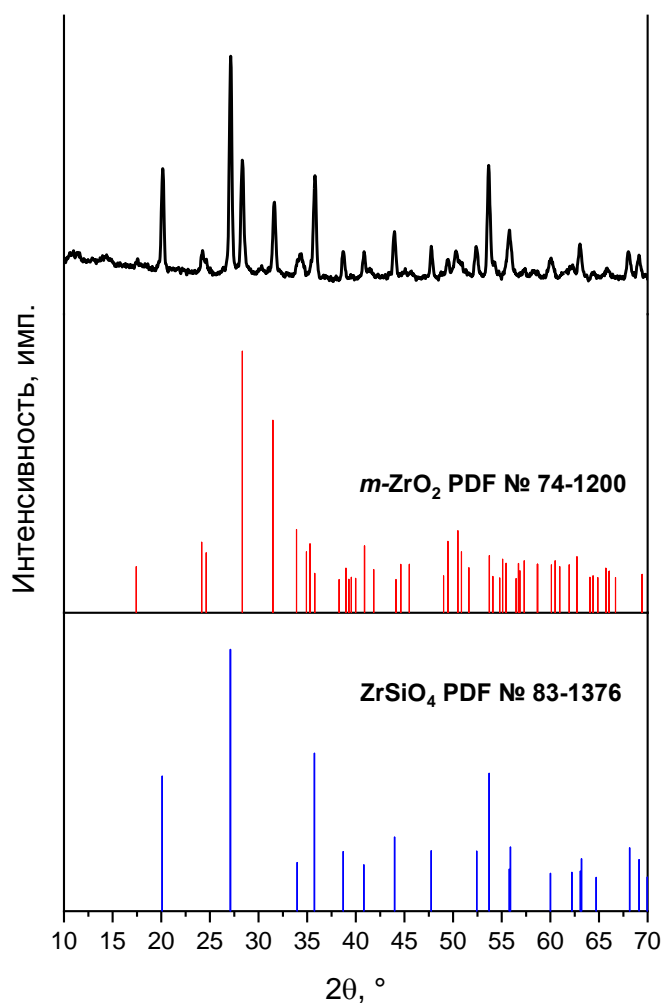


Рисунок Б.1 – Рентгеновская дифрактограмма керамики на основе фторированного природного циркона ($\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{ZrSiO}_4 = 2$ моль/моль) с добавкой 3,5 % CaO после обжига при 1550 °C и штрих-дифрактограммы эталонных соединений: моноклинного оксида циркония ($m\text{-ZrO}_2$) и силиката циркония (ZrSiO_4)

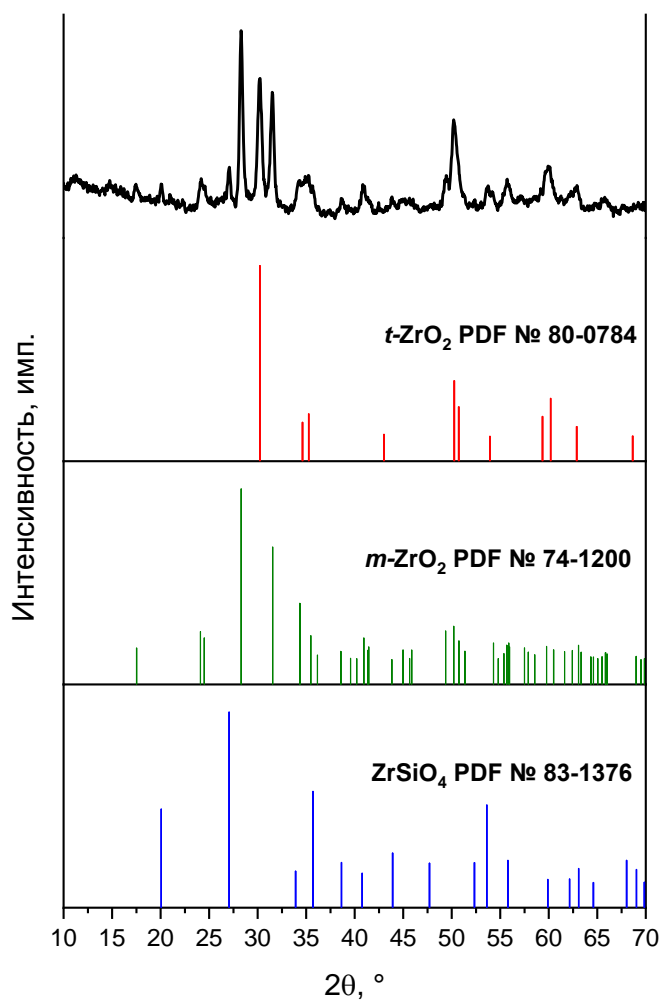


Рисунок Б.2 – Рентгеновская дифрактограмма керамики на основе фторированного плазмодиссоциированного циркона ($\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{ZrSiO}_4 = 1$ моль/моль) с добавкой 5 % Y_2O_3 после обжига при 1500 °С и штрих-дифрактограммы эталонных соединений: тетрагонального оксида циркония ($t\text{-ZrO}_2$), моноклинного оксида циркония ($m\text{-ZrO}_2$) и силиката циркония (ZrSiO_4)

ПРИЛОЖЕНИЕ В

ООО «НАНОКЕРАМИКС»

Общество с ограниченной ответственностью
«НАНОКЕРАМИКС»
634049, г. Новосибирск, Красный проспект, 220/1
№ _____ от _____ г.



Непочатов Ю.К.

Протокол

испытаний образцов керамических диэлектриков с протоэнтатитовой кристаллической фазой, изготовленных по научным результатам диссертации «Разработка фторидной технологии получения керамических материалов на основе силикатов магния и циркония» Шарафеева Шарифа Мнировича (Национальный исследовательский Томский политехнический университет)

На аналитическом оборудовании предприятия измерены физико-технические характеристики стеатитовых материалов:

- 1) керамика на основе фторированного талька с добавкой 10 % ZnO:
 - относительная плотность 98,0 %;
 - водопоглощение 0,0 %;
- 2) керамика на основе фторированного талька с добавкой 10 % BaO и 2 % Al₂O₃:
 - относительная плотность 85,5 %;
 - водопоглощение 0,0 %.

Испытания проводились согласно ГОСТ 24409-80 Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний.

Физико-технические и прочностные характеристики керамики:

Характеристики	Керамический материал	
	1	2
Относительная диэлектрическая проницаемость при частоте: 1 МГц 10 ГГц	6,3±0,1 6,3±0,2	6,5±0,1 -
Удельное электрическое сопротивление при 20 °С при частоте 1 МГц, Ом·см	10 ¹⁴	10 ¹⁴
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте: 1 МГц 10 ГГц	(1,1±0,2)·10 ⁻⁴ (1,2±0,2)·10 ⁻⁴	(1,6±0,1)·10 ⁻⁴ -
Предел прочности при сжатии, МПа	640±20	320±12

Измерение проводил  А.А.Богаев