



Рис. 2 Рентгенограмма моноалюмината кальция, синтезированного золь-гель методом

Таким образом, в ходе экспериментальных исследований опытным путем были определены оптимальные температуры синтеза и возможности использование глиноземсодержащего отхода в получении моноалюмината кальция. При этом, оптимальная температура синтеза составляет 1200 оС и соответствует максимально полному выходу моноалюмината кальция с наименьшими дисперсностями частиц, с размером 100-700 нм.

Литература

1. Ahmed A. A., Hamdy E. Synthesis and characterization of some calcium aluminate phases from nano-size starting materials // Boletín de la Sociedad Española de cerámica y Vidrio. – 2020. – Vol. 240. – No. of Pages 9.
2. Dekkers R., Woensdregt C. F. Crystal structural control on surface topology and crystal morphology of normal spinel ($MgAl_2O_4$) // J. Cryst. Growth. – 2002. – Vol. 236. – P. 441 – 454.
3. Freeda M., Subash T.D. Photoluminescence investigations of Ytterbium doped Calcium Aluminate nanophosphor synthesized by sol-gel technique // Materials Today: Proceedings. – 2020. – Vol. 24. – P. 2149 – 2156.
4. Madhukumar K. Thermoluminescence dosimetry of rare earth doped calcium aluminate phosphors // Bull. Mater. Sci. 2006 – Vol. 29. – № 2. – P. 119 – 122.
5. Xiaowu Hu., Limin Wu. Effects of co-activator species and transition metal ions doping on structure and fluorescence properties of strontium aluminate phosphors // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2019. – Vol. 30. – Is. 4. – P. 3804 – 3810.
6. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р. и др. Особенности алюмомагнезильной шпинели, полученный золь гель методом // Проблемы геологии и освоения недр: Труды VII Международного симпозиума студ., аспирантов и молодых ученых. – Томск, 2003. – Т. 1. – С. 382 – 383.

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЕВОГО СЫРЬЯ

Шарафеев Ш.М.

Научный руководитель – профессор В.И. Верещагин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Введение. Циркон $ZrSiO_4$ является огнеупорным соединением, обладающим относительно низкими показателями теплопроводности ($5,1 \text{ Вт/м}\cdot\text{°C}$) и коэффициента термического расширения ($4,1\cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$) [1], что делает керамику на основе силиката циркония перспективной для использования в качестве высокотемпературного конструкционного материала. В настоящее время традиционным способом получения цирконовой керамики является твердофазный синтез силиката циркония из смеси оксидов циркония и кремния [3]. Недостатком данного метода является необходимость использования высокой температуры синтеза и спекания керамики при ее обжиге.

Большой интерес для синтеза цирконовой керамики представляет использование природного сырья, поскольку это позволит снизить себестоимость производства. Получение плотноспеченной цирконовой керамики на основе природных цирконовых концентратов затруднено, поскольку в процессе обжига из-за наличия в сырье примесей Al_2O_3 , MgO и Fe_2O_3 разложение циркона происходит при более низкой температуре [4]. Получение

керамики с низкой закрытой пористостью возможно при использовании достаточно чистого природного сырья с высокой степенью дисперсности, а также при использовании специальных методов термообработки материалов: горячего прессования или искрового плазменного спекания [1].

Большинство добавок, вводимых в циркон, снижают температуру его разложения и ухудшают эксплуатационные свойства материалов на его основе за счет образования при охлаждении изделий фазы бадделеита – моноклинной модификации диоксида циркония. Введение в состав цирконового концентрата небольшого количества добавок, способствующих стабилизации диоксида циркония в кубической модификации (CaO , Y_2O_3), позволяет повысить относительную плотность спеченной керамики [6].

Одним из перспективных способов активации природного сырья для снижения температуры спекания и регулирования фазового состава керамики является фтораммонийная обработка. Гидрофторид аммония преимущественно взаимодействует со структурным диоксидом кремния минералов с образованием гексафторосиликата аммония (ГФСА), сублимационное удаление которого приводит к обескремниванию исходных соединений, что позволяет управлять фазовым составом керамики на основе различных силикатов.

Одним из недостатков цирконовой керамики является ее низкая механическая прочность. Одним из путей устранения данного недостатка является дисперсное армирование цирконовых материалов диоксидом циркония [2]. Применение фторидной активации природного цирконового сырья потенциально позволит снизить температуру синтеза и спекания керамических материалов, на основе фторированных прекурсоров, а также повысить прочность материалов за счет создания в материале избыточного количества диоксида циркония.

Цель работы. Получение бадделеитоцирконовой керамики на основе продуктов фтораммонийной обработки природного циркона.

Методика проведения работы. В работе был использован природный цирконовый концентрат марки КЦЗ, который измельчался в шаровой мельнице до величины удельной поверхности, равной $7000 - 7500 \text{ см}^2 / \text{г}$ (по ПСХ-2). Измельченный циркон смешивался с гидрофторидом аммония (ГДФА) в размольном барабане с корундовой футеровкой. Составы смесей циркона с ГДФА приведены в таблице 1.

Таблица 1

Компонентные составы шихт для фторирования

№	Мольное отношение ГДФА/циркон, моль/моль	Массовое содержание циркона, мас. %	Массовое содержание гидрофторида аммония, мас. %
ZS-0	0,0/1,0	100,00	0,00
ZS-1	0,5/1,0	86,54	13,46
ZS-2	1,0/1,0	76,27	23,73
ZS-3	1,5/1,0	68,18	31,82
ZS-4	2,0/1,0	61,64	38,36
ZS-5	2,5/1,0	56,24	43,76
ZS-6	3,0/1,0	51,72	48,28

Фтораммонийная активация проводилась путем термообработки смесей циркона с ГДФА при температуре 180°C в течение 4 часов. Продукты фторирования измельчались в размольном барабане, после чего производилась их термообработка при 400°C для сублимационной очистки нелетучих продуктов фторирования от гексафторосиликата аммония и остаточного непрореагировавшего ГДФА. Из полученных материалов методом полусухого прессования формовались образцы в виде дисков, которые обжигались в электропечи с хромитлантановыми нагревателями при 1400 , 1500 и 1600°C с выдержкой при конечной температуре в течение 2 часов.

Результаты. Фазовый состав прекурсоров – продуктов фторидной активации природного циркона – сложен цирконом и тетрафторидом циркония, образовавшимся после разложения первичного продукта фторирования – гексафтороцирконата аммония.

В равновесных условиях тетрафторид циркония сублимирует при температуре 600°C , однако в условиях быстрого нагрева его термическое поведение меняется [5]. При обжиге в воздушной среде ZrF_4 подвергается пиролизу по уравнению реакции 1. Образующийся при этом оксифторид циркония при дальнейшем нагреве до $1000 - 1100^\circ\text{C}$ разлагается до диоксида циркония по реакции 2.



Материалы, полученные на основе фторированных прекурсоров, представляют собой смесь силиката циркония и диоксида циркония, количество последнего закономерно возрастает с увеличением степени фторирования исходного цирконового концентрата. Свойства полученных материалов представлены в таблице 2. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что образование в процессе обжига диоксида циркония снижает эксплуатационные характеристики материалов: нулевая открытая пористость не достигается даже при температуре обжига 1600°C .

Таблица 2

Характеристики керамики на основе фторированного природного цирконового концентрата

Состав	1400 °С		1500 °С		1600 °С	
	Водопоглощение, %	Средняя плотность, г / см ³	Водопоглощение, %	Средняя плотность, г / см ³	Водопоглощение, %	Средняя плотность, г / см ³
ZS-0	7,3	3,38	7,9	3,32	4,8	3,68
ZS-1	9,4	3,13	9,2	3,24	5,5	3,63
ZS-2	9,4	3,21	10,6	3,14	7,6	3,45
ZS-3	10,4	3,12	11,0	3,15	7,3	3,48
ZS-4	10,6	3,05	10,3	3,24	2,7	4,03
ZS-5	10,5	3,12	11,7	3,10	6,1	3,63
ZS-6	13,0	2,98	16,1	2,51	7,8	3,49

Пониженные показатели спекания полученных материалов объясняются объемными изменениями, протекающими в процессе охлаждения образцов, при переходе диоксида циркония из тетрагональной в моноклинную полиморфную модификацию.

В качестве добавки-стабилизатора тетрагональной формы диоксида циркония использовался карбонат кальция, который добавлялся в количестве 5 % мас. в состав фторированных прекурсоров. Добавка карбоната кальция позволяет получать плотноспеченную бадделитоцирконовую керамику при температуре обжига 1500 – 1550 °С (таблица 3).

Таблица 3

Характеристики керамики на основе фторированного природного цирконового концентрата с добавкой карбоната кальция

Состав	1500 °С		1550 °С	
	Водопоглощение, %	Средняя плотность, г / см ³	Водопоглощение, %	Средняя плотность, г / см ³
ZS-0-Ca	0,7	3,85	0,3	3,94
ZS-1-Ca	1,2	3,96	0,4	4,00
ZS-2-Ca	0,9	4,01	0,3	4,07
ZS-3-Ca	1,1	4,01	0,2	4,11
ZS-4-Ca	0,3	4,05	0,2	4,05
ZS-5-Ca	0,8	4,03	0,1	4,15
ZS-6-Ca	0,7	4,19	0,2	4,18

Литература

1. Dense zircon (ZrSiO₄) ceramics by high-energy ball milling and spark plasma sintering / N.M. Rendtorff, S. Grasso, C. Hu et al. // *Ceramics International*. – 2012. – Vol. 38. – P. 1793 – 1799.
2. Zircon – zirconia (ZrSiO₄ – ZrO₂) dense ceramic composites by spark plasma sintering / N.M. Rendtorff, S. Grasso, C. Hu et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 32. – P. 787 – 793.
3. Zircon synthesis via sintering of milled SiO₂ and ZrO₂ / Spearing D.R., J.Y. Huang // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1998. – Vol. 81. – P. 1964 – 1966.
4. 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.
5. Блюменталь У.Б. Химия циркония / У.Б. Блюменталь; пер. с англ. – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 345 с.
6. Свойства цирконовой керамики, допированной оксидом иттрия / В.Б. Кульметьева, С.Е. Порозов, Б.Л. Красный и др. // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2009. – №7-8. – С.12 – 15.

ПОЛИМОРФИЗМ КРЕМНЕЗЕМА ДЖЕРДАНАКСКИХ КВАРЦИТОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ДИНАСОВЫХ ОГНЕУПОРОВ

Эминов А.А.

Научный руководитель – профессор Ш.С. Намазов

Институт общей и неорганической химии, Академия Наук Республики Узбекистан, г. Ташкент, Узбекистан

Известно [1, 2], что основными компонентами шихт при изготовлении динасовых огнеупорных материалов являются высококремнеземистые кварцево-жильные образования, кварциты, в том числе - кварцевые песчаники и минерализаторы – известь или известняк, железная окалина или пиритные огарки, а также связывающие добавки – лигносульфонат, сульфитно-спиртовая барда, жидкое стекло и др.

При этом следует отметить, что при получении динасовых огнеупоров на их физико-механические и эксплуатационные свойства влияет полиморфизм кремнезема, т.е. процесс перерождения минерала кварца в высокотемпературные формы тридимита и кристобалита при термообработке в интервале температур 600–1500 °С.

Минерализаторы в виде оксид кальция или смеси оксидов кальция и железа используются для ускорения в процессе обжига полиморфного перехода (процесс перерождения) низкотемпературных форм кремнезема – β-кварца