

ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ФТОРИРОВАНИИ СИЛИКАТА ЦИРКОНИЯ

Ш.М. Шарафеев, В.И. Верещагин

Шариф Мнирович Шарафеев*, Владимир Иванович Верещагин

Научно-образовательный центр Н.М. Кижнера, Инженерная школа новых производственных технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пл. Ленина, 30, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: sms4@tpu.ru*, vver@tpu.ru

Керамика на основе силиката циркония применяется в различных областях промышленности. Одной из проблем при получении цирконовой керамики является ее высокая температура спекания. Перспективным методом активации силикатных материалов для интенсификации процессов синтеза и спекания является их низкотемпературное фторирование с помощью гидродифторида аммония. В связи с этим, были исследованы процессы, протекающие при взаимодействии плазмодиссоциированного и природного циркона с гидродифторидом аммония. Установлено, что плазмодиссоциированный циркон активно взаимодействует с гидродифторидом аммония в твердой фазе. Природный циркон в силу своей химической инертности взаимодействует с гидродифторидом аммония только при его плавлении. Основным продуктом фторирования является гексафторосиликат аммония. Побочными продуктами реакции являются гексафтороцирконат и гептафтороцирконат аммония, количество которых растет с увеличением содержания гидродифторида аммония в исходной смеси. Кинетика процесса взаимодействия циркона с гидродифторидом аммония описывается уравнением $k\tau = 1 - (1 - \alpha)^{1/n}$. Кажущаяся энергия активации реакции между гидродифторидом аммония и плазмодиссоциированным и природным цирконом составляет 13,9 и 32,7 кДж/моль соответственно. Кажущийся порядок реакции (n) - 2,0 и 1,5 соответственно. Термообработка профторированных материалов при 400 °С приводит к сублимации гексафторосиликата аммония, а также к термической диссоциации фтороцирконатов аммония до тетрафторида циркония и промежуточных по составу фтороцирконатов. Установлено, что в результате низкотемпературного фторирования циркона возможно регулирование химического состава обрабатываемых минералов. Материалы на основе фтораммонийной обработки природного и плазмодиссоциированного циркона потенциально могут быть использованы в технологии функциональной цирконовой и бабделитоцирконовой керамики.

Ключевые слова: циркон, плазмодиссоциированный циркон, гидродифторид аммония, фторирование

PHASE FORMATION PROCESSES AT LOW-TEMPERATURE FLUORINATION OF ZIRCONIUM SILICATE

Sh.M. Sharafeev, V.I. Vereshchagin

Sharif M. Sharafeev*, Vladimir I. Vereshchagin

The Kizhner Research Center, School of Advanced Manufacturing Technologies, Tomsk Polytechnic University, Lenin Square, 30, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: sms4@tpu.ru*, vver@tpu.ru

Zirconium silicate ceramics is widely used in different fields of engineering. One of the most actual problem of zircon ceramics is the requiring of high temperatures for its sintering. Perspective method for activation of silicate materials with the aim of intensification of synthesis and sintering processes is the low-temperature fluorination with the ammonium hydrofluoride. In accordance with that, processes occurring during the interaction of plasma dissociated zircon and

natural zircon with ammonium hydrodifluoride were studied. It was established that plasma dissociated zircon actively interacts with ammonium hydrofluoride in the solid phase. Natural zircon because of its chemical inertness reacts with ammonium hydrofluoride only when latter melts. The main product of fluorinating is ammonium hexafluorosilicate. By-products are ammonium hexafluorozirconate and ammonium heptafluorozirconate. Their quantity increases with the content of ammonium hydrofluoride in mixtures. Kinetic equation of reaction between zircon and ammonium hydrofluoride is $k \cdot \tau = 1 - (1 - \alpha)^{1/n}$. Activation energy of plasma dissociated zircon and natural zircon fluorinating reactions are 13.9 and 32.7 kJ/mol, respectively. Order of reactions (n) are 2.0 and 1.5, respectively. Thermal treatment of fluorinated materials at 400 °C leads to ammonium hexafluorosilicate sublimation and thermal dissociation of ammonium fluorozirconates to zirconium fluoride and fluorozirconate intermediates. It was established that low-temperature fluoridation of zircon makes possible to regulate chemical composition of minerals. Materials obtained by ammonium hydrofluoride treatment of plasma dissociated and natural zircon can be potentially used in the functional zircon and zirconia-zircon ceramics technology.

Key words: zircon, plasma dissociated zircon, ammonium hydrofluoride, fluorination

Для цитирования:

Шарафеев Ш.М., Верещагин В.И. Процессы фазообразования при низкотемпературном фторировании силиката циркония. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 67–72

For citation:

Sharafeev Sh.M., Vereshchagin V.I. Phase formation processes at low-temperature fluorination of zirconium silicate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 4. P. 67–72

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы на основе циркона $ZrSiO_4$ представляют значительный интерес для использования в различных отраслях техники благодаря своим свойствам [1-6]. Распространенным способом получения цирконовой керамики является ее синтез из оксидов [7, 8]. Однако для обеспечения практически полного выхода $ZrSiO_4$ и спекания цирконовой керамики до относительной плотности, близкой к единице, требуются высокие температуры (1550-1600 °C). Данная задача может быть решена путем использования специальных методов термообработки материалов [9, 10] или применением золь-гель технологий [11, 12]. Недостатками данных методов является их аппаратурная сложность и низкая производительность.

Цирконовая керамика может быть получена на основе чистых природных цирконовых концентратов [13, 14]. Однако при этом даже незначительное количество примесей Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO способствует снижению температуры диссоциации циркона, что затрудняет спекание материалов.

С технологической точки зрения удобным является использование продукта плазменной обработки природного цирконового концентрата – плазмодиссоциированного циркона (ПДЦ) [15]. Синтез и спекание цирконовой керамики на основе ПДЦ протекает несколько легче по сравнению со смесью ZrO_2 и SiO_2 , однако температуры обжига материалов остаются достаточно высокими (1500-1600 °C) [16].

Перспективным методом активации исходных сырьевых компонентов является фторидная технология [17, 18]. Суть ее заключается в обработке силикатных минералов расплавом гидрофторида аммония, который взаимодействует со структурным и примесным SiO_2 с образованием на поверхности исходных минералов продукта – гексафторосиликата аммония (ГФСА). ГФСА способен сублимировать при температуре 300-400 °C, обеспечивая обескремнивание минерала и разрушение поверхностных слоев его частиц. Фтораммонийная обработка позволяет не только активировать поверхность твердых зерен минералов, но и регулировать их химический состав за счет удаления структурно связанного SiO_2 , что позволяет регулировать фазовый состав керамики. В настоящее время достаточно хорошо изучены процессы, протекающие при полном фторировании природного и плазмодиссоциированного циркона с целью переработки продуктов фторирования в чистые ZrO_2 и SiO_2 [19]. Применение технологии частичного фторирования природного или синтетического силиката циркония в приложении получения керамических материалов на основе продуктов фторирования является малоисследованным.

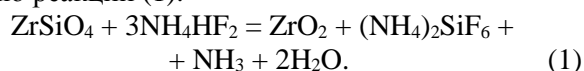
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Фазовый состав материалов исследовали на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония) с использованием $CuK\alpha$ -излучения. Химический со-

став, морфологию и размер частиц изучали на раст-
ровом электронном микроскопе JSM-6000 (JEOL,
Япония) с приставкой для EDS. Термические ис-
следования проводились на приборе STA 449 F3
Jupiter (Netzsch, Германия) при скорости нагрева
15 °С/мин. Кинетические исследования процессов
взаимодействия материалов с гидродифторидом
аммония NH_4HF_2 (ГДФА) проводились на лабора-
торной термогравиметрической установке в изо-
термических условиях при температурах 130, 150,
170, 190 и 210 °С.

В работе был использован маложелезистый
цирконовый концентрат марки КЦЗ, а также плаз-
модиссоциированный циркон (ПДЦ) производства
«Технокерамика» (Россия), полученный путем об-
работки цирконового концентрата в высокочастот-
ной индукционной плазме [20]. Исходный размер
частиц природного циркона составляет 100-200 мкм,
размер частиц ПДЦ – 100-250 мкм.

Компонентный состав исследуемых смесей
циркона с ГДФА приведен в таблице. Расчеты
шихт проводили в предположении того, что в реак-
ции фторирования участвует только SiO_2 по урав-
нению реакции (1).



Материалы измельчали мокрым способом
до получения порошков с удельной поверхностью
0,7-0,8 м²/г (10-20 мкм). Фторирование проводили
в корундовых тиглях при 180 °С в течение 1 ч.
Профторированные смеси подвергались измельче-
нию, после чего проводилась их термообработка
при 400 °С в течение 4 ч для сублимационного уда-
ления гексафторосиликата аммония (ГФСА).

Таблица

**Компонентный состав смесей циркона с гидро-
дифторидом аммония**

**Table. Composition of mixtures of zircon and ammo-
nium hydrofluoride**

Смесь	ГДФА : циркон, моль/моль	Массовое содержание, % мас.	
		Циркон	ГДФА
0	0,0	100,0	0,0
1	0,5	86,5	13,5
2	1,0	76,3	23,7
3	1,5	68,2	31,8
4	2,0	61,6	38,4
5	2,5	56,2	43,8
6	3,0	51,7	48,3

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие ПДЦ и ГДФА активно начи-
нает протекать в твердой фазе, о чем свидетель-

ствует отсутствие явно выраженного эндотермиче-
ского эффекта плавления NH_4HF_2 ($T_{\text{пл}} = 127$ °С) на
кривой ДСК смеси ПДЦ с ГДФА (рис. 1). Реакция
ускоряется при плавлении ГДФА, в неизотермиче-
ских условиях скорость ее достигает максимума
при 170-180 °С (эндозффект с минимумом при
178,9 °С). Большой по величине эндотермический
эффект при 210-310 °С со значительными поте-
рями массы (42%) соответствует сублимации
(NH_4)₂SiF₆. Третий эндозффект при 320-360 °С со-
ответствует разложению фтороцирконатных ammo-
нийных комплексов $\text{ZrF}_4 \cdot n\text{NH}_4\text{F}$ [21].

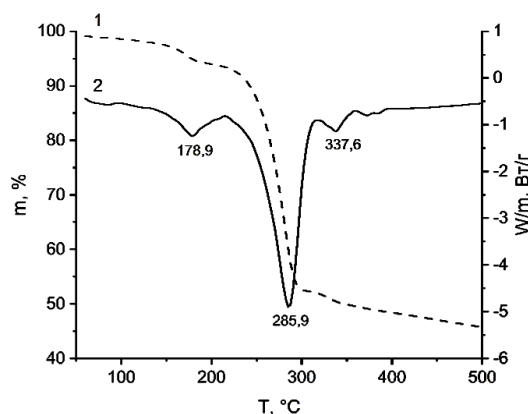


Рис. 1. Результаты синхронного термического анализа смеси
плазмодиссоциированного циркона с гидродифторидом ам-
мония: 1 – масса образца; 2 – тепловой поток

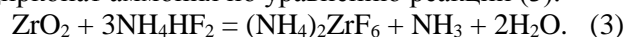
Fig. 1. Synchronous thermal analysis of mixtures of plasma dissociated
zircon with ammonium hydrofluoride: 1 – sample mass, 2 – heat flux

Полученные в ходе кинетических экспери-
ментов кривые взаимодействия ПДЦ с ГДФА опи-
сываются уравнением (2).

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}} = 0,059 \cdot e^{\frac{-1,67}{T}} \tau, \quad (2)$$

где α – степень превращения; T – температура, К;
 τ – время, с.

Значение энергии активации равно 13,9
кДж/моль, что соответствует диффузионной обла-
сти реагирования. Дифрактограммы фторирован-
ного ПДЦ представлены на рис. 2. Основным про-
дуктом реакции является (NH_4)₂SiF₆. ZrO_2 вовлека-
ется в процесс фторирования только при относи-
тельно высоком содержании фторирующего агента
($\text{NH}_4\text{HF}_2:\text{ZrSiO}_4 \geq 2$ моль/моль). В результате взаи-
модействия ГДФА и ZrO_2 образуется гексафторо-
цирконат аммония по уравнению реакции (3).



При дальнейшей термообработке (NH_4)₂ZrF₆
должен ступенчато разлагаться до ZrF_4 с выделе-
нием газообразного NH_4F [20]. В полученных ма-
териалах фиксируется смесь фтороцирконатов ам-
мония промежуточного состава: NH_4ZrF_5 и $\text{NH}_4\text{Zr}_2\text{F}_9$.

При этом на дифрактограммах наблюдается снижение интенсивности и уширение рефлексов, соответствующих ZrO_2 , что говорит о протекании процессов разрушения его структуры в результате фторирования.

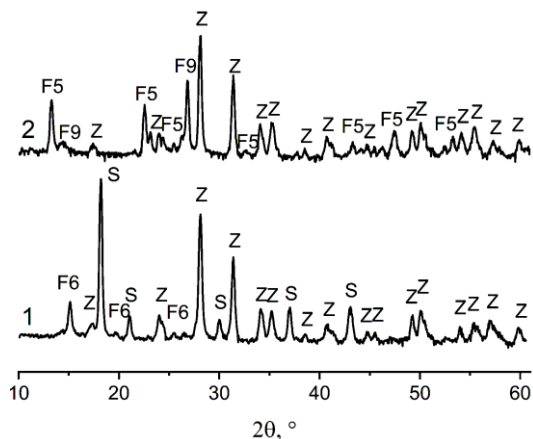


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы состава на основе плазмодиссоциированного циркона с мольным соотношением $NH_4HF_2:ZrSiO_4 = 2,5$: 1 – после фторирования; 2 – после сублимации гексафторосиликата аммония. Z – ZrO_2 , S – $(NH_4)_2SiF_6$, F6 – $(NH_4)_2ZrF_6$, F5 – NH_4ZrF_5 , F9 – $NH_4Zr_2F_9$
 Fig. 2. Diffraction patterns of mixture based on plasma dissociated zircon with molar ratio of $NH_4HF_2:ZrSiO_4 = 2.5$: 1 – after fluorinating; 2 – after ammonium hexafluorosilicate sublimation. Z – ZrO_2 , S – $(NH_4)_2SiF_6$, F6 – $(NH_4)_2ZrF_6$, F5 – NH_4ZrF_5 , F9 – $NH_4Zr_2F_9$

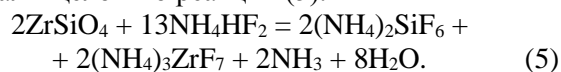
В отличие от ПДЦ, взаимодействие природного циркона с ГДФА происходит только при плавлении фторирующего агента, о чем свидетельствуют результаты синхронного термического анализа (рис. 3). Эндозффект при 120-130 °C является результирующим по отношению к процессам плавления ГДФА и его реакции с цирконом, о чем свидетельствует уменьшение массы образца за счет удаления газообразных продуктов реакции. Эндозффект с большими потерями массы (32%) в температурном диапазоне 135-220 °C, соответствует сублимации ГФСА. Следующий эндозффект, сложный по форме, соответствует ступенчатому разложению фтороцирконатов аммония.

Кинетические кривые имеют вид сигмоид с продолжительным индукционным периодом, реакция между $ZrSiO_4$ и NH_4HF_2 с заметной скоростью протекает только при плавлении фторирующего агента. Кинетические кривые описываются уравнением (4).

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{1.5}} = 8,409 \cdot e^{\frac{-3,93}{T}} \tau. \quad (4)$$

Значение энергии активации равно 32,7 кДж/моль, что соответствует переходной области реагирования. При фторировании природного циркона наряду с $(NH_4)_2SiF_6$ в числе продуктов всегда

образуется $(NH_4)_3ZrF_7$, независимо от мольного соотношения $NH_4HF_2:ZrSiO_4$ (рис. 4). Это связано с тем, что в реакции фторирования участвует весь минерал в целом по реакции (5).



После сублимационного отделения ГФСА материалы представляют собой смесь $ZrSiO_4$ и ZrF_4 . Циркон при этом менее подвержен деструкции при фтораммонийной обработке по сравнению с ПДЦ: характер его рентгеновских рефлексов на дифрактограммах практически не меняется.

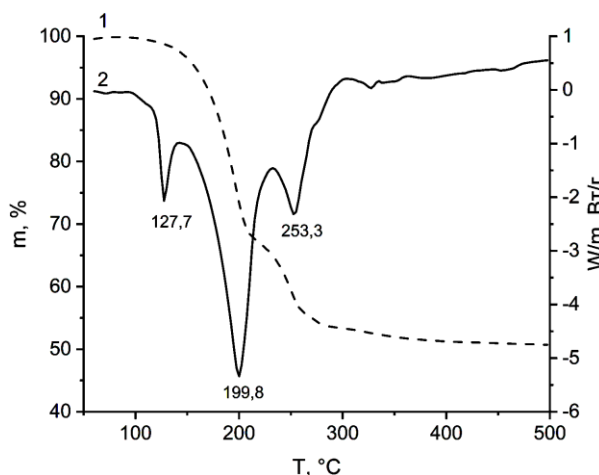


Рис. 3. Результаты синхронного термического анализа смеси природного циркона с гидрофторидом аммония: 1 – масса образца; 2 – тепловой поток
 Fig. 3. Synchronous thermal analysis of mixtures of natural zircon with ammonium hydrofluoride: 1 – sample mass, 2 – heat flux

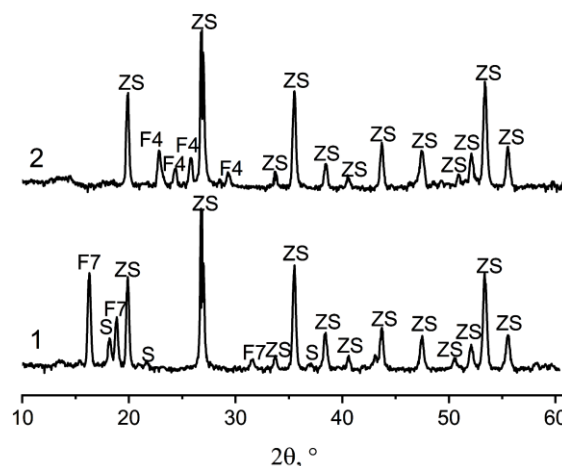


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы состава на основе природного циркона с мольным соотношением $NH_4HF_2:ZrSiO_4 = 2,5$: 1 – после фторирования; 2 – после сублимации ГФСА. ZS – $ZrSiO_4$, S – $(NH_4)_2SiF_6$, F7 – $(NH_4)_3ZrF_7$, F4 – ZrF_4
 Fig. 4. Diffraction patterns of mixture based on natural zircon with molar ratio of $NH_4HF_2:ZrSiO_4 = 2.5$: 1 – after fluorinating; 2 – after ammonium hexafluorosilicate sublimation. ZS – $ZrSiO_4$, S – $(NH_4)_2SiF_6$, F7 – $(NH_4)_3ZrF_7$, F4 – ZrF_4

Общими закономерностями при фторировании природного и плазмодиссоциированного циркона является снижение селективности процесса по реакции синтеза $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ при увеличении содержания NH_4HF_2 в исходной шихте. При этом закономерно увеличивается выход побочных продуктов реакции – $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$.

ВЫВОДЫ

Плазмодиссоциированный циркон значительно легче вступает в реакцию фторирования по сравнению с природным цирконом. В результате фторирования происходит образование основного продукта реакции – гексафторосиликата аммония. При увеличении количества гидрофторида аммония в исходной смеси с плазмодиссоциированным цирконом до мольного отношения более двух происходит активное протекание побочной реакции с образованием фтороцирконатов аммония.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Suarez G., Acevedo S., Rendtorff N.M., Garrido L.B., Aglietti E.F.** Colloidal processing, sintering and mechanical properties of zircon (ZrSiO_4). *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 1015-1021. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.09.024.
2. **Jiang J., Xiong T., Bai Z., Zhao D., Yang W., Peng Y., Dan H., Ding Y., Duan T.** Effect of Si/Zr molar ration on the sintering and crystallization behavior of zircon ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. P. 4605-4612. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.043.
3. **Varghese J., Joseph T., Sebastian M.T.** ZrSiO_4 ceramics for microwave integrated circuit applications. *Mater. Let.* 2011. V. 65. P. 1092-1094. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.01.020.
4. **Nakamori F., Ohishi Y., Muta H., Kurosaki K., Fukumoto K., Yamanaka S.** Mechanical and thermal properties of ZrSiO_4 . *J. Nucl. Mater.* 2017. V. 54. N 11. P. 1267-1273. DOI: 10.1080/00223131.2017.1359117.
5. **Ozel E., Turan S.** Production of coloured zircon pigments from zircon. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27. P. 1751-1757. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.008.
6. **Blosi M., Dondi M., Albonetti S., Baldi G., Barzanti A., Zanelli C.** Microwave-assisted synthesis of Pr-ZrSiO₄, V-ZrSiO₄ and Cr-YAlO₃ ceramic pigments. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. V. 29. P. 2951-2957. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.04.022.
7. **Veitizou C., Quinson J.F., Valfort O., Thomas G.** Zircon formation from amorphous silica and tetragonal zirconia: kinetic study and modelling. *Solid State Ionics.* 2001. V. 139. P. 315-323. DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00676-2.
8. **Spearing D.R., Huang J.Y.** Zircon Synthesis via Sintering of Milled SiO₂ and ZrO₂. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998. V. 81. N 7. P. 1964-1966. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02577.x.
9. **Shi Y., Huang X., Yan D.** Toughening of hot-pressed ZrSiO_4 ceramics by addition of Y-TZP. *Mater. Let.* 1998. V. 35. P. 161-165. DOI: 10.1016/S0167-577X(97)00239-5.
10. **Rendtorff N.M., Grasso S., Hu C., Suarez G., Aglietti E.F., Sakka Y.** Dense zircon (ZrSiO_4) ceramics by high energy ball milling and spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 2012. V. 38. P. 1793-1799. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.10.001.

Фтороцирконаты аммония в качестве побочных продуктов образуются при взаимодействии природного циркона с гидрофторидом аммония независимо от их мольного соотношения в исходных смесях. Термическая обработка профторированных материалов приводит к сублимации гексафторосиликата аммония, а также к разложению фтороцирконатов аммония.

Низкотемпературное фторирование природного и плазмодиссоциированного циркона гидрофторидом аммония обеспечивает регулирование химического состава получаемых продуктов за счет их обескремнивания при сублимации гексафторосиликатов аммония. Полученные при этом продукты фторирования потенциально могут быть использованы в качестве химически активированных компонентов в технологии цирконовой и бадделеитоцирконовой керамики.

REFERENCES

1. **Suarez G., Acevedo S., Rendtorff N.M., Garrido L.B., Aglietti E.F.** Colloidal processing, sintering and mechanical properties of zircon (ZrSiO_4). *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 1015-1021. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.09.024.
2. **Jiang J., Xiong T., Bai Z., Zhao D., Yang W., Peng Y., Dan H., Ding Y., Duan T.** Effect of Si/Zr molar ration on the sintering and crystallization behavior of zircon ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. P. 4605-4612. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.043.
3. **Varghese J., Joseph T., Sebastian M.T.** ZrSiO_4 ceramics for microwave integrated circuit applications. *Mater. Let.* 2011. V. 65. P. 1092-1094. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.01.020.
4. **Nakamori F., Ohishi Y., Muta H., Kurosaki K., Fukumoto K., Yamanaka S.** Mechanical and thermal properties of ZrSiO_4 . *J. Nucl. Mater.* 2017. V. 54. N 11. P. 1267-1273. DOI: 10.1080/00223131.2017.1359117.
5. **Ozel E., Turan S.** Production of coloured zircon pigments from zircon. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27. P. 1751-1757. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.008.
6. **Blosi M., Dondi M., Albonetti S., Baldi G., Barzanti A., Zanelli C.** Microwave-assisted synthesis of Pr-ZrSiO₄, V-ZrSiO₄ and Cr-YAlO₃ ceramic pigments. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. V. 29. P. 2951-2957. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.04.022.
7. **Veitizou C., Quinson J.F., Valfort O., Thomas G.** Zircon formation from amorphous silica and tetragonal zirconia: kinetic study and modelling. *Solid State Ionics.* 2001. V. 139. P. 315-323. DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00676-2.
8. **Spearing D.R., Huang J.Y.** Zircon Synthesis via Sintering of Milled SiO₂ and ZrO₂. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998. V. 81. N 7. P. 1964-1966. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02577.x.
9. **Shi Y., Huang X., Yan D.** Toughening of hot-pressed ZrSiO_4 ceramics by addition of Y-TZP. *Mater. Let.* 1998. V. 35. P. 161-165. DOI: 10.1016/S0167-577X(97)00239-5.
10. **Rendtorff N.M., Grasso S., Hu C., Suarez G., Aglietti E.F., Sakka Y.** Dense zircon (ZrSiO_4) ceramics by high energy ball milling and spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 2012. V. 38. P. 1793-1799. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.10.001.

11. **Veytizou C., Quinson J.F., Jorand Y.** Preparation of zircon bodies from amorphous precursor powder synthesized by sol-gel processing. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. V. 22. P. 2901-2909. DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00038-9.
12. **Tartaj P.** Zircon formation from Nanosized Powders Obtained by a Reverse Micelle Process. *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. N 1. P. 222-224. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2004.00021.x.
13. **Кульметьева В.Б., Порозова С.Е., Красный Б.Л., Тарасовский В.П., Красный А.Б.** Свойства цирконового керамики, допированной оксидом иттрия. *Огнеуп. и тех. керам.* 2009. Вып. 7-8. С. 12-15.
14. **Анциферов В.Н., Кульметьева В.Б., Порозова С.Е., Красный Б.Л., Тарасовский В.П., Красный А.Б.** Применение механохимической активации при получении цирконового керамики. *Тугопл., керам. и комп. мат.* 2009. № 3. С. 36-40.
15. **Rendtorff N.M., Suarez G., Conconi M.S., Singh S.K., Aglietti E.F.** Plasma Dissociated Zircon (PDZ) processing; Influence of the Zr:Si Ratio in the composition, microstructure and thermal recrystallization. *Proc. Mat. Sci.* 2012. V. 1. P. 337-342. DOI: 10.1016/j.mspro.2012.06.045.
16. **McPherson R., Rao R., Shafer B.V.** The reassociation of plasma dissociated zircon. *J. Mat. Sci.* 1985. V. 20. P. 2597-2602. DOI: 10.1007/BF00556091.
17. **Pogrebekova V.V., Vakalova T.V., Gorbatenko V.V., Grekhova M.V.** Features of phase formation of mullite-corundum materials in mixtures of kaolin with a fluoriding component. *Refrac. Ind. Ceram.* 2010. V. 51. N 3. P. 197-201. DOI: 10.1007/s11148-010-9288-3.
18. **Sharafiev Sh.M., Pogrebekov V.M.** Study of the phase formation in processes of treatment by ammonium hydrofluoride of natural magnesium silicates with different structures. *Refrac. Ind. Ceram.* 2020. V. 61. N. 2. P. 200-206. DOI: 10.1007/s11148-020-00456-6.
19. **Смориков А.А., Крайденко Р.И.** Получение диоксида циркония с использованием фторидов аммония. *Полз. вест.* 2017. № 3. С. 126-130.
20. **Фарнасов Г.А., Лисафин А.Б.** Диссоциация циркона после обработки в воздушной высокочастотной индукционной плазме. *Физ. и хим. обраб. мат.* 2015. № 2. С. 29-34.
21. **Voit E.I., Didenko N.A., Gaivoronskaya K.A.** The Composition of Intermediate Products of the Thermal Decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ to ZrO_2 from Vibrational-Spectroscopy Data. *Opt. Spectr.* 2018. V. 124. N 3. P. 328-336. DOI: 10.1134/S0030400X18030207.
11. **Veytizou C., Quinson J.F., Jorand Y.** Preparation of zircon bodies from amorphous precursor powder synthesized by sol-gel processing. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. V. 22. P. 2901-2909. DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00038-9.
12. **Tartaj P.** Zircon formation from Nanosized Powders Obtained by a Reverse Micelle Process. *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. N 1. P. 222-224. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2004.00021.x.
13. **Kulmetyeva V.B., Porozova S.Y., Krasny B.L., Tarasovsky V.P., Krasny A.B.** Properties of zirconia ceramics doped by yttrium oxide. *Nov. Ogneup.* 2009. N 7-8. P. 12-15 (in Russian).
14. **Anciferov V.N., Kulmetyeva V.B., Porozova S.Y., Krasny B.L., Tarasovsky V.P., Krasny A.B.** Usage of mechanochemical activation for obtaining of zircon ceramics. *Tugopl., Keram. Komp. Mater.* 2009. N 3. P. 36-40 (in Russian).
15. **Rendtorff N.M., Suarez G., Conconi M.S., Singh S.K., Aglietti E.F.** Plasma Dissociated Zircon (PDZ) processing; Influence of the Zr:Si Ratio in the composition, microstructure and thermal recrystallization. *Proc. Mat. Sci.* 2012. V. 1. P. 337-342. DOI: 10.1016/j.mspro.2012.06.045.
16. **McPherson R., Rao R., Shafer B.V.** The reassociation of plasma dissociated zircon. *J. Mat. Sci.* 1985. V. 20. P. 2597-2602. DOI: 10.1007/BF00556091.
17. **Pogrebekova V.V., Vakalova T.V., Gorbatenko V.V., Grekhova M.V.** Features of phase formation of mullite-corundum materials in mixtures of kaolin with a fluoriding component. *Refrac. Ind. Ceram.* 2010. V. 51. N 3. P. 197-201. DOI: 10.1007/s11148-010-9288-3.
18. **Sharafiev Sh.M., Pogrebekov V.M.** Study of the phase formation in processes of treatment by ammonium hydrofluoride of natural magnesium silicates with different structures. *Refrac. Ind. Ceram.* 2020. V. 61. N. 2. P. 200-206. DOI: 10.1007/s11148-020-00456-6.
19. **Smorokov A.A., Kraydenko R.I.** Zirconium dioxide obtaining with usage of ammonium fluorides. *Polz. Vest.* 2017. N 3. P. 126-130 (in Russian).
20. **Farnasov G.A., Lisafin A.B.** Dissociation of zircon after treatment in air high-frequency induction plasma. *Fyz. Khim. Obrab. Mater.* 2015. N 2. P. 29-34 (in Russian).
21. **Voit E.I., Didenko N.A., Gaivoronskaya K.A.** The Composition of Intermediate Products of the Thermal Decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ to ZrO_2 from Vibrational-Spectroscopy Data. *Opt. Spectr.* 2018. V. 124. N 3. P. 328-336. DOI: 10.1134/S0030400X18030207.

Поступила в редакцию 12.11.2020
Принята к опубликованию 01.02.2021

Received 12.11.2020
Accepted 01.02.2021