



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Шарафеев Шариф Мнирович

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

Томск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научные руководители:

Погребенков Валерий Матвеевич

доктор технических наук, профессор

Верещагин Владимир Иванович

доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Седельникова Мария Борисовна

доктор технических наук, доцент

ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук, старший
научный сотрудник Лаборатории физики наноструктурных
биокомпозитов

Порозова Светлана Евгеньевна

доктор технических наук, доцент

ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский
политехнический университет», профессор кафедры Механики
композиционных материалов и конструкций Аэрокосмического
факультета

Защита состоится 17 мая 2022 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.24 в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, у. Белинского, 55, и на сайте: <http://dis.tpu.ru>

Автореферат разослан

« » _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета ДС.ТПУ.24



Кандидат технических наук, доцент
Митина Наталия Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 процесса 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 магния 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 магния 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 магния 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 гидродифторида 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 гидродифторидом аммония зависит от соотношения Si/Me ($Me = Mg, Zr$) в составе минералов.

2. Установлено, что продукт фторирования талька гидродифторидом аммония с мольным отношением фторирующего агента к тальку, равным 3 моль/моль, прокаленный при температуре 400 °С, характеризуется мольным отношением SiO_2/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 $(\text{Mg,Zn})_2\text{SiO}_4$, 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 ($\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$) 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 гидрофторидом 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 гидрофторидом 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 гидрофторида 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 гидродифторида 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 $SiO_2:MgO = 1$. 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 разработана технологическая основа 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.

В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и степень разработанности тематики исследования, сформулированы цели и задачи работы, научная и практическая значимость результатов работы.

В первой главе «Научные исследования и разработки в технологии керамических материалов на основе силикатов магния и циркония» обобщены сведения о физико-химических свойствах кристаллических фаз метасиликата магния $MgSiO_3$, ортосиликата магния Mg_2SiO_4 и силиката циркония $ZrSiO_4$, керамических

материалов на их основе, областях применений этих материалов и технологий их получения. Керамика на основе силикатов магния (стеатитовая и форстеритовая) используется в качестве высокочастотных и сверхвысокочастотных диэлектриков в микроэлектронике. Керамика на основе циркона и композитов $ZrSiO_4-ZrO_2$ применяется в качестве огнеупорного термостойкого материала для производства оснастки металлургических производств и элементов дугогасительных камер. Большой практический интерес представляют цирконовые керамические пигменты.

Современные способы производства керамических стеатитовых материалов основаны на традиционной керамической технологии с использованием масс на основе талька со стеклообразующими добавками и модификаторами прото- или клиноформы метасиликата магния. Технология цирконовой керамики основана на использовании в качестве сырьевых материалов тонкоизмельченных природных цирконовых концентратов (огнеупоры) и смеси синтетических оксидов циркония и кремния (тонкая керамика и пигменты). Перспективным является метод полного (Медков М.А., Карелин В.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. и др.) и частичного фторирования гидродифторидом аммония силикатных материалов с целью получения оксидных и силикатных керамических материалов (Погребенкова В.В., Андреев А.А. и др.).

Во второй главе «Характеристики исходных материалов, методы исследования и методология работы» приведены характеристики исходных компонентов: талькового, энстатитового, форстеритового и цирконового концентратов, а также плазмодиссоциированного циркона (химический и фазовый состав материалов приведен в таблицах 1 и 2).

Таблица 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

Таблица 2 - 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 (ZrO ₂ + SiO ₂)	65,64	1,33	32,00	0,64	0,14	0,25	Бадделит, аморфный кремнезем

Исходные материалы подвергались предварительному измельчению в шаровых мельницах до эквивалентного размера частиц по прибору ПСХ-2, равному 2 – 3 мкм (реальный размер частиц по данным электронной микроскопии составляет 1 – 10 мкм). В качестве фторирующего агента использовался гидрофторид аммония (ГДФА). Материалы исследовались методами рентгенофазового анализа (ДРОН-3М), рентгеноструктурного анализа (Shimadzu XRD-7000), электронномикроскопического анализа (Jeol JSM6000), синхронного термического анализа с приставкой для масс-спектрометрии (NETZSCH STA 449 f3 Jupiter), рентгенофлуоресцентного анализа (Oxford Instruments X-Supreme 8000). Анализ удельной поверхности порошков осуществлялся по методу БЭТ (Сорбтометр-М). Спектральные характеристики пигментов определялись на спектрофотометре ЛОМО СФ-256 УВИ. Электрофизические свойства керамики определялись на установках УКДП-1 (метод волноводно-диэлектрического резонанса) и анализаторе импеданса Keysight E4991B. Термостойкость цирконовой керамики определялась по разнице температур до разрушения при термоциклировании. Приведена методологическая схема проведения исследования.

В третьей главе «Физико-химические закономерности процессов фторирования магнезиальносиликатных минералов гидрофторидом аммония и технология керамических материалов на основе фторированного талька» приведены основные экспериментальные результаты исследований по фторированию силикатов магния и получению керамических диэлектриков на основе фторированного талька. **В четвертой главе «Физико-химические закономерности процессов фторирования силиката циркония гидрофторидом аммония и технология получения керамики на основе фторированного циркона»** приведены результаты исследований по фторированию природного циркона и плазмодиссоциированного циркона (ПДЦ) и получению огнеупорных термостойких материалов на основе фторированного силиката циркония.

Результаты экспериментальных исследований кинетических процессов и фазообразования при фторировании силикатов магния и силикатов циркония (3 и 4 главы). Определены кинетические характеристики реакций взаимодействия силикатов магния и циркония с гидрофторидом аммония (ГДФА). Кажущаяся энергия активаций фторирования форстерита, энстатита, талька и плазмодиссоциированного циркона (ПДЦ) составляет 15,0, 14,0, 11,3 и 13,9 кДж/моль соответственно. Лимитирующей стадией является диффузия ионов ГДФА через границу раздела фаз реагент-продукт. Кажущаяся энергия активации процесса фторирования природного циркона составляет 32,7 кДж/моль, лимитирующей стадией реакции является химическое взаимодействие между минералом и фторирующим агентом. Процесс фторирования адекватно описывается моделью образования зародышей продуктов реакции и их последующего роста $-f(\alpha) = 1 - (1 -$

$\alpha)^{1/n}$ ($n = 2$ для реакций фторирования форстерита, энстатита, талька и ПДЦ, $n = 1,5$ для реакции фторирования природного циркона). Наибольшая скорость фторирования достигается при температуре 210 °С, оптимальная температура фторирования, при которой достигается высокая скорость, но не происходит взаимодействие фторирующего агента с материалом тигля – 180 °С. Компонентные смеси ГДФА с минералами для их частичного фторирования составлялись в предположении о взаимодействии ГДФА со структурным SiO_2 в их составе (в случае ПДЦ – с механическим SiO_2) с образованием промежуточных полупродуктов с проектируемым мольным соотношением $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ (Si/Mg) и $\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2$ (Si/Zr).

При частичном фторировании силикатов образуются кремнефтористые комплексы аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ и химически активированные силикаты магния и циркония. Побочными продуктами реакции фторирования являются $(\text{NH}_4)_2\text{MgF}_4$ и $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$. Количество продуктов фторирования увеличивается с ростом содержания ГДФА в смесях фторирующего агента с минералами (отношение $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{минерал}$). Термообработка профторированных минералов при температуре 400 – 600 °С приводит к сублимации кремнефторидов аммония и разложению $(\text{NH}_4)_2\text{MgF}_4$ и $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ до MgF_2 и ZrF_4 соответственно. Это приводит к обескремниванию минералов, что выражается в уменьшении мольных отношений Si/Mg (рисунок 1) и Si/Zr (рисунок 2).

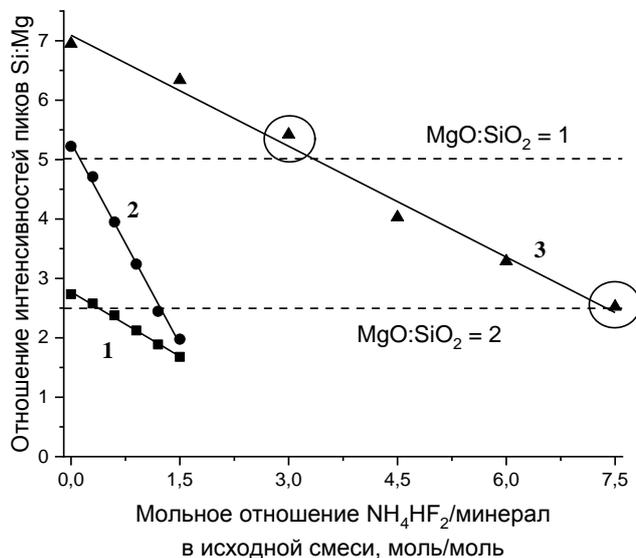


Рисунок 1 - Зависимость отношения интенсивности пиков $\text{SiK}\alpha_1$ (1,739 кэВ) и $\text{MgK}\alpha_1$ (1,252 кэВ) по результатам рентгеноспектрального флуоресцентного анализа от мольного отношения $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{минерал}$ в прокаленных при 400 °С продуктах фторирования минералов: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

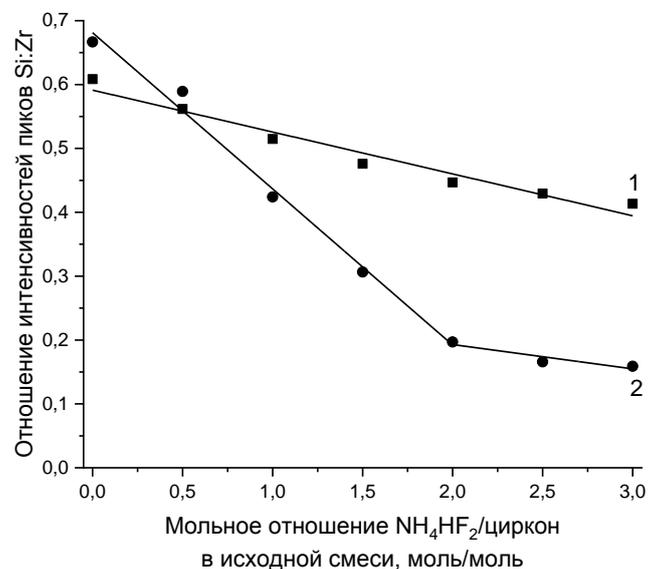


Рисунок 2 - Зависимость отношения интенсивности пиков $\text{SiK}\alpha_{1,2}$ (1,739 кэВ) и $\text{ZrL}\alpha_{1,2}$ (2,060 кэВ) по результатам рентгеноспектрального флуоресцентного анализа от мольного отношения $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{циркон}$ в прокаленных продуктах фторирования циркона: 1 – природный циркон, прокалывание при 400 °С; 2 – плазмодиссоциированный циркон, прокалывание при 600 °С

Процессы фторирования минералов, сублимации кремнефторидов аммония и разложения фторометаллатных комплексов сопровождаются разрушением зерен исходных силикатов и дефектообразованием на их поверхности (рисунок 3), что выражается в увеличении удельной поверхности полученных порошков, которая находится в функциональной зависимости от мольного отношения ГДФА/минерал в исходной смеси для фторирования. Наиболее высокий прирост удельной поверхности с 2,5 до 43,0 м²/г характерен для фторированного талька вследствие его слоистой структуры.

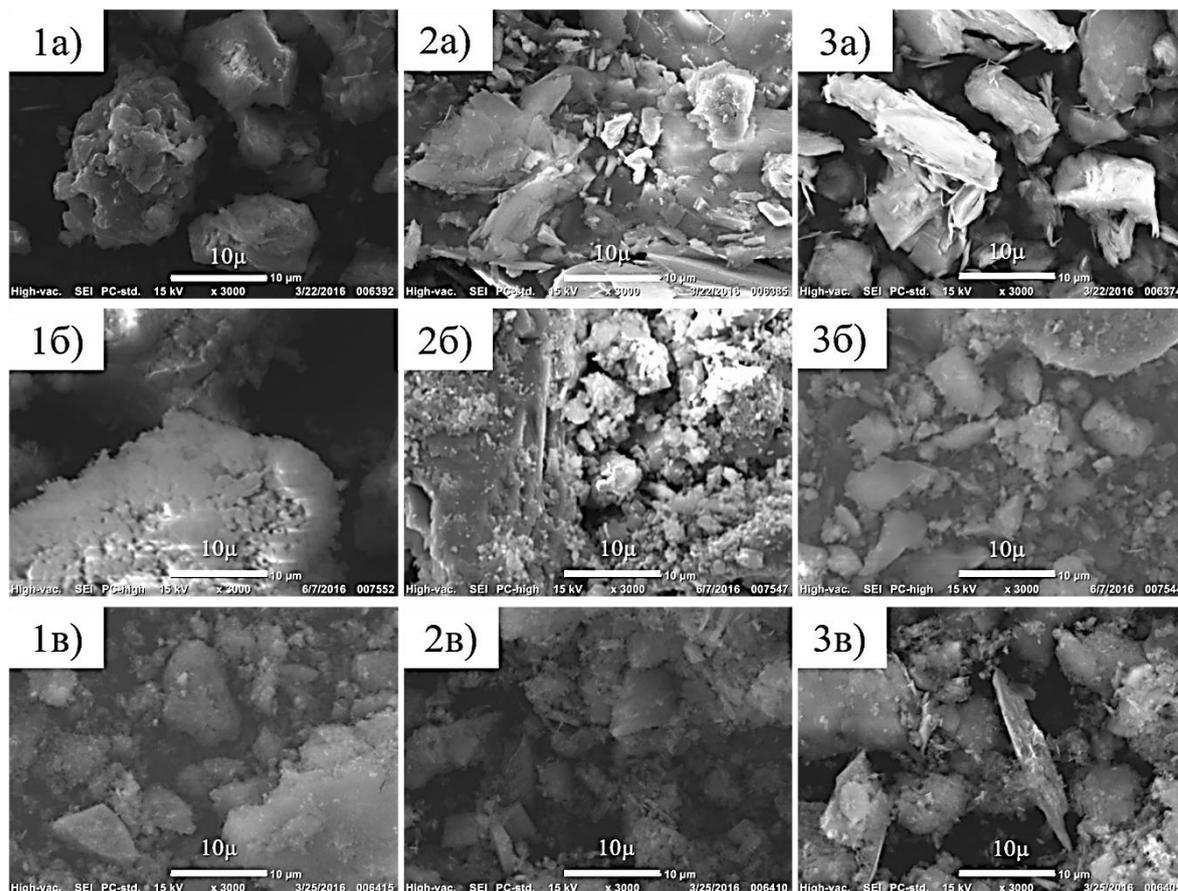


Рисунок 3 – Микрофотографии порошков: а) исходные минералы; б) продукты фторирования минералов с использованием гидрофторида аммония; в) продукты фторирования минералов после термообработки при 400 °С: 1 – форстерит, 2 – энстатит, 3 – тальк

Полученные в результате частичного фторирования гидрофторидом аммония и последующей термообработки материалы на основе энстатита, форстерита, талька, природного циркона и ПДЦ представляют собой порошковые материалы, обедненные SiO₂ относительно исходных минералов. 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 активные прекурсоры, на основе которых возможно получение магнезиальносиликатной и цирконовой керамики.

Результаты экспериментальных исследований процессов фазообразования при обжиге прекурсоров на основе фторированных силикатов магния, процессов синтеза керамики на основе фторированного талька и исследование ее свойств (3 глава). MgF_2 в составе прекурсоров на основе силикатов магния частично пирогидрализуется с образованием низкокristаллического MgO и частично минерализует процессы образования форстерита Mg_2SiO_4 из активированных энстатита и талька. При 1000 – 1100 °С MgF_2 взаимодействует с активированными силикатами магния с образованием норбергита $Mg_2SiO_4 \cdot MgF_2$ и хондродита $2Mg_2SiO_4 \cdot MgF_2$, которые при 1180 – 1195 °С инконгруэнтно плавятся с образованием форстерита и галогенидно-силикатного расплава. Происходит кристаллизация аморфной части прекурсора с образованием форстерита, при этом избыточный оксид магния кристаллизуется в виде самостоятельной фазы. На основе фторированных форстерита и энстатита при 1300 °С получены материалы состава MgO - Mg_2SiO_4 и Mg_2SiO_4 - $MgSiO_3$ соответственно. Количество MgO и Mg_2SiO_4 увеличивается с ростом соотношения ГДФА/минерал в исходной смеси для фторирования.

При обжиге прекурсора на основе фторированного талька с мольным отношением NH_4HF_2 /тальк = 3,0 моль/моль возможно получение чистого протоэнстатита при 1100 °С (кристаллизация $MgSiO_3$ из продуктов обжига чистого талька происходит при 1300 °С). Данный прекурсор является перспективным для получения протоэнстатитовой керамики, поскольку он не образует при обжиге примесный кристобалит, а также характеризуется умеренными (12 – 14 %) потерями при прокаливании. Керамика на основе метасиликатного прекурсора спекается до водопоглощения 0,9 % и относительной плотности 92 % в твердой фазе при температуре 1425 – 1450 °С (прочность при сжатии керамики достигает 158 МПа). Для интенсификации процессов спекания протоэнстатитовой керамики к прекурсоры вводились добавки BaO и ZnO (таблица 3).

Таблица 3 – Свойства керамики на основе фторированного талька (мольное отношение NH_4HF_2 /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

Добавка BaO способствует образованию при обжиге эвтектического расплава BaO - MgO - SiO_2 при 1110 °С, способствуя образованию фарфороподобной структуры

материала (рисунок 4) и мелкой кристаллизации зерен (1,5 – 3 мкм) протоэнстатита за счет термохимического диспергирования пироксеновых цепочек при обжиге. Увеличение прочностных характеристик керамики с 10 % ВаО со 150 до 300 – 350 МПа достигается за счет модифицирования ее стеклофазы 1 – 3 % мас. Al_2O_3 . Это приводит к увеличению температуры спекания материалов до 1275 °С.

Керамика с добавкой ZnO (рисунок 5) спекается в твердой фазе, интенсификация процессов ее спекания обусловлена ускорением диффузии за счет образования твердых растворов $(Mg,Zn)SiO_4$. При этом происходит разрушение пироксеновых цепочек $MgSiO_3$, керамика характеризуется беспористой однородной структурой с мелкой кристаллизацией зерен протоэнстатита (1 – 2,5 мкм), что обеспечивает ее стабильность и исключительно высокие прочностные характеристики (660 МПа). При увеличении содержания ZnO с 10 до 40 % снижается прочность материалов вследствие образования фазы виллемита Zn_2SiO_4 .

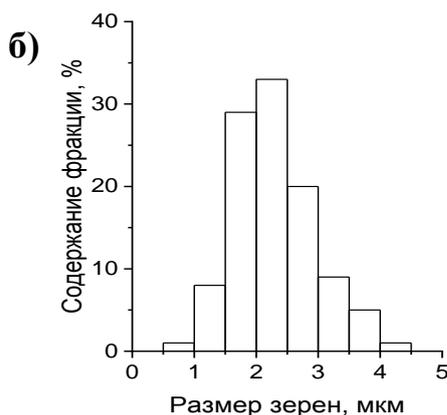
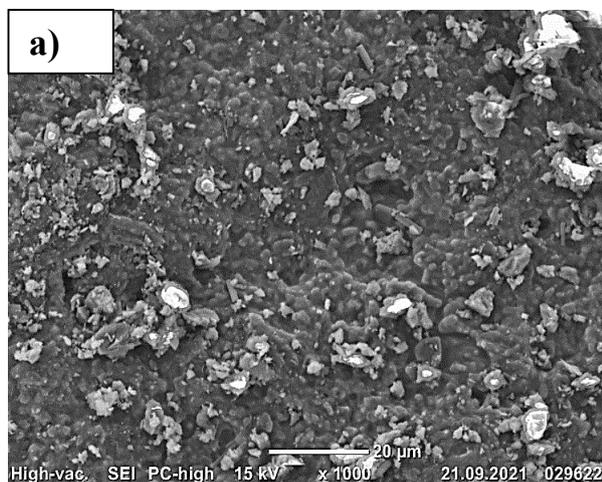


Рисунок 4 – Микрофотографии поверхности керамика на основе фторированного талька (NH_4HF_2 /тальк = 3 моль/моль) с добавкой 10 % ВаО (а) и распределение кристаллических зерен керамики по размерам по данным электронной микроскопии (б)

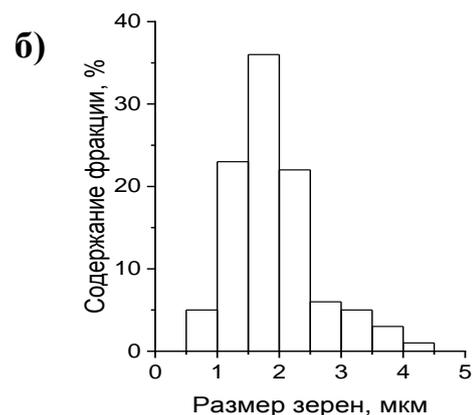
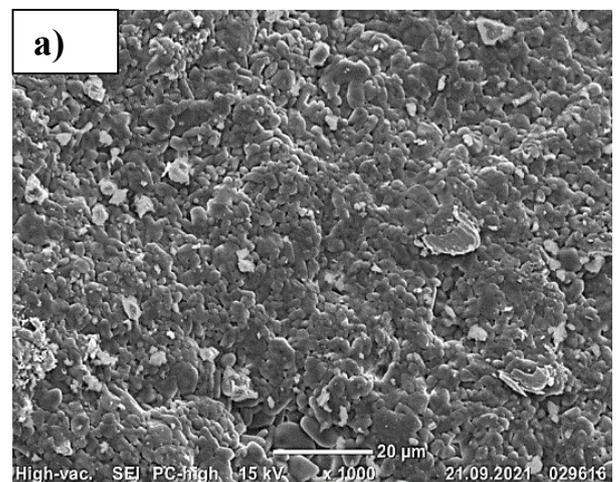


Рисунок 5 – Микрофотографии поверхности керамика на основе фторированного талька (NH_4HF_2 /тальк = 3 моль/моль) с добавкой 10 % ZnO (а) и распределение кристаллических зерен керамики по размерам по данным электронной микроскопии (б)

Фазовый состав керамики с 10 % ВаО и 2 % Al_2O_3 по данным рентгенофазового состава – 26 % стеклофазы, 20 % форстерита, 54 % протоэнстатита. Керамики с

добавкой 10 % ZnO – 82 % протоэнстатита, 18 % твердого раствора $(\text{Mg,Zn})_2\text{SiO}_4$. На основе структурно-энергетической диаграммы действия добавок в магнезиальносиликатных системах сделан вывод о том, что интерес для дальнейших исследований в области синтеза нестареющей кристаллической протоэнстатитовой керамики на основе фторированного талька представляют добавки CoO, NiO и MnO.

Предложена технология производства прекурсора метасиликата магния на основе фторированного талька и протоэнстатитовой керамики на его основе (рисунок б).

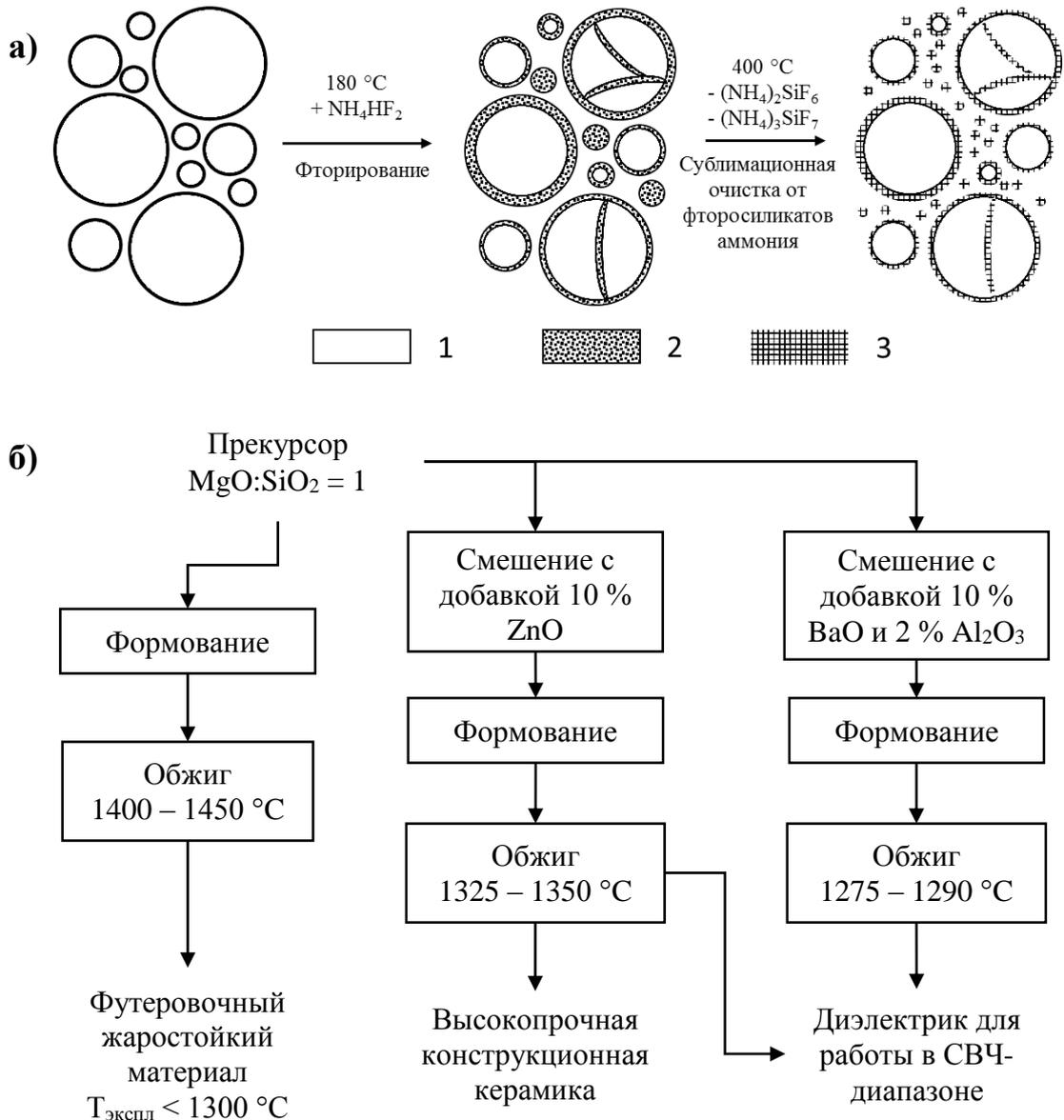


Рисунок б – Схема фторирования талька и получения керамических материалов на его основе: а) схема протекания процесса фторирования при фтораммонийной обработке силикатов магния с использованием гидрофторида аммония: 1 – исходные силикаты магния; 2 – продукты фторирования; 3 – аморфное вещество; б) технологическая схема получения керамики на основе фторированного талька ($\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{талька} = 3$ моль/моль)

На основе прекурсора с добавкой 10 % ZnO и комплексной добавкой 10 % BaO и 2 % Al_2O_3 возможно получение керамических материалов с высокими

электрофизическими и прочностными характеристиками (таблица 4). Керамика с ZnO имеет сопоставимые характеристики с полученной из оксидов керамикой, но характеризуется меньшим размером зерен, более низкой температурой спекания и меньшим временем выдержки. Керамика с добавкой BaO и Al₂O₃ в 2 – 3 превосходит традиционную стеатитовую керамику по показателю угла диэлектрических потерь.

Таблица 4 - Свойства керамики на основе фторированного талька с добавками

Физическое свойство	Добавка к керамике		Известные материалы	
	10 % ZnO	10 % BaO, 2 % Al ₂ O ₃	Mg _{0,85} Zn _{0,15} SiO ₃	СК-1
Предел прочности при сжатии, МПа	662±45	340±20	-	340±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	-	6,0
	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	-	6,0
	10 ГГц	1,2±0,2	1,4 (20 ГГц)	-

Результаты экспериментальных исследований процессов фазообразования при обжиге прекурсоров на основе фторированных силикатов циркония и процессов синтеза керамики на их основе (4 глава). При обжиге прекурсоров на основе фторированного циркона происходит двухступенчатое окисление фторида циркония до оксида циркония в интервале температур 400 – 700 °С. Термическая диссоциация силиката циркония в материалах на основе природного циркона начинается при температуре 1500 °С и протекает полностью при 1700 °С. При обжиге прекурсоров на основе ПДЦ при 300 – 750 °С происходит взаимодействие фторида циркония с SiO₂ с образованием легколетучего SiF₄, что обеспечивает дополнительное обескремнивание ПДЦ. В диапазоне температур 1100 – 1400 °С происходит взаимодействие ZrO₂ с SiO₂ в составе ПДЦ с образованием силиката циркония. Конечный фазовый состав материалов, представленный бадделеитом (*m*-ZrO₂) и цирконом (ZrSiO₄), формируется при температуре 1500 – 1600 °С (рисунок 6).

Количество *m*-ZrO₂ в составе материалов на основе фторированного природного циркона и ПДЦ линейно зависит от степени их фторирования. 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 %.

Материалы на основе фторированного природного циркона не спекаются до нулевого водопоглощения даже при температуре 1600 °С вследствие наличия в их составе ZrO_2 , который при охлаждении керамики переходит из тетрагональной модификации ($t-ZrO_2$) в моноклинную ($m-ZrO_2$), что сопровождается снижением плотности керамики. Керамические материалы на основе ПДЦ при температуре обжига 1600 °С спекаются до водопоглощения, близкого к нулю. Для керамики на основе составов с $NH_4HF_2/ZrSiO_4$, равным 2,5 и 3,0 моль/моль спекание затруднено вследствие высоких значений потерь при прокаливании прекурсоров.

Введение добавки 3,5 % CaO к прекурсорам на основе фторированного природного циркона позволяет получать плотноспеченную бадделеитоцирконовую керамику при температуре 1550 °С за счет образования 12 % мас. эвтектического расплава в системе $CaO-SiO_2-ZrO_2$ ($T_{пл} = 1430$ °С), что обеспечивает спекание керамики по твердофазному механизму с участием жидкой фазы. Введение оксида кальция ускоряет процессы фазообразования и способствует ускорению процессов вторичной рекристаллизации, что обуславливает крупнозернистую структуру материалов (рисунок 7).

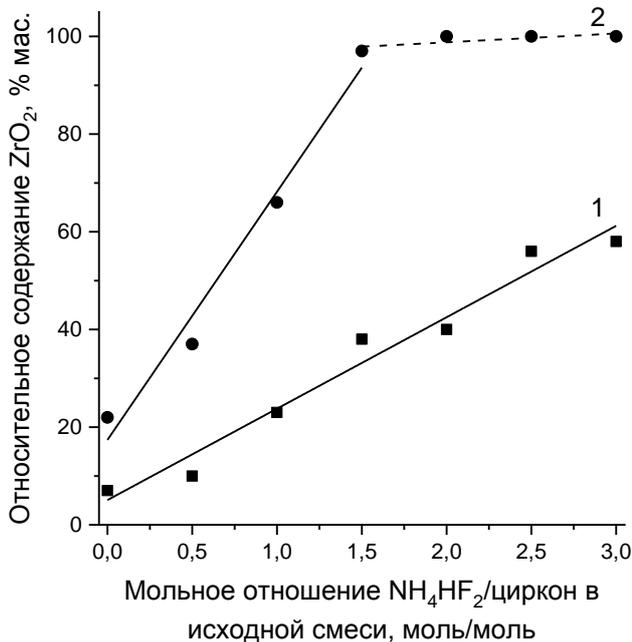


Рисунок 6 - Зависимость относительного массового содержания фазы бадделеита (ZrO_2) в продуктах обжига фторированного циркона от мольного отношения NH_4HF_2 /циркон в исходной смеси:

- 1 – природный циркон;
- 2 – плазмодиссоциированный циркон

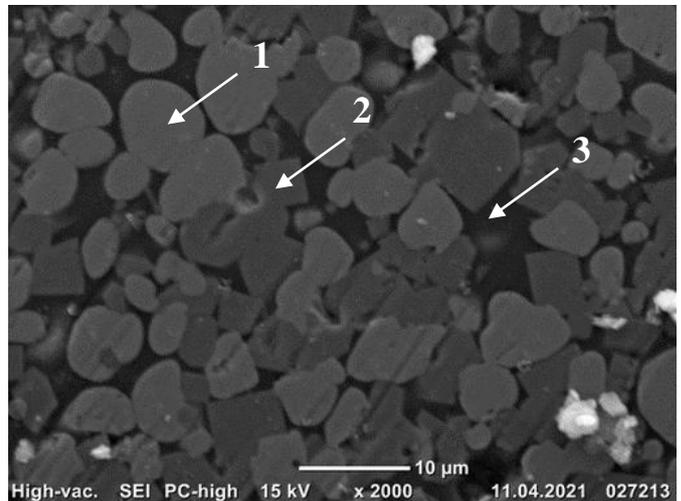


Рисунок 7 – Микроснимок аншлифа керамики на основе фторированного природного циркона ($NH_4HF_2/ZrSiO_4 = 1,5$ моль/моль) с добавкой 3,5 % оксид кальция: 1 – оксид циркония; 2 – силикат циркония; 3 – стеклофаза

Введение добавки 5 % Y_2O_3 к прекурсорам на основе фторированного ПДЦ приводит к стабилизации оксида циркония в тетрагональной форме, что делает возможным получение плотноспеченной керамики при температуре 1500 °С. Также вследствие наличия примесного Al_2O_3 в составе ПДЦ происходит образование эвтектического расплава Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 ($T_{пл} = 1345$ °С), что обеспечивает интенсификацию спекания керамики. Появление эвтектического расплава при обжиге объясняет значительное снижение температуры спекания керамики с 1600 до 1500 °С, а также сохранение кажущейся плотности материалов на том же уровне при уменьшении их общей пористости. Прекурсоры на основе фторированного ПДЦ с небольшой степенью фторирования представляют интерес для использования в технологии керамических цирконовых пигментов. Наибольшую активность в процессах синтеза циркона проявляет прекурсор с мольным отношением ГДФА/ПДЦ, равным 0,3 моль/моль. При данной степени фторирования достигается достаточная степень активации зерен ZrO_2 , что интенсифицирует образование циркона, но это не приводит к образованию избыточного количества фазы оксида циркония при обжиге. Хорошие колориметрические характеристики пигментов на основе данного состава обусловлены вхождением большего количества ионов хромофоров в структуру циркона.

Предложена технология производства прекурсоров на основе фторированного природного циркона и ПДЦ, а также цирконовой керамики на их основе (рисунок 8).

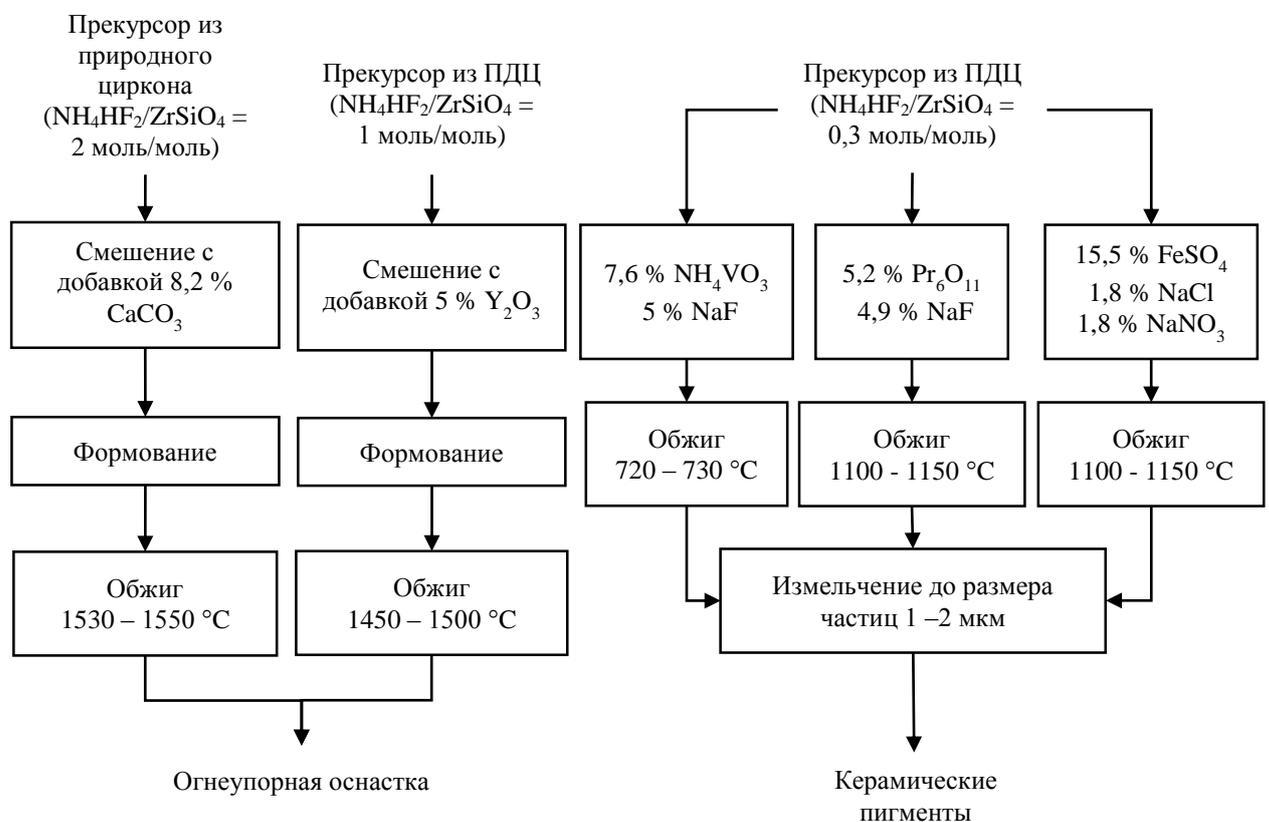


Рисунок 8 – Технологическая схема получения цирконовой керамики на основе фторированного природного и плазмодиссоциированного (ПДЦ) циркона

Процесс получения прекурсоров на основе природного циркона и ПДЦ аналогичен технологии производства прекурсоров на основе фторированного талька. На основе прекурсоров могут быть получены термостойкие огнеупорные материалы (таблица 5), пригодные для использования в металлургии и при производстве элементов дугогасительных камер.

Таблица 5 – 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 °С (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 с высокой устойчивостью к действию температур (более 1400 °С в составе глазурей высокоглиноземистой керамики и в составе корундовой массы ВК-94.2).

В **заклучении** приведены основные итоги диссертационной работы и обозначены перспективы дальнейших исследований.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Частичное фторирование силикатов магния и циркония с использованием гидродифторида 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 гидродифторидом 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 гидродифторидом аммония силикатов магния и плазмодиссоциированного циркона является диффузия фторирующего агента через границу раздела фаз реагент-продукт. При взаимодействии природного циркона с гидродифторидом 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 низкокристаллический тетрафторомагнат аммония.

4. Количество гидродифторида 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 гидродифторида 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 гидродифторида 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 гидродифторида 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 гидродифторида 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 гидродифторида 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.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. **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.

Публикации в изданиях, индексируемых в Scopus и Web of Science:

2. **Sharafeev, Sh.M.** Phase formation processes in natural magnesium silicates of various structures by ammonium fluoride treatment / Sh.M. Sharafeev, V.M. Pogrebenkov // Refractories and Industrial Ceramics (English translation from Novye Ogneupory). – 2020. – Vol. 61. – N. 2. – P. 200 – 206.

3. **Sharafeev, Sh.M.** Composite zircon ceramics based on raw materials activated by ammonium bifluoride / Sh.M. Sharafeev, V.I. Vereshchagin // Refractories and Industrial Ceramics (English translation from Novye Ogneupory). – 2021. – Vol. 62. – N. 3. – P. 337 – 342.

4. **Sharafeev, Sh.M.** Phase formation processes at low-temperature fluorination of zirconium silicate / Sh.M. Sharafeev, V.I. Vereshchagin // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya [ChemChemTech] (English translation from Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya). – 2021. – Vol. 64. – N. 4. – P. 67 – 72.

Публикации в других изданиях:

5. **Шарафеев, Ш.М.** Процессы деструкции при фтораммонийной обработке природных силикатов магния / Ш.М. Шарафеев // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета, г. Томск, 4 – 8 апреля 2016 г. Т. 2. – Изд-во ТПУ, 2016. – С. 687 – 689.

6. **Шарафеев, Ш.М.** Влияние фторидной активации силиката циркония на фазовый состав цирконового керамики / Ш.М. Шарафеев, В.М. Погребенков // Новые материалы и перспективные технологии: сборник трудов IV Междисциплинарного научного форума с международным участием, г. Москва, 27 – 30 ноября 2018 г. – ООО «Буки Веди», 2018. – С. 366 – 369.

7. **Шарафеев, Ш.М.** Фтораммонийная обработка продуктов плазменной диссоциации цирконового концентрата / Ш.М. Шарафеев // Проблемы геологии и

освоения недр: труды XXII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 155-летию со дня рождения академика В.А. Обручева, 135-летию академика со дня рождения М.А. Усова и 110-летию выпуска горных инженеров в Сибири, г. Томск, 2 – 7 апреля 2018 г. Т. 2. – Изд-во ТПУ, 2018. – С. 486 – 488.

8. **Шарафеев, Ш.М.** Фтораммонийная обработка природного магнезиальносиликатного сырья для синтеза кристаллических фаз высокочастотной керамики / Ш.М. Шарафеев // Современные проблемы радиоэлектроники: сборник трудов XXI Всероссийской научно-технической конференции, г. Красноярск, 3 – 4 мая 2018 г. – Изд-во СФУ, 2018. – С. 457 – 460.

9. **Шарафеев, Ш.М.** Регулирование фазового состава керамики в системе силикат циркония – диоксид циркония / Ш.М. Шарафеев, В.М. Погребенков // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сборник материалов VII Всероссийской конференции с международным участием, г. Чебоксары, 19 – 20 апреля 2018 г. – Изд-во ЧувГУ. – С. 177.

10. **Шарафеев, Ш.М.** Синтез бадделеитоцирконовой керамики из активированного гидродифторидом аммония сырья / Шарафеев Ш.М., Погребенков В.М. // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: сборник материалов VII Международной конференции с элементами научной школы, г. Суздаль, 1 – 5 октября 2018 г. – Изд-во ИМЕТ РАН, 2018. – С. 411 – 412.

11. **Шарафеев, Ш.М.** Синтез пигментов на основе продуктов фтораммонийной обработки циркона / Ш.М. Шарафеев // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIX Международной научно-практической конференции им. Профессора Л.П. Кулева, г. Томск, 21 – 24 мая 2018 г. – Изд-во ТПУ, 2018. – С. 162 – 163.

12. **Шарафеев, Ш.М.** Ванадийцирконовые пигменты на основе активированного природного циркона / Ш.М. Шарафеев // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня рождения академика К.И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения профессора К.В. Радугина, г. Томск, 8 – 12 апреля 2019 г. Т. 2. – Изд-во ТПУ, 2019. – С. 414 – 416.

13. **Шарафеев, Ш.М.** Ванадийцирконовые пигменты на основе активированного в плазме циркона / Ш.М. Шарафеев // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международной научно-практической конференции им. Профессора Л.П. Кулева, г. Томск, 20 – 23 мая 2019 г. – Изд-во ТПУ, 2019. – С. 130 – 131.

14. **Sharafeev, Sh.M.** Zirconium silicate materials based on plasma dissociated zircon / Sh.M. Sharafeev // Mendeleev 2019: Book of abstracts XI International Conference

on Chemistry for Young Scientists, г. Санкт-Петербург, 9 – 13 сентября 2019 г. – ООО «Издательство ВВМ», 2019. – С. 127.

15. **Шарафеев, Ш.М.** Получение керамических материалов на основе активированного цирконового концентрата / Ш.М. Шарафеев, В.М. Погребенков // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXIV Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 75-летию Победы в Великой Отечественной войне, г. Томск, 6 – 10 апреля 2020 г. Т. 2. – Изд-во ТПУ, 2020. – С. 384 – 385.

16. **Шарафеев, Ш.М.** Исследование процессов синтеза цирконовой керамики на основе природного циркона / Ш.М. Шарафеев // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга, г. Томск, 21 – 24 мая 2020 г. – Изд-во ТПУ, 2020. – С. 147 – 148.

17. **Шарафеев, Ш.М.** Синтез композиционных керамических материалов на основе циркониевого сырья / Ш.М. Шарафеев // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXV Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию горно-геологического образования в Сибири, 125-летию со дня основания Томского политехнического университета, г. Томск, 5 – 9 апреля 2021 г. Т. 2. – Изд-во ТПУ, 2021. – С. 330 – 332.