

## ПРОБЛЕМЫ ГЕОЛОГИИ И ОСВОЕНИЯ НЕДР

Данные таблицы 2 показывают, что при исходном расходе цемента и стандартном режиме ТВО прочность легкого бетона классов В10, В20 и В25 в 1 сут возрасте после пропаривания составляет 68-72% от 28 сут показателя. Добавка СП (1%) при сниженном на 10-20 % расходе цемента за счет ускоряющего твердения действия сокращает цикл ТВО на 4 ч и обеспечивает достижение прочности образцов в 1 сут возрасте после пропаривания в размере 70-82 %.

Для конструкционных легких бетонов важными показателями являются призмная прочность, коэффициент призмной прочности, прочность на растяжение при изгибе, модуль упругости и коэффициент Пуассона [3]. Для определения этих физико-механических характеристик согласно принятой методике использовали составы легкого бетона классов В15, 20 и 25 без и с добавкой 1% СП, при твердении образцов в нормальных условиях и после ТВО (2+3+4+3 ч) через 28 сут твердения. При этом для составов легкого бетона без добавки расход цемента принят исходным, а с добавкой СП сокращенным на 10-15% в зависимости от класса бетона. Как видно из таблицы 3 коэффициент призмной прочности легкого бетона на пористом заполнителе из кварцевого порфира без добавки находится в пределах 0,81-0,84, а с добавкой СП – 0,84-0,87.

Таблица 3

Показатели коэффициента призмной прочности легкого бетона

№ п/п	Класс бетона	Нормального твердения			Пропаренный		
		R <sub>сж</sub> , МПа		K <sub>пр</sub>	R <sub>сж</sub> , МПа		K <sub>пр</sub>
		кубиковая	призмная		кубиковая	призмная	
Бетон без добавки							
1	В10	15,5	12,5	0,81	14,5	12,0	0,82
2	В20	25,0	20,8	0,83	24,5	20,6	0,84
3	В25	31,0	26,0	0,84	30,0	24,9	0,83
Бетон с добавкой СП (1 %)							
4	В10	16,0	13,5	0,85	15,0	12,6	0,84
5	В20	26,0	22,2	0,87	25,5	21,9	0,86
6	В25	31,5	27,0	0,86	30,5	25,9	0,85

Увеличение дозировки СП до 1,1 % приводит к некоторому спаду прочности, связанному с избытком пластификатора. При этом R<sub>сж</sub> цементного камня в 28-ми сут возрасте повышается на 22-32 %. Поэтому дозировку добавки СП целесообразно принять 1 %. Кинетика прочности цементного камня во времени показывает, что при содержании добавки СП 1 % через трое суток R<sub>сж</sub> увеличивается в 2 раза, а через 28 сут нормального твердения повышается на 32 % по сравнению с цементом без добавки.

### Литература

1. Газиев У.А., Акрамов Х.А. Отходы промышленности в производстве строительных материалов и изделий. Учебник. – Ташкент, 2015. – 315 с.
2. Шакиров Т.Т. Технология получения пористого заполнителя из кварцевого порфира и отхода угледобычи для легкого бетона: Автореферат. Дис. ... канд. тех. наук. – Ташкент, 2010. – 21 с.

## ФТОРАММОНИЙНАЯ ОБРАБОТКА ПРОДУКТОВ ПЛАЗМЕННОЙ ДИССОЦИАЦИИ ЦИРКОНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Ш.М. Шарфеев

Научный руководитель – профессор В.М. Погребенков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

### Введение

Значительный интерес к композиционным керамическим материалам на основе матрицы силикатов обусловлен их высокими функциональными свойствами. Отмечается [4], что перспективным является использование в качестве матрицы силиката циркония ( $ZrSiO_4$ ), поскольку данное соединение обладает значительной огнеупорностью, высокой химической и термической стойкостью при малом коэффициенте термического расширения. Ограниченное применение материалов на основе силиката циркония связано с их относительно невысокой прочностью относительно других керамических конструкционных материалов.

Улучшение механических характеристик материалов на основе матрицы силиката циркония возможно путем его армирования фазой диоксида циркония различных модификаций [7]. Это обусловлено структурными и технологическими факторами [5, 6]: при синтезе материалов из смеси чистых оксидов или по золь-гель методу изменение соотношения оксидов циркония и кремния позволяет регулировать фазовый состав и структуру получаемых керамических композиций.

Существующие методы получения керамики в системе  $ZrSiO_4 - ZrO_2$  имеют ряд недостатков: дороговизна синтетического сырья, необходимость высокой степени гомогенизации реагентов, а также значительные температуры обжига материалов. В связи с этим отмечается [3], что большой интерес для получения данного вида материалов представляет использование плазмообработанного цирконового концентрата. При плазменной обработке происходит диссоциация циркония, представляющего собой силикат циркония, на составляющие оксиды, при этом

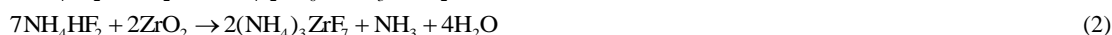
получившийся продукт представлен сфероидами, в которых тонкодисперсный диоксид циркония окружен аморфным оксидом кремния. Авторы работ [1, 2] отмечают высокую реакционную способность образующегося кремнезема, что позволяет достаточно легко удалить его из системы. Это в свою очередь позволяет регулировать состав и структуру получаемых керамических материалов.

Одним из перспективных и удобных реагентов для удаления свободного и структурного оксида кремния является гидрофторид аммония ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ), обладающий в расплавленном состоянии высокой химической активностью и образующий при реакции с силикатами удобные для последующего сублимационного удаления фторосиликаты аммония [9]. При таком обескремнивании минералов происходит активация исходного вещества, что делает его более активным к твердофазным взаимодействиям, характерным в технологии функциональных керамических материалов. Таким образом, исследование процессов, протекающих при фтораммонийной обработке циркона и продуктов его плазменной обработки, для последующего синтеза керамических материалов на основе фазы циркона является актуальным.

**Цель работы:** исследование процессов фазообразования и деструкции, сопровождающих фтораммонийную обработку циркона и продукта его плазменной диссоциации.

**Методика проведения работы**

В качестве объектов исследования использовались природный цирконовый концентрат марки КЦЗ и продукт его плазменной обработки. Материалы предварительно измельчались в барабанных мельницах корундовыми мелющими телами до величины удельной поверхности порядка  $3500 \text{ см}^2 / \text{г}$ , измеренной на ПСХ-2. В качестве фторирующего агента использовался аммоний фтористый кислый марки ч.д.а. по ГОСТ 9546-75. Составы шихт измельченных материалов с гидрофторидом аммония (приведены в таблице) рассчитывались согласно уравнению реакции 1 без учета протекания побочной реакции 2:



Таблица

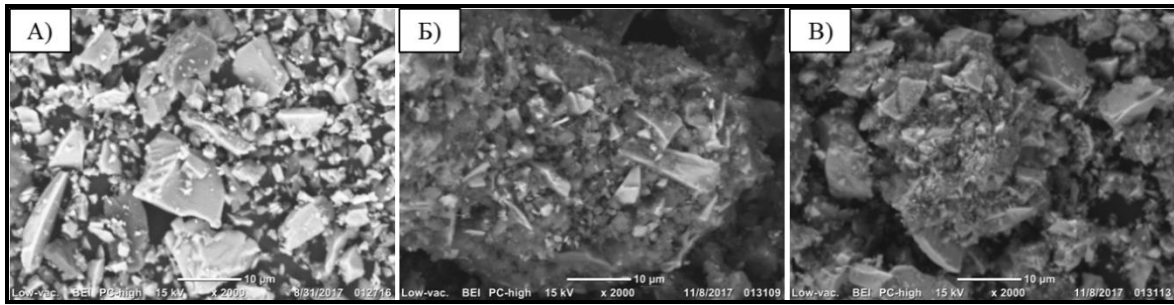
Компонентные составы шихт для фторирования

№	Количество гидрофторида аммония на 1 моль циркона	моль на	Массовое содержание циркона в шихте, мас. %	Массовое содержание гидрофторида аммония в шихте, мас. %	Теоретическая формула продукта фторирования
0	0,0		100,00	0,00	$\text{ZrO}_2 \times \text{SiO}_2$
1	0,5		86,54	13,46	$\text{ZrO}_2 \times (5/6)\text{SiO}_2$
2	1,0		76,27	23,73	$\text{ZrO}_2 \times (2/3)\text{SiO}_2$
3	1,5		68,18	31,82	$\text{ZrO}_2 \times (1/2)\text{SiO}_2$
4	2,0		61,64	38,36	$\text{ZrO}_2 \times (1/3)\text{SiO}_2$
5	2,5		56,24	43,76	$\text{ZrO}_2 \times (1/6)\text{SiO}_2$
6	3,0		51,72	48,28	$\text{ZrO}_2$

Фторирование проводилось в безградиентной печи в корундовых тиглях при температуре  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Продукты фторирования измельчались в фарфоровой ступке, после чего производилась их термообработка при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  для сублимационной очистки нелетучих продуктов фторирования от гексафторосиликата аммония и остаточного непрореагировавшего фторирующего агента. Полученные вещества были проанализированы на аппарате для рентгенофазового анализа ДРОН-4М, микрофотографии были получены с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6000.

**Результаты**

Рентгенофазовый анализ исходных материалов выявил, что исходный цирконовый концентрат сложен единственной кристаллической фазой – минералом цирконом  $\text{ZrSiO}_4$ , а плазмодиссоциированный цирконовый концентрат – моноклинным диоксидом циркония (кремнезем в системе присутствует в рентгеноаморфном состоянии). Согласно результатам рентгенофазового анализа, основным продуктом фторирования в обоих случаях является гексафторосиликат аммония, интенсивность рефлексов которого увеличивается по мере увеличения содержания гидрофторида аммония в исходной шихте. Рефлексы, соответствующие фазе гептафтороцирконата аммония, имеют невысокую интенсивность. Исходный цирконовый концентрат в силу более высокой инертности циркона подвергается разрушающему действию фторирующего агента в меньшей степени (рисунки 1 и 2).

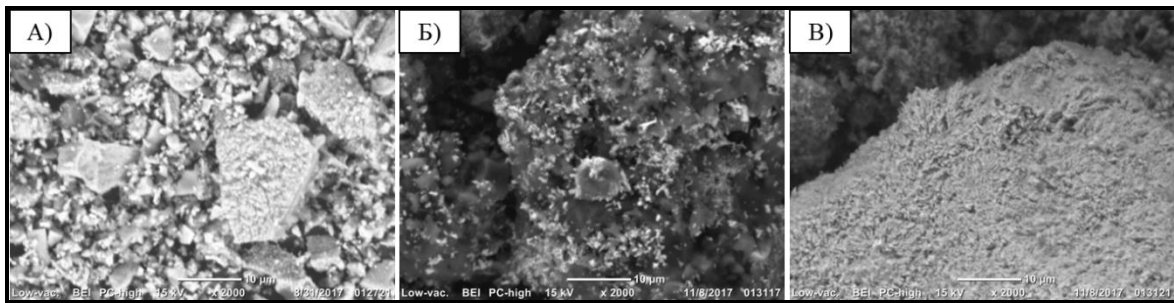


**Рис. 1** Микрофотографии исходного цирконового концентрата (А), после фторирования (Б) и после сублимационной очистки (В) при увеличении 2000

Рентгенограммы нелетучих продуктов фторирования свидетельствуют о том, что в процессе сублимационной очистки происходит не только возгонка гексафторосиликата аммония, но также и разложение гептафтороцирконата циркония до фтороцирконата состава  $\text{NH}_4\text{Zr}_2\text{F}_9$ , что согласуется с приведенными в литературе [8] данными (схема разложения представлена реакцией 3).



Таким образом, в результате фтораммонийной обработки циркона и плазмодиссоциированного циркона происходит преимущественно обескремнивание систем, однако при увеличении количества гидрофторида аммония в исходной шихте интенсифицируется процесс образования гептафтороцирконата аммония, который при дальнейшей термообработке претерпевает диссоциацию, конечным результатом которой является образование фазы тетрафторида циркония. Это должно положительным образом сказаться при синтезе цирконовой керамики за счет интенсификации процессов массопереноса в системе  $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$  [5].



**Рис. 2** Микрофотографии плазмобработанного цирконового концентрата (А), после фторирования (Б) и после сублимационной очистки (В) при увеличении 2000

Фтораммонийная обработка позволяет регулировать химический состав исходных материалов, а также приводит к некоторому дефектообразованию в их исходных структурах (что выражается в ослаблении и размывании рефлексов исходных веществ на рентгенограммах). Это должно привести к интенсификации процессов спекания и синтеза фазы циркона при высокотемпературном обжиге полученных материалов.

#### Литература

1. Evans A.M. Composition and microstructure of dissociated zircon produced in a plasma furnace // Journal of Materials Science. – 1977. – Vol. 12. – P. 779 – 790.
2. McPherson R. Spherulites and phase separation in plasma dissociated zircon // Journal of Material Science. – 1984. – Vol. 19. – P. 2696 – 2704.
3. McPherson R. Zircon-zirconia ceramics prepared from plasma dissociated zircon // Communications of the American Ceramic Society. – 1982. – Vol. 19. – P. 57 – 59.
4. Rendtorff N.M. Zircon-zirconia ( $\text{ZrSiO}_4 - \text{ZrO}_2$ ) dense ceramic composites by spark plasma sintering // Journal of the European Ceramic Society. – 1992. – Vol. 10. – P. 291 – 298.
5. Spearing D.R. Zircon synthesis via sintering of milled  $\text{SiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  // Communications of the American Ceramic Society. – 1988. – Vol. 91. – P. 1964 – 1966.
6. Veytizou C. Preparing of zircon bodies from amorphous precursor powder synthesized by sol-gel processing // Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – Vol. 22. – P. 2901 – 2909.
7. Wei W.J. Phase transformation and microstructure of a dense zircon-zirconia composite // Journal of the European Ceramic Society. – 1992. – Vol. 10. – P. 291 – 298.
8. Блюменталь У.Б. Химия циркония / пер. с англ.; ред. Л.Н. Комиссаров, В.И. Сеницын. – М: Изд-во иностранной литературы, 1963. – 345 с.
9. Медков М.А. Гидрофторид аммония – перспективный реагент для комплексной переработки минерального сырья // Вестник ДВО РАН. – 2011. – № 5. – С. 60 – 65.