

УДК 666.76

## ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, СОСТАВ И СТРУКТУРА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ CaO—TiO<sub>2</sub>—ZrO<sub>2</sub>

© Канд. техн. наук О.А. Сергеевич<sup>1</sup>, канд. техн. наук Т.В. Колонтаева<sup>2</sup>,  
канд. техн. наук Е.М. Дятлова<sup>1</sup>, канд. техн. наук А.А. Шевченко<sup>3</sup>,  
канд. техн. наук Е.О. Богдан<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь

<sup>3</sup> Белорусский государственный аграрный технический университет, г. Минск, Беларусь

В статье приведены разработанные составы масс для получения керамических материалов на основе системы CaO—TiO<sub>2</sub>—ZrO<sub>2</sub> и результаты исследования их структурно-фазовых характеристик. На кривых ДСК исходных смесей эндотермический эффект в интервале температур 750—910 °С обусловлен диссоциацией CaCO<sub>3</sub>, посредством которого вводился CaO, его интенсивность практически не зависит от замены ZrO<sub>2</sub> на TiO<sub>2</sub>. Эндотермический эффект с минимумом при 1170 °С обусловлен переходом ZrO<sub>2</sub> из моноклинной в тетрагональную модификацию с некоторым увеличением объема образцов. Рентгенофазовый анализ показал, что опытные образцы синтезированных керамических материалов имеют сложный фазовый состав, который представлен кристаллами ZrO<sub>2</sub> в тетрагональной модификации, титанатом кальция (CaTiO<sub>3</sub>) и рутилом (TiO<sub>2</sub>). Установлено положительное влияние добавок MgO на структуру и свойства керамики на основе данной системы. Разработанные керамические материалы на основе твердых растворов ZrO<sub>2</sub>, а также цирконата и титаната кальция, являются химически инертными для большинства керамических сегнето- и пьезоэлектриков, и могут быть использованы в качестве огнеупорных подложек в производстве деталей электронной техники.

**Ключевые слова:** керамические материалы, система CaO—TiO<sub>2</sub>—ZrO<sub>2</sub>, стабилизирующие добавки, поведение при нагревании, фазовый состав, структура, спекание.

The article presents the developed compositions of masses for obtaining ceramic materials based on the CaO—TiO<sub>2</sub>—ZrO<sub>2</sub> system and the results of studying their structural and phase characteristics. On the DSC curves of the initial mixtures, the endothermic effect in the temperature range 750—910 °C is due to the dissociation of CaCO<sub>3</sub>, through which CaO was introduced; its intensity is practically independent of the replacement of ZrO<sub>2</sub> by TiO<sub>2</sub>. The endothermic effect with a minimum at 1170 °C is due to the transition of ZrO<sub>2</sub> from the monoclinic to the tetragonal modification with a slight increase in the sample volume. X-ray phase analysis showed that the prototypes of the synthesized ceramic materials have a complex phase composition, which is represented by crystals of ZrO<sub>2</sub> in the tetragonal modification, calcium titanate (CaTiO<sub>3</sub>) and rutile (TiO<sub>2</sub>). The positive effect of MgO additions on the structure and properties of ceramics based on this system has been established. The developed ceramic materials based on ZrO<sub>2</sub> solid solutions, as well as calcium zirconate and titanate, are chemically inert for most ceramic ferroelectrics and piezoelectrics, and can be used as refractory substrates in the production of electronic components.

**Keywords:** ceramic materials, CaO—TiO<sub>2</sub>—ZrO<sub>2</sub> system, stabilizing additives, behavior on heating, phase composition, structure, sintering.



Дятлова Е.М.

**Введение.** Циркониевая керамика находит широкое применение в различных отраслях техники. Она исполь-

зуется в качестве твердых электролитов для работы при высоких температурах, например, в топливных элементах, где

температуры достигают 1000–1200 °С, в высокотемпературных нагревателях для разогрева в печах до 2200 °С. В качестве огнеупоров используется при высокотемпературных плавках ряда металлов и сплавов, в частности, Pt, Ti, Rh, Pd, Ru, Zr и др. Благодаря низкой теплопроводности, отличной химической стойкости, большой твердости и прочности ZrO<sub>2</sub>, циркониевая керамика используется в ракетных, реактивных и других двигателях, в атомном реакторостроении, для производства тиглей при плавке металлов и кислых расплавов, защитных обмазок и покрытий на огнеупорах и металлах, является конструкционным и теплограждающим материалом для высокотемпературных печей. Композиции на основе оксида циркония, оксида титана или смешиванием оксида циркония и титана, нанесенные на носитель из оксида кремния, могут быть использованы в неорганической химии в качестве катализатора.

Актуальность данной работы определена тем, что керамика на основе ZrO<sub>2</sub> широко применяется при обжиге деталей электронной техники, так как обладает химической инертностью и высокими термомеханическими характеристиками. На циркониевых подставках обжигают керамические и стеклокристаллические детали электронной техники, в состав которых входят оксид титана, титанаты магния, кальция, бария, цирконаты и станнаты этих элементов, алюминат лантана, а также различные твердые растворы на их основе. Однако циркониевая керамика обладает очень высокой температурой спекания и сложным полиморфизмом. Кроме того, высокий температурный коэффициент линейного расширения ZrO<sub>2</sub> (свыше  $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) обуславливает непродолжительный срок службы огнеупорных подставок в условиях циклических температурных нагрузок в печах обжига.

Цирконий — тугоплавкий металл. Среднее содержание циркония в земной коре составляет 0,02 %. По распространенности он превосходит такие металлы, как медь, цинк, олово, никель и свинец. Известно около 30 минералов циркония. Среди них два минерала

циркон ZrSiO<sub>4</sub> и бадделеит ZrO<sub>2</sub> — служат основными промышленными источниками циркония. Руды, содержащие циркон, обогащают гравитационными методами в сочетании с магнитной и электростатической сепарациями. От кварца циркон отделяют на концентрационных столах. Ильменит и гранат выделяют магнитной сепарацией с применением слабых полей. Моноцит отделяют магнитной сепарацией в сильных полях. Рутил и циркон разделяют электростатическими методами или флотацией. Выпускаемые концентраты должны содержать не менее 65 % ZrO<sub>2</sub> [1].

В настоящее время циркониевая керамика получается на основе оксида циркония ZrO<sub>2</sub> — это устойчивое соединение, проявляющее полиморфизм, и существующее в трех модификациях моноклинной, тетрагональной и кубической. К свойствам ZrO<sub>2</sub> относятся довольно высокий температурный коэффициент линейного расширения, низкая теплопроводность (от 2,5 до 3 Вт/(м·К)), очень высокая устойчивость к распространению трещин, высокая ударная вязкость (от 6,5 до 8 МПа/м<sup>2</sup>), он обладает способностью проводить ионы кислорода (используются в качестве элементов для измерения парциального давления кислорода в лямбда-зондах). По мере изменения температуры оксид циркония претерпевает полиморфные превращения. От температуры плавления (2700 °С) до 2350 °С существует фаза с кубической структурой. Ниже этой температуры до 1170 °С равновесной является тетрагональная фаза, а при более низкой температуре — моноклинная. Превращение тетрагональной фазы в моноклинную имеет мартенситный характер и сопровождается значительным объемным эффектом. Моноклинная фаза менее плотная, чем тетрагональная, и объем материала при этом превращении увеличивается на 7,7 %, что приводит к его разрыхлению. Моноклинная фаза устойчива при низких температурах, при нагревании до 1170 °С переходит в тетрагональную форму, устойчивую только при высоких температурах. При охлаждении ниже 1000 °С осуществляется обратный переход с соответствующей



щим изменением объема и плотности. Плотность моноклинной формы  $5560 \text{ кг/м}^3$ , твердость по Моосу 6,5, температура плавления  $T_{\text{пл}} = 2700 \text{ }^\circ\text{C}$  [2]. В связи с этим из чистого диоксида циркония получить спеченные изделия практически невозможно, без стабилизации его структурного состояния.

Циркониевая керамика обладает большой прочностью при нормальных температурах и сохраняет достаточно высокую прочность до  $1300\text{--}1500 \text{ }^\circ\text{C}$ : прочность при сжатии при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  —  $2100 \text{ МПа}$ ; при  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  —  $1300 \text{ МПа}$ . Достоинствами керамических материалов на основе частично стабилизированного  $\text{ZrO}_2$  помимо высокой прочности, трещиностойкости, коррозионной и эрозионной стойкости, высокой износостойкости являются значительная твердость, стойкость к износу, низкий коэффициент трения в сочетании с металлами. Недостатками керамики из частично стабилизированного  $\text{ZrO}_2$  считают возможное уменьшение ее прочности в ходе длительных нагревов при температуре  $250\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$ , особенно в условиях повышенной влажности, а также снижение прочности при повышенных температурах (до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) более чем на 60 %.

Циклические изменения температуры приводят к разрушению циркониевой керамики. Введением определенных добавок можно сохранить при комнатной и даже более низкой температуре кубическую или тетрагональную фазу  $\text{ZrO}_2$ . В качестве таких добавок могут применяться оксиды иттрия, магния, кальция или их комбинации. Подобное действие оказывают некоторые другие оксиды редкоземельных металлов. Стабилизация  $\text{ZrO}_2$  достигается перестройкой его тетрагональной решетки в устойчивую при всех температурах кубическую и сопровождается образованием твердых растворов некоторых оксидов-стабилизаторов с  $\text{ZrO}_2$ . Такие твердые растворы с ограниченной растворимостью образуют ряд оксидов, ионный радиус катионов которых близок к ионному радиусу  $\text{Zr}^{2+}$ . Наибольшее применение в качестве стабилизатора получили оксиды  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Ионные радиусы равны, нм:  $\text{Ca}^{2+}$  — 0,106;  $\text{Mg}^{2+}$  — 0,078;  $\text{Zr}^{4+}$  — 0,087;  $\text{Y}^{3+}$  —

0,106 нм. Такой материал называется «стабилизированным диоксидом циркония», однако, он плохо сопротивляется тепловым ударам. Как правило, для стабилизации  $\text{ZrO}_2$  применяют чистые оксиды  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , однако допустимо вводить соответствующий катион через соли ( $\text{CaCO}_3$  и др.). В системе  $\text{ZrO}_2\text{—CaO}$  образуется одно бинарное соединение — цирконат кальция  $\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2$ , плавящийся при  $2300 \text{ }^\circ\text{C}$  [3].

Таким образом, введение оксидов-модификаторов в циркониевую керамику позволяет снизить температуру ее обжига и стабилизировать тетрагональную структуру  $\text{ZrO}_2$ . Следует отметить, что в качестве таких модификаторов могут быть использованы оксиды, входящие в состав обжигаемых деталей, что положительно повлияет на химическую стойкость огнеприпаса.

В связи с этим, целью данной исследовательской работы является синтез керамических материалов в системе  $\text{CaO—TiO}_2\text{—ZrO}_2$  с последующим изучением их структурно-фазовых характеристик. В данной системе возможно получение материалов на основе твердых растворов  $\text{ZrO}_2$ , а также цирконата и титаната кальция, являющиеся химически инертными для большинства сегнето- и пьезоэлектриков, используемых для производства деталей электронной техники.

**Методология работы.** Синтез материалов проводился в обширной области трехкомпонентной системы  $\text{CaO—TiO}_2\text{—ZrO}_2$ , характеризующейся содержанием  $\text{CaO}$  15—35 %,  $\text{TiO}_2$  15—30 %,  $\text{ZrO}_2$  50—60 %. Для синтеза огнеупорных материалов использовались стабилизированный оксид циркония марки ХЧ (ТУ 95 2782—2001), оксид титана марки ХЧ (ТУ 2321—001—17547702—2014) [4], оксид кальция вводился мелом Волковыского месторождения (ТУ 590118065.034-2017). Шихтовые составы опытных смесей представлены в таблице.

Сырьевая смесь готовилась по сухому способу путем смешения, предварительно отвешенных на электронных весах исходных компонентов с точностью взвешивания —  $\pm 0,1 \text{ г}$ . Измельчение и смешение исходных материалов проводилось в планетарной мельнице РМ 100

Шихтовой состав исследуемых керамических масс

Наименование сырьевого материала	Номера составов и количество компонента, %*									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Мел волковысский	62,5	53,4	44,5	35,6	53,4	44,5	35,6	26,7	44,5	35,6
TiO <sub>2</sub> (х.ч.)	15,0	20,0	25,0	30,0	15,0	20,0	25,0	30,0	15,0	20,0
ZrO <sub>2</sub> (х.ч.)	50,0	50,0	50,0	50,0	55,0	55,0	55,0	55,0	60,0	60,0

\*здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, содержание приведено в массовых процентах.

фирмы Retsch (Германия) в течение 10 мин при скорости вращения барабана 250 об/мин. Материал барабана и шаров — сталь, диаметр шаров — 5 мм. После измельчения смесь дополнительно подвергалась магнитной сепарации и увлажнялась до 7–8 % с использованием в качестве связки раствора клея ПВА. Готовый пресс-порошок после протирки через сито 1 вылеживался в течении суток в закрытой таре с целью усреднения влажности. Прессование заготовок проводилось на гидравлическом прессе марки ПСУ-50. Образцы в виде цилиндров диаметром 20 мм и высотой 20 мм, а также балочек размером (55×8×8) мм прессовались в две ступени при конечном давлении 30–40 МПа. Образцы сушились при температуре (100 ± 5) °С в сушильном шкафу типа СНОЛ до постоянной массы.

Спекание образцов проводилось в лабораторной электропечи типа СНОЛ 6,7/1300 при температурах 1300, 1350, 1400 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Обожженные образцы охлаждались инерционно вместе с печью до комнатной температуры.

Исследование термохимических процессов, происходящих при нагревании исходных составов масс, осуществлялось с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур от 20 до 1350 °С в атмосфере аргона в платиновых тиглях при скорости нагревания 10 °С/мин.

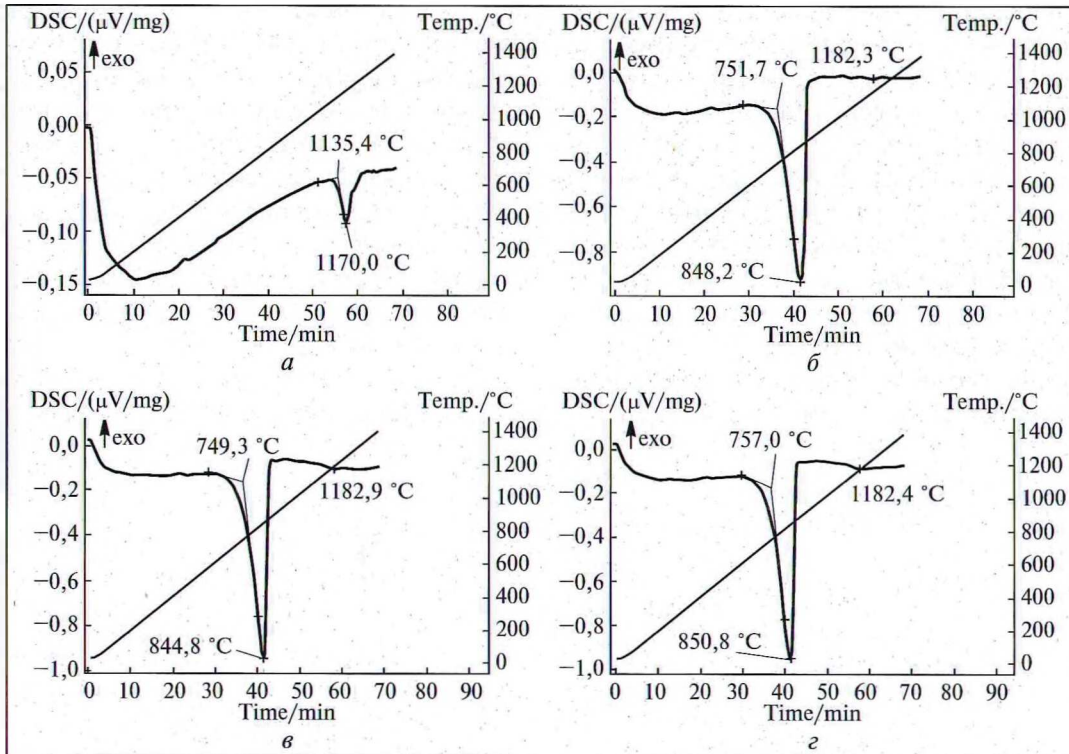
Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных веществ и продуктов синтеза проводился на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия) в диапазоне углов 2θ = 10–80° с шагом 0,1° и накоплением им-

пульсов в течение 2 с. Для идентификации кристаллических фаз использовались международная картотека PDF-2 2003 и программное обеспечение DIFFRACPLUS фирмы «Bruker». Обработка профиля дифрактограмм осуществлялась с применением программного обеспечения WinPlotr, входящего в пакет FullProfSuite [5].

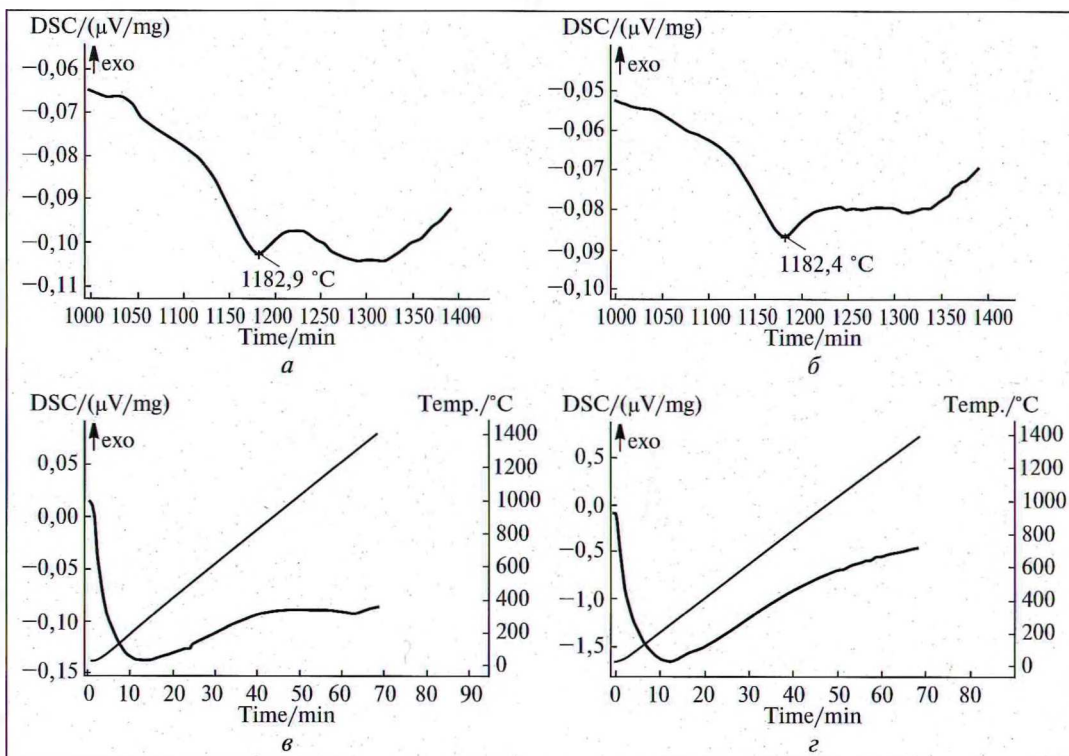
Оптические снимки поверхности опытных образцов исследовались с помощью оптического микроскопа со встроенной аналогово-цифровой фотокамерой Leica DFC 280 (Германия). Оптические исследования позволяют изучить микроструктуру и текстуру объекта, границы зерен, размер и вид кристаллов и пор при различном увеличении. Изображения получены со скола поверхности при увеличении в 100 раз.

**Экспериментальная часть.** Система CaO–TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> представляет интерес с точки зрения получения твердых растворов титаната-цирконата кальция, применяемых в производстве различных компонентов электронной техники. Сведения о фазообразовании в данной системе в научной литературе крайне ограничены. В соответствии с законами химического взаимодействия химические реакции в системе CaO–TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> могут проходить между CaO и TiO<sub>2</sub>, CaO и ZrO<sub>2</sub> с образованием CaTiO<sub>3</sub> и CaZrO<sub>3</sub>. Кроме того в системе имеют место однокомпонентные кристаллические фазы — рутил (TiO<sub>2</sub>), бадделеит (ZrO<sub>2</sub>), и известь (CaO). Следует отметить, что фазообразование, несмотря на простоту химических реакций, характеризуется наличием обратимого полиморфизма ZrO<sub>2</sub>, который к тому же сопровождается изменением объема материала, что ос-





**Рис. 1.** Кривые ДСК исходного оксида циркония (а), опытных смесей составов 3 (б), 6 (в) и 9 (г)



**Рис. 2.** Кривые ДСК в температурном интервале 1000—1400 °С исходных смесей и обожженных образцов составов 6 (а, в), 9 (б, г)

ложняет технологический процесс изготовления изделий.

Фазовые превращения исходных оксида циркония и экспериментальных смесей составов 3, 6 и 9, отличающихся содержанием  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  при постоянном количестве  $CaO$  (см. таблицу), были исследованы с помощью

дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 1, 2).

Кривая ДСК исходного  $ZrO_2$  (рис. 1 а) в температурном интервале от 20—1400 °С характеризуется одним ярко выраженным эндотермическим эффектом с минимумом при 1170 °С, который обусловлен переходом  $ZrO_2$  из

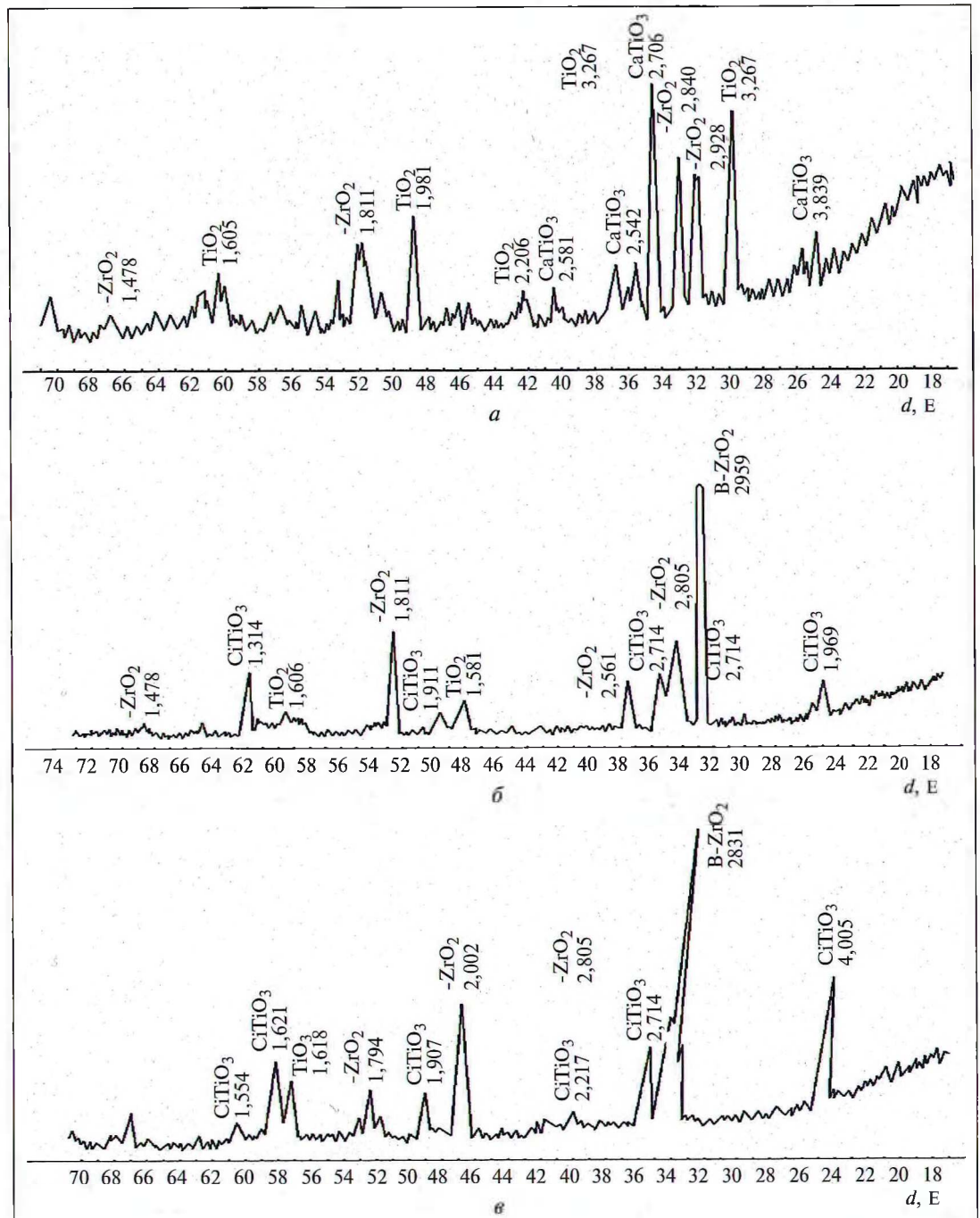
моноклинной в тетрагональную модификацию с увеличением объема на 7,7 %. На кривых ДСК исходных смесей, содержащих в пересчете на CaO — 25 %, присутствует очень интенсивный эндотермический эффект в интервале температур 750—910 °С, обусловленный диссоциацией CaCO<sub>3</sub> посредством которого вволился данный оксид (рис. 1 б—з).

Указанные эндотермические эффекты для всех исследуемых смесей идентичны по интенсивности, близки по температурному минимуму (844,8—

850,8 °С) и практически не зависят от замены ZrO<sub>2</sub> на TiO<sub>2</sub>. Второй эндотермический эффект при 1200 °С также присутствует на всех кривых ДСК, выражен значительно слабее, имеет размытый минимум при температуре 1182 °С, что отчетливо видно на рис. 2 а, б, где представлены области кривых ДСК, снятых в температурном интервале 1000—1400 °С при другой интенсивности прибора.

Это свидетельствует о том, что по сравнению с чистым ZrO<sub>2</sub> процесс пе-

**Рис. 3.** Дифрактограммы обожженных образцов составов 4 (а), 3 (б) и 1 (в)





рехода моноклинной формы в тетрагональную сдвигается в более высокотемпературную область и протекает менее активно. Можно предположить, что часть  $ZrO_2$  до этой температуры вступает во взаимодействие с  $CaO$  и образует  $CaZrO_3$ . Согласно некоторым исследованиям ион  $Ca^{2+}$  может играть роль стабилизатора структуры  $ZrO_2$ , способствуя образованию твердых растворов замещения тетрагонального типа, хотя величина его ионного радиуса выше, чем у  $Zr^{4+}$  в 1,218.

Совокупность данных процессов может способствовать во время термообработки исследованных смесей формированию структуры, не подверженной обратимым полиморфным превращениям. Данные предположения подтверждаются результатом исследований методом ДСК образцов 6 и 9, прошедших синтез при температуре  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 2 в, г).

На кривых ДСК в исследуемом температурном интервале отсутствуют значимые температурные эффекты. Это,

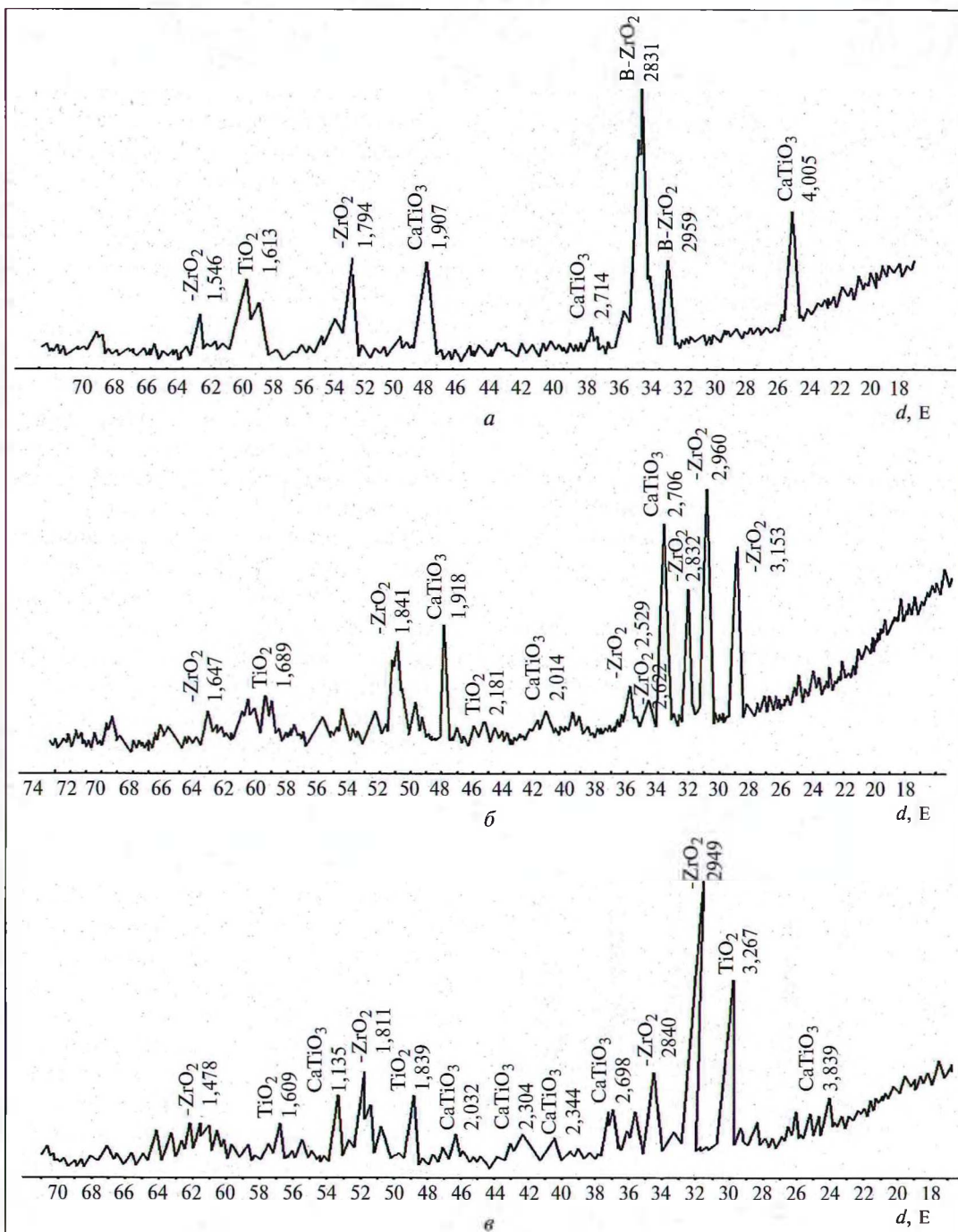


Рис. 4. Дифрактограммы обожженных образцов составов 5 (а), 6 (б) и 8 (в)

вероятно, означает, что в синтезированных материалах практически не происходят структурные превращения, при этом в основном имеет место термическое расширение.

Для исследования фазового состава синтезированных материалов был проведен их рентгенофазовый анализ. Результаты исследований показали, что фазовый состав опытных образцов полиминерален и находится в определенной зависимости от состава исходной смеси и температуры синтеза. На рис. 3 представлены дифрактограммы образцов составов 1, 3, 4, обожженных при температуре 1400 °С.

Фазовый состав синтезированных образцов представлен кристаллической фазой  $ZrO_2$  в тетрагональной модификации, титанатом кальция ( $CaTiO_3$ ) и небольшим количеством рутила ( $TiO_2$ ). С увеличением  $TiO_2$  (от состава 1 к 4) наблюдается некоторые изменения фазового состава образцов, которые выражаются в увеличении интенсивности дифракционных максимумов  $CaTiO_3$  и  $TiO_2$  при снижении максимумов  $ZrO_2$ , что свидетельствует об изменении их количественного соотношения.

Дифрактограммы опытных образцов составов 5, 6 и 8 с большим содержанием  $ZrO_2$  (55 %), обожженных при температуре 1400 °С, представлены на рис. 4.

Указанные образцы имеют также сложный фазовый состав, который представлен кристаллами  $ZrO_2$  в тетрагональной модификации большей ин-

тенсивности, чем в образцах № 1–4, титанатом кальция ( $CaTiO_3$ ) и рутилом ( $TiO_2$ ). С увеличением  $TiO_2$  (от состава 5 к 8) наблюдается изменение фазового состава: снижение интенсивности дифракционных максимумов  $ZrO_2$  при увеличении количества  $CaTiO_3$ , количество рутила незначительно.

Изменения интенсивности дифракционных максимумов  $ZrO_2$  и  $CaTiO_3$  представлены на рис. 5.

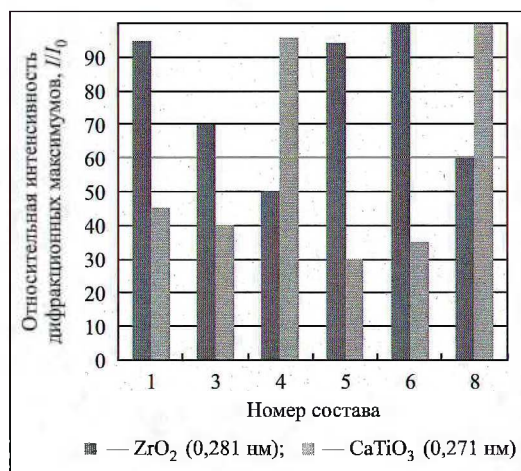
На основании полученных результатов установлено, что все синтезированные материалы полиминеральны, основными кристаллическими фазами являются  $ZrO_2$  в тетрагональной форме и титанат кальция. В составах с содержанием  $TiO_2$  25–30 % также присутствует кристаллическая фаза рутила.

Фазообразование в циркониевой керамике, несмотря на простоту химических реакций, осложняется наличием обратимого полиморфизма  $ZrO_2$ , который к тому же сопровождается изменением объема материала, что осложняет технологический процесс изготовления изделий. В исследованной системе  $CaO-TiO_2-ZrO_2$  получены керамические материалы, характеризующиеся стабильной кристаллической структурой, но они имеют высокий температурный коэффициент линейного расширения и довольно средние показатели механической прочности. В качестве дополнительных добавок могут быть использованы оксиды магния и иттрия, усиливающих стабилизирующее действие  $CaO$  на структуру циркониевой керамики.

На рис. 6 представлены микроскопические снимки структуры поверхности опытных образцов, синтезированных при 1400 °С, состава 6 и с дополнительной стабилизирующей добавкой  $MgO$  в количестве 5 %.

Анализ данных, приведенных на рис. 6, позволил сделать вывод, что микроструктура исследованных образцов гетерофазна и однородна. Поверхность образцов достаточно светлая, просматривается множество пор различных размеров, структура зернистая, зерна округлой формы. На рис. 6 б видно, что пор стало значительно меньше, зерна приобрели округлую форму и распределены более равномерно. Это обуславливает стабилизи-

**Рис. 5.** Относительная интенсивность дифракционных максимумов кристаллических фаз  $ZrO_2$  и  $CaTiO_3$





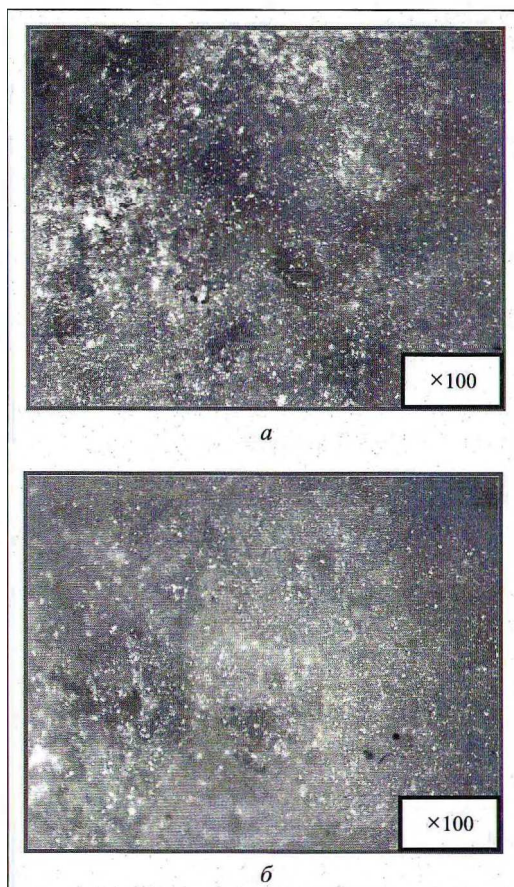
рующее действие MgO на структуру керамики в системе CaO—TiO<sub>2</sub>—ZrO<sub>2</sub>.

Средние значения эксплуатационных свойств опытных образцов исходного состава 6 и модифицированного добавкой MgO: механическая прочность при сжатии, МПа — 186,6 и 223,2; водопоглощение, % — 13,0 и 4,9; кажущаяся плотность, кг/м<sup>3</sup> — 1870,5 и 3203,1; истинная плотность, кг/м<sup>3</sup> — 2162,2 и 3368,2; количество термоциклов — 10 и 17.

**Заключение.** Таким образом, на основании проведенного исследования синтезированы керамические материалы в системе CaO—TiO<sub>2</sub>—ZrO<sub>2</sub> с последующим изучением их поведения при нагревании, а также фазового состава и структурных особенностей. Разработанные цирконийсодержащие керамические материалы имеют сложный фазовый состав, который представлен кристаллами ZrO<sub>2</sub> в тетрагональной модификации, титанатом кальция (CaTiO<sub>3</sub>) и рутилом (TiO<sub>2</sub>). Стабилизирующее действие MgO на структуру циркониевой керамики подтверждено исследованиями оптических снимков поверхности опытных образцов. Такие керамические материалы могут быть использованы в качестве огнеприпаса при обжиге деталей и компонентов электронной техники.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Балкевич В. Л. Техническая керамика: учеб. пособие для ВТУЗов. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
2. Способ получения циркониевой керамики: пат. 2104985 Российская Федерация МПК С04В35/486 / Панин В.Е., Слосман А.И.; заявитель Томский политех-



**Рис. 6.** Оптическое-микроскопическое изображение поверхности синтезированных образцов состава 6 (а) и с добавкой MgO (б)

нический университет — № 94039467/03; заявл. 04.11.1994; опубл. 20.02.1998.

3. Оксид циркония и способ его получения: пат. 2442752 Российская Федерация, МПК С04В35/486 / Оттерштедт Ральф [и др.]. № 2009109346/05; заявл. 24.07.2007; опубл. 20.02.2012.
4. Оксид титана // Библиотека ГОСТов [Электронный ресурс]. 2015.— Режим доступа: <http://vsegost.com/Catalog/20/20691.shtml>. Дата доступа: 15.12.2017.
5. Дятлова Е.М., Терещенко И.М. Химическая технология керамики и огнеупоров: Лабораторный практикум для студентов, часть 2. Минск: БТИ им. С.М. Кирова, 1984. 29 с.