

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Учреждение образования «БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»



**ИННОВАЦИОННЫЕ СИЛИКАТНЫЕ И ТУГОПЛАВКИЕ
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ:
СВОЙСТВА, СТРОЕНИЕ, СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ**

МАТЕРИАЛЫ

Международной научно-технической конференции

**к 85-летию организации инженерного образования в области
силикатных материалов Беларуси и кафедры технологии стекла
и керамики в рамках инновационной недели, посвященной
90-летию учреждения образования «Белорусский
государственный технологический университет»**

**г. Минск, Республика Беларусь
3 декабря 2020 г.**



**INNOVATIVE SILICATE AND REFRACTORY
NON-METALLIC MATERIALS AND PRODUCTS:
PROPERTIES, STRUCTURE AND METHODS FOR PRODUCTION**

PROCEEDINGS

of International Scientific and Technical Conference

**December 03, 2020
Minsk, Republic of Belarus**

УДК 666.11.01:001.895

ББК 35.41

И66

И66 Инновационные силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы и изделия: свойства, строение, способы получения : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 3 декабря 2020 г. [Электронный ресурс] / гл. ред. И. В. Войтов ; Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск : БГТУ, 2020. – 319 с. – ISBN 978-985-530-866-0.

Innovative silicate and refractory non-metallic materials and products: properties, structure and methods for production : proceedings of International Scientific and Technical Conference Minsk, December 03, 2020 [Electronic resource] / Chief Editor Ihar Voitau, BSTU. – Minsk : BSTU, 2020. – 319 p. – ISBN 978-985-530-866-0.

В издании приведены результаты научно-исследовательских работ в области синтеза, исследования свойств, строения и технологии получения инновационных силикатных и тугоплавких неметаллических материалов; ресурсо- и энергосбережения в производстве материалов и изделий из стекла, керамики, вяжущих веществ; использования местного минерального и вторичного сырья; импортозамещения и совершенствования технологических процессов производства инновационных силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и изделий.

Сборник представляет интерес для научных работников, аспирантов и студентов высших и средних специальных учебных заведений, работников промышленных предприятий по соответствующему профилю.

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

профессор кафедры технологии стекла и керамики,
д-р техн. наук, профессор **И. А. Левицкий**;
профессор кафедры технологии стекла и керамики,
д-р техн. наук, профессор **Н. М. Бобкова**;
доцент кафедры технологии стекла и керамики,
канд. техн. наук, доцент **Л. Ф. Папко**;
доцент кафедры технологии стекла и керамики,
канд. техн. наук **Е. Е. Трусова**

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР ректор, д-р техн. наук, профессор **И. В. Войтов**

ISBN 978-985-530-866-0

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2020

**ПРИВЕТСТВЕННОЕ СЛОВО
РЕКТОРА БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ПРОФЕССОРА И. В. ВОЙТОВА**

Повышение эффективности производства тугоплавких неметаллических и силикатных материалов является ключевой задачей для предприятий Республики Беларусь, производящих строительные материалы и изделия, а также продукцию технического и утилитарно-бытового назначения. Многоотраслевость производства силикатной отрасли базируется на использовании местного минерального сырья, создании безотходных технологий и утилизации отходов производства.

Увеличение долговечности и эксплуатационных характеристик всех видов тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, снижение топливно-энергетических затрат на их изготовление, ресурсосбережение и импортозамещение составляет основные пути инновационного развития данных производств.

Важная роль в инновационном развитии промышленности силикатных материалов принадлежит кафедре технологии стекла и керамики, которая на протяжении 85 лет проводит подготовку высококвалифицированных инженерных и научных кадров. Научный потенциал кафедры направлен на выполнение заданий государственных научно-технических программ, программ ориентированных фундаментальных исследований и прямых хозяйственных договоров с предприятиями республики и ближнего зарубежья.

Весь период активной научной и педагогической деятельности коллектива кафедры обеспечивает решение актуальных задач отрасли.

Проведение международной научно-технической конференции будет способствовать дальнейшему развитию научных исследований в области производства инновационных тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, связи ученых и практиков, внедрению в производство новых технологий, совершенствованию учебного процесса по подготовке инженерных и научных кадров.

Приветствуя многочисленных участников конференции, выражаю уверенность, что работа данной международной конференции обогатит творческие усилия ученых ряда стран, позволит выработать новые подходы к решению задач теории и практики силикатного производства, будет способствовать дальнейшему расширению взаимовыгодного сотрудничества в научно-исследовательской и образовательной сфере.

И. А. Левицкий, д-р техн. наук, проф.
Ю. Г. Павлюкевич, канд. техн. наук, доц.
(БГТУ, г. Минск)

КАФЕДРЕ ТЕХНОЛОГИИ СТЕКЛА И КЕРАМИКИ – 85 ЛЕТ

Кафедра технологии стекла и керамики (до 1996 г. – кафедра технологии силикатов) была образована в мае 1935 г. в Белорусском политехническом институте, хотя подготовка инженеров силикатного профиля была начата еще в 1930 г. в Химико-технологическом институте, на базе которого и был создан в 1933 г. Белорусский политехнический институт. Организатором и первым заведующим кафедрой был доктор технических наук, профессор Михаил Алексеевич Безбородов, бесменно руководивший кафедрой в течение 25 лет. За это время он создал первую научную школу силикатчиков в Республике Беларусь. За большой вклад в развитие науки о силикатах М. А. Безбородов в 1947 г. был избран академиком АН БССР, а в 1951 г. удостоен звания Лауреата Государственной премии СССР.

По инициативе М. А. Безбородова были созданы в числе первых в Советском Союзе Проблемная лаборатория стекла и силикатов в Белорусском политехническом институте, в марте 1957 г. лаборатория синтеза стеклообразных материалов в Институте общей и неорганической химии АН БССР и организована подготовка научных кадров по технологии силикатов в аспирантуре.

С 1960 г. кафедру возглавляли доктор технических наук, профессор Л. Я. Мазелев (1960–1964 гг.), кандидат технических наук, доцент И. М. Тарасов (1964–1972 гг.), доктор технических наук, профессор Н. М. Ермоленко (1972–1976 гг.). В 1975 г. из состава кафедры была выделена кафедра химической технологии вяжущих материалов.

В 1976 г. в связи с необходимостью сосредоточить подготовку инженерных кадров по химическим специальностям в одном вузе кафедра технологии силикатов и Проблемная научно-исследовательская лаборатория стекла и силикатов переведены в Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова (в настоящее время Белорусский государственный технологический университет). Первой заведующей кафедрой технологии силикатов в БТИ в течение последующих 20 лет являлась доктор технических наук, профессор Нинель Мироновна Бобкова (1976–1996 гг.).

С 1996 г. по 2016 г. руководил кафедрой доктор технических наук, профессор Иван Адамович Левицкий, а кафедра получила уточненное название – кафедра технологии стекла и керамики.

С июля 2016 г. по настоящее время кафедру возглавляет доцент, кандидат технических наук Павлюкевич Юрий Геннадьевич.

Становление кафедры технологии силикатов в стенах БТИ в 1976 г. потребовало значительных усилий со стороны всех преподавателей, которые перешли вместе с кафедрой из БПИ: докторов технических наук, профессоров Н. Н. Ермоленко, Л. А. Жуниной и Н. М. Бобковой; кандидатов технических наук, доцентов Е. М. Дятловой, Л. М. Силич, И. И. Киселя, И. С. Качана, Н. А. Кашпара, В. В. Тижовки, Ю. М. Костюнина. Сотрудниками кафедры решались вопросы создания учебных лабораторий и их оснащения. В состав Проблемной научно-исследовательской лаборатории стекла и силикатов, которую в разное время возглавляли кандидаты технических наук Л. Г. Дашинский (1976–1980 гг.), А. М. Гришанович (1981–1985 гг.), С. Е. Баранцева (1985–1996 гг.), входил технологический отдел (руководители кандидаты технических наук З. Ф. Манченко и Г. Е. Рачковская) и отдел испытаний и внедрений (руководители кандидаты технических наук В. И. Русак и А. А. Ситнов). Совместно с кафедрой эффективно решались вопросы развития научной базы, строительства лаборатории высокотемпературного синтеза, ее оснащения газопламенными и электрическими печами, прецизионным, помольным и другим оборудованием, необходимым для решения задач по внедрению результатов актуальных и перспективных НИР.

При БТИ был создан специализированный совет по защите диссертаций силикатного профиля. Так, в период с 1976 г. по 1993 г. было защищено более 30 диссертаций на соискание ученой степени кандидата технических наук по силикатным специальностям. К сожалению, в начале 90-х гг. по объективным причинам активность работы несколько снизилась, и следующая защита состоялась только в 1997 г.

Для освещения и популяризации научных достижений ежегодно выпускался межведомственный сборник «Стекло, ситаллы и силикаты». Всего было издано 14 выпусков.

Огромный потенциал кафедры реализован в подготовке научных кадров высшей квалификации. На базе выполненных научных исследований защищено 6 докторских диссертаций: Л. Я. Мазелевым (1961 г.), Л. А. Жуниной (1968 г.), Н. М. Бобковой (1969 г.), Н. Н. Ермоленко (1971 г.), И. В. Пищом (1991 г.); И. А. Левицким (1999 г.). Среди выпускников кафедры – доктора наук М. И. Кузьменков, В. Н. Яглов, Б. К. Демидович, С. Г. Ковчур, О. Г. Городецкая.

За весь период существования кафедры и научной школы подготовлено и защищено свыше 150 кандидатских диссертаций. В последние годы руководство аспирантами осуществлялось профессорами

Н. М. Бобковой, И.А. Левицким, И. В. Пищом, доцентами Е. М. Дятловой, И. М. Терещенко, Ю. Г. Павлюкевичем.

В настоящее время на кафедре ведется подготовка инженерных кадров по специализациям «Технология стекла и ситаллов» и «Технология тонкой функциональной и строительной керамики» специальности «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий». Проводится подготовка специалистов II ступени высшего образования (магистратура) по специальностям «Технология вяжущих веществ, керамических и стеклянных материалов» и «Инновационные технологии силикатных строительных материалов и изделий». Подготовлен комплекс научно-методической литературы по всем преподаваемым дисциплинам первой ступени обучения, продолжается такая работы для обучающихся в магистратуре.

Выпускники кафедры работают на ключевых постах ведущих предприятий страны: ОАО «Керамин», ОАО «Гомельстекло», ОАО «Полоцк-Стекловолокно», ОАО «Гродненский стеклозавод», ОАО «Стеклозавод «Неман», ОАО «Радощковичский керамический завод», ОАО «Завод «Оптик», ОАО «Березастройматериалы», ЗАО «Добрушский фарфоровый завод», ОАО «Белхудожкерамика» и др.

На кафедре имеется уникальное оборудование, позволяющее производить синтез и исследование стекол, стеклокерамических и керамических материалов, функционирует учебно-образовательный и научно-практический центр стекла и керамики, студенческая научно-исследовательская лаборатория «Химия и технология силикатов». На предприятиях ОАО «Керамин», ОАО «Гомельстекло», ОАО «Полоцк-Стекловолокно» работают филиалы кафедры. Студенты имеют возможность не только решать реальные производственные задачи, но и защищать свои дипломные работы и проекты непосредственно на предприятии.

Для повышения результативности выполнения научно-исследовательских и опытно-технологических работ, внедрения в производство результатов научной и научно-технической деятельности, совершенствования образовательной деятельности при поддержке Министерства архитектуры и строительства Республики Беларусь создана отраслевая лаборатория стекла и стекловидных материалов, при поддержке концерна «Белнефтехим» – стекла и волокнистых материалов.

На кафедре функционирует научная школа в области физико-химии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. В настоящее время ее возглавляет Левицкий Иван Адамович, профессор, доктор технических наук, заслуженный деятель науки Республики Беларусь.

Основными направлениями научно-исследовательской работы кафедры являются:

- физико-химия стеклообразного состояния. Закономерности изменения свойств и структуры стеклообразных материалов в зависимости от состава;

- фазовые переходы в стеклообразных материалах при термообработках и направленное регулирование фазового состава материалов;

- изучение ликвационных явлений в стеклах и использование этих явлений для создания новых материалов;

- получение новых материалов с заданными свойствами на основе стеклообразующих систем, в этом числе с биоактивными свойствами;

- создание новых типов теплоизоляционной, термостойкой и пористой керамики;

- использование промышленных отходов с целью решения экологических проблем;

- синтез керамических и стеклокристаллических материалов на основе нанотехнологий;

- разработка составов огнеупорных химически стойких керамических масс и изделий на их основе;

- синтез и исследование стекловидных глазурных покрытий, легкоплавких стекол для флюсов, припоев, пассивации и герметизации приборов;

- синтез и исследование стеклокристаллических материалов и изделий на их основе;

- получение жаростойких пигментов и керамических красителей;

- разработка керамических масс для получения изделий бытового и строительного назначения.

Научно-исследовательская работа кафедры осуществляется по заданиям государственных научно-технических программ, программ ориентированных фундаментальных исследований, прямым договорам с предприятиями республики и ближнего зарубежья.

Эффективность учебной и научно-исследовательской работы кафедры весьма результативная. За 2016–2020 гг. она подтверждена изданием 8 учебных и учебно-методических пособий. За период 2016–2020 гг. коллективом кафедры издано 143 статьи, 249 материалов конференций, 127 тезисов докладов. Активно ведется патентование разработок. Количество поданных заявок за данный период составляет 23, получено патентов –35. Результаты НИР докладывались на 376 научных конференциях и семинарах различного уровня.

Общий объем финансирования научно-исследовательских работ кафедры за 2016–2020 гг. составил свыше 1,4 млн рублей.

К научно-исследовательской работе активно привлекаются студенты. За данный период ими опубликовано 138 работ, в том числе 6 статей, 87 материалов конференций и 45 тезисов докладов.

Преподавательский состав кафедры включает профессора, доктора технических наук Левицкого И. А.; доцентов, кандидатов технических наук Климоша Ю. А., Павлюкевича Ю. Г., Дятлову Е. М., Терещенко И. М., Папко Л. Ф., Трусову Е. Е., Попова Р. Ю., Дяденко М. В.; ассистента, кандидата технических наук Шиманскую А. Н.; ассистентов Гундиловича Н. Н., Жих Б. П. В научном секторе кафедры работают старший научный сотрудник, кандидат технических наук Баранцева С. Е., научные сотрудники Захаревич Г. Б., Тригубович А. И., Костик Е. А.



Сотрудники кафедры (слева направо)

А. П. Кравчук, А. И. Тригубович, М. В. Дяденко, И. А. Левицкий,
А. Д. Подсосонная, С. Е. Баранцева, Ю. А. Климош, Л. Ф. Папко,
Н. Н. Гундилович, Б. П. Жих, Е. М. Дятлова, Е. Е. Трусова, А. С. Самсонова,
Г. Б. Захаревич, Ю. Г. Павлюкевич, П. С. Ларионов, И. М. Терещенко,
Е. А. Костик, А. Н. Шиманская, И. М. Азаренко,
А. Г. Сидоревич, Р. Ю. Попов, В. К. Шабан

В своей работе кафедра сотрудничает с ведущими научными учреждениями страны и ближнего зарубежья (ГНУ «Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа» НАН Беларуси, Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, Физико-технический институт НАН Беларуси, Институт ядерных проблем БГУ, Объединенный институт ядерных исследований г. Дубна (Россия) и др.).

Анализ содержания и основных показателей научных исследований, проводимых на кафедре технологии стекла и керамики, позволяет сделать вывод, что коллектив кафедры сохранил традиции и преемственность научной школы, заложенной ее основателем и последователями. На кафедре успешно ведутся исследования по наиболее актуальным научным направлениям, а их результаты востребованы народнохозяйственным комплексом республики.

Все это является основой успешной реализации на практике обучающе-исследовательского принципа подготовки специалистов химико-технологического профиля, а также специалистов высшей квалификации.

Сердечно поздравляем выпускников кафедры с Юбилеем!



**Газовая печи для варки стекол и обжига керамических материалов
в лаборатории высокотемпературного синтеза кафедры
технологии стекла и керамики**

И. А. Левицкий, д-р техн. наук, проф.
(БГТУ, г. Минск)

**ЖИЗНЬ, ПОСВЯЩЕННАЯ НАУКЕ О СИЛИКАТАХ.
К 90-ЛЕТИЮ ПРОФЕССОРА Н. М. БОБКОВОЙ**



Известному ученому в области физической химии и технологии стекла, заслуженному деятелю науки и техники Республики Беларусь, доктору технических наук, профессору Нинель Мироновне Бобковой 16 октября 2020 г. исполнилось 90 лет.

Родилась Нинель Мироновна в г. Смоленске в семье военнослужащего. Закончила среднюю школу № 12 в г. Минске.

После окончания школы поступила в Белорусский политехнический институт (БПИ) на специальность «Технология силикатов», который закончила с отличием в 1953 г. После окончания вуза была рекомендована для поступления в аспирантуру БПИ, закончив которую в 1957 г. начала свою научную деятельность в проблемной лаборатории стекла Белорусского политехнического института.

В период обучения в аспирантуре под руководством академика М. А. Безбородова, Нинель Мироновна занималась исследованием влияния цезия на свойства стекол. Ей впервые были определены значения

парциальных чисел оксида цезия на показатель преломления и термическое расширение и в 1958 г. под руководством академика М. А. Безбородова защитила кандидатскую диссертацию «Влияние цезия на свойства силикатных и борных стекол».

Свою педагогическую деятельность Н. М. Бобкова начала в 1959 г. в должности ассистента на кафедре технологии силикатов, осуществляя подготовку специалистов в области производства стекла, совмещая работу ассистента с активными научными исследованиями. Затем работала доцентом этой же кафедры.

Совместно с академиком М. А. Безбородовым ею были обобщены зависимости ряда свойств стекол от их состава и издана в 1959 г. монография «Диаграммы стеклообразных систем».

Наиболее важным вкладом Н. М. Бобковой в теорию стеклообразного состояния является комплекс работ по механизму и кинетике формирования структуры силикатных стекол в процессе их синтеза. На основе этих работ был сформулирован новый подход к теории стеклообразного состояния, учитывающий последовательность и кинетику процессов стеклообразования с учетом так называемого теплового прошлого, обосновывающий с термодинамической точки зрения возникновение и сохранение в структуре стекла неоднотипных кремнекислородных комплексов в любых силикатных стеклах. Научно обосновано и экспериментально доказано образование в процессе синтеза силикатных стекол структурных групп с повышенной долей ионных связей, обуславливающих зависимость свойств стекол от их тепловой истории. Установлена математическая зависимость таких свойств, как микротвердость, модуль упругости и реальная механическая прочность от максимальной температуры синтеза стекол. На основе этой математической зависимости рассчитана теоретическая прочность листового стекла.

С использованием термодинамических расчетов дано теоретическое обоснование образования в процессе синтеза структурных комплексов с повышенной долей ионных связей, что приводит к появлению в расплаве гетеродинамических образований.

Работы по механизму и кинетике формирования структуры стекла в процессе синтеза дали возможность сформулировать общие принципы установления рациональных режимов синтеза силикатных стекол.

Этот комплекс работ был выполнен Н. М. Бобковой по предложению профессора И. И. Китайгородского и обобщен в виде докторской диссертации «Взаимосвязь между условиями синтеза, структурой и свойствами силикатных стекол», которую она защитила в 1969 г. в возрасте 39 лет.

В 1971 г. Н. М. Бобковой присвоено ученое звание профессора. Новый период научно-педагогической деятельности профессора Бобковой Н. М. связан с переводом кафедры технологии силикатов в Белорусский технологический институт в 1976 г., когда Нинель Мионовна возглавила кафедру и руководила ею до 1996 г.

Организация работы кафедры на новом месте потребовала значительных организаторских усилий по оснащению научных лабораторий и организации учебного процесса. В этот период под руководством Нинель Мионовны осуществлено строительство научно-производственной базы – лаборатории высокотемпературного синтеза.

За значительный вклад в развитие науки о силикатах и практическую их реализацию награждена нагрудным знаком «За отличные успехи в работе» (1976 г.). В 1980 г. профессору Бобковой Нинель Мионовне присвоено звание «Заслуженный деятель науки и техники БССР», а в 1986 г. Нинель Мионовна награждена орденом «Знак почета».

Позднее профессору Бобковой Н. М. объявлена благодарность Президента Республики Беларусь (2005 г.). Она награждена знаком «Отличник образования», многочисленными грамотами и дипломами.

Обширный комплекс научных работ Н. М. Бобковой посвящен теории и практике получения бесщелочных ситаллов. Систематическое изучение процессов стекло- и ситаллообразования в системах $\text{MeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ позволило сформулировать общие закономерности стекло- и ситаллообразования в этих системах. Доказана возможность перехода от преимущественно кремнекислородной структурной сетки с включением в нее групп $[\text{TiO}_4]$ к преимущественно титанокислородной с включением в нее групп $[\text{SiO}_4]$. Установлен факт взаимного влияния оксидов Al_2O_3 и TiO_2 на структурное состояние ионов алюминия и титана. Результаты этих исследований обобщены в монографии Н. М. Бобковой и Л. М. Силич «Бесщелочные ситаллы и стеклокристаллические материалы» (1992).

Существенный объем работ посвящен исследованиям в области цирконийсодержащих стекол. Управление процессами перехода катионов бора, циркония и алюминия из одного координационного состояния в другое позволило получить покрытия на основе цирконийсодержащих систем с различными степенями диффузионного отражения и заглуженности.

Широкое развитие получил комплекс работ по разработке стекол для микроэлектроники и стекол светотехнического назначения.

Весь период педагогической деятельности Нинель Мионовны связан с преподаванием дисциплины «Физическая химия силикатов».

Накопленные научные данные и опыт чтения учебных дисциплин «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных

материалов» и «Химическая технология стекла и ситаллов» явились основой для написания 6 учебников и учебных пособий, которые используются не только студентами, аспирантами, магистрантами, но и работниками промышленных предприятий и научными работниками.

По результатам научных исследований Нинель Мироновной опубликовано 624 научных работы, получено 202 авторских свидетельств и 51 патент Республики Беларусь и Российской Федерации. Профессор Бобкова Н. М. участвовала с докладами на ряде международных симпозиумах и конгрессах в США, Швеции, Испании, Германии, Болгарии, Венгрии, Индии по стеклу и на многочисленных международных конференциях.

Нинель Мироновной подготовлено многочисленное количество инженеров силикатного профиля, которые работают практически на всех предприятиях промышленности по производству стекла, керамики, вяжущих материалов.

Под руководством Нинель Мироновны подготовили и успешно защитили диссертации один доктор наук (Левицкий И. А.) и 46 кандидатов наук. В их числе Заволокин Н. С. (1968); Дешковская А. А., Ковчур С. Г. (1969); Родионов Н. А., Силич Л. М. (1971); Городецкая О. Г. (1972); Русак В. И. (1973); Рачковская Г. Е. (1974); Аксенович Л. А. (1975); Самуйлова В. Н. (1976); Викарук Л. Н., Тижовка Ж. С. (1977); Терещенко И. М. (1979); Козорог М. Г. (1980); Янковская С. А., Гайлевич С. А. (1981); Курпан Е. М., Борушко Н. А. (1982); Калашников Г. А., Левицкий И. А. (1983); Апанович З. В., Шишканова Л. Г., Букенгольц Е. А., Степанчук А. А., Липницкая Н. И. (1984); Синевич А. К. (1985); Ржевская С. П., Папко Л. Ф., Соловей Н. П., Романенко З. А., Миненкова Г. Я. (1986); Смолонская А. Г. (1987); Тижовка О. В., Юркевич Т. Н. (1988); Непомнящий О. А. (1989); Егорова И. М. (1990); Запольский В. А., Залыгина О. С. (1992); Каврус И. В. (1993); Заяц Н. И. (1997); Колонтаева Т. В. (1999); Бирюк В. А. (2000); Поповская Н. Ф. (2001); Кравчук А. П. (2007); Кузьменкова Н. М. (2009); Трусова Е. Е. (2010).

Среди разработок, внедренных в промышленное производство, наиболее важными являются следующие: стекла для межслойной изоляции керамических и стальных подложек в микроэлектронике (предприятия электротехники г. Зеленограда и г. Харькова); ситалл для жаростойкой посуды (завод Октябрьской революции г. Константиновка Донецкой обл.); износостойкий ситалл для нитепроводящей гарнитуры (ПО «Химволокно», г. Могилев); стеклокерамический наполнитель с отрицательным тепловым расширением (ПО вычислительной техники, г. Минск); 4 вида глазури для изделий строительного назначения

(ПО «Минскстройматериалы»); биоситалл для челюстно-лицевой хирургии (Бобруйская стоматологическая поликлиника); бесщелочной износостойкий ситалл для буровой техники (Опытный завод ГИСа, г. Москва).

Ее многочисленные ученики – известные педагоги и исследователи работают ныне в стенах университета. В их числе на кафедре технологии стекла и керамики доктор технических наук Левицкий И. А., кандидаты технических наук Рачковская Г. Е., Терещенко И. М., Папко Л. Ф., Кравчук А. П., Трусова Е. Е. В других структурных подразделениях и кафедрах университета в течение ряда лет трудятся доценты Каврус И. В., Залыгина О. С., Шишканова Л. Г., Заяц Н. И., Шалухо (Кузьменкова) Н. М.

До настоящего времени Нинель Мироновна активно публикует результаты своих многочисленных исследований. Разработки, выполненные под ее руководством, неоднократно демонстрировались на ряде международных выставок ближнего и дальнего зарубежья и в Республике Беларусь.

В течение более 30 лет осуществляла руководство научной школой кафедры. Весь период трудовой деятельности Нинель Мироновны связан с работой в редакционных советах, советах по защите докторских и кандидатских диссертаций, в оргкомитетах, конгрессов, семинаров и конференций.

Нинель Мироновна пользуется большим уважением среди научных и инженерно-технических работников силикатной промышленности Республики Беларусь и ближнего зарубежья. Ее отличает доброжелательность, высокая эрудиция, необыкновенная трудоспособность, требовательность к себе и окружающим.

Недавно мы отпраздновали юбилей Нинель Мироновны в стенах Белорусского государственного технологического университета, которому она отдала множество лет кропотливого, ежедневного труда в сфере научной, педагогической и воспитательной деятельности.

Приятно было видеть искренние поздравления коллег и многочисленных учеников. И еще приятнее было видеть Счастливого Человека – Юбиляра. Счастливого своими успехами и успехами учеников, счастливого в семейной жизни и счастливого в работе.

Мы желаем Нинель Мироновне неиссякаемой энергии, здоровья и долголетия.

П. А. Витязь, акад. НАН Беларуси, д-р техн. наук, проф.

В. Т. Сеньюць, канд. техн. наук

(Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
Минск, Беларусь)

М. Л. Хейфец, д-р техн. наук, проф.

(Институт прикладной физики НАН Беларуси,
Минск, Беларусь)

А. Г. Колмаков, чл.-кор. РАН, д-р техн. наук, проф.

(Институт металлургии и материаловедения
им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия)

С. А. Клименко, д-р техн. наук, проф.

(Институт сверхтвердых материалов
им. В.Н. Бакуля НАН Украины, Киев, Украина)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ И СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ, ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ

Основой получения и рационального применения порошков тугоплавких материалов в необратимых фазовых превращениях при высоких давлениях и температурах. Процессы синтеза тугоплавких материалов протекают в короткие промежутки времени, в ограниченных объёмах. Для управляемой кристаллизации порошков тугоплавких материалов особо важен анализ фазовых диаграмм состояния, согласно которому можно выбирать параметры, прежде всего режимы давления, температуры и их временные изменения.

Ввиду неравновесности процессов синтеза тугоплавких материалов, их диаграммы состояния носят метастабильный характер. Анализ диаграмм состояния особо усложняется тем, что процессы протекают в короткие промежутки времени, в весьма ограниченном объеме, при высоких градиентах давления и температур, в присутствии активных примесей, зачастую играющих роль катализаторов. Вследствие этого сложно определить на диаграммах состояния не только положения точек и линий, описывающих фазовые переходы, но и их количество, возрастающее в результате образования промежуточных фаз или переходных структур.

Поэтому для изучения процессов синтеза и применения материалов по диаграммам состояния целесообразно рассмотреть связь степеней свободы физико-химической системы с создаваемыми фазами, определять рациональное число и структуру взаимосвязей степеней свободы системы.

Исследовать формирующиеся структуры и фазы, определить их количество позволяет физико-химический анализ сложных систем по диаграммам – геометрическим образам соотношений: состав – свойство системы. Основными принципами анализа физико-химических диаграмм являются предложенные Н. С. Курнаковым принципы непрерывности и соответствия.

Принцип непрерывности свойств физико-химической системы. Согласно принципу, при непрерывном изменении параметров, выражающих состояние системы, свойства отдельных ее фаз изменяются непрерывно, в то время как свойства системы, взятой в целом, изменяются также непрерывно, но при условии, что не возникают новые фазы и не исчезают старые.

Принцип непрерывности затрагивает процессы образования и распада фаз физико-химической системы, описываемые уравнением Гиббса:

$$\Phi = K + P - C,$$

где Φ – число однородных фаз, под которыми подразумеваются массы, отличающиеся по составу и по термодинамическим свойствам; K – число компонентов, т.е. число веществ, достаточных для того, чтобы определить состав любой фазы; P – число переменных налагаемых полей (давления, температуры, гравитационных, электрических, магнитных и др.); C – число степеней свободы, т.е. число параметров, которые можно произвольно изменять без изменения числа фаз системы.

Уравнение Гиббса получено для замкнутой, равновесной системы, исходя из того, что $E = e - T\varepsilon^* = const$, где E – свободная энергия системы; e – внутренняя энергия; T – абсолютная температура; ε^* – энтропия. Вместе с тем условия постоянства выполнимы и для открытой системы, когда дополнительные потоки энергии и вещества полностью рассеиваются диссипативными структурами. Функция диссипации ψ^* и производство σ^* энтропии: $\psi^* = T\sigma^* = Td\varepsilon^* / d\tau$, вследствие второго начала термодинамики возрастают ($\psi^* \geq 0$, $\sigma^* \geq 0$) во времени τ .

Согласно фундаментальной теореме Пригожина – Гленсдорфа при эволюции во времени τ к стационарному состоянию, произвольные системы с неизменяемыми по времени краевыми условиями выполняют: $d\sigma^* \leq 0$ – условие эволюции; $d\sigma^* = 0$ – условие стационарности; $\delta\sigma^* \geq 0$ – условие устойчивости. Следовательно, условия постоянства выполняются как для замкнутых, так и для открытых равновесных систем, причем для последних появляется дополнительное условие, описывающее диссипацию энергии и вещества.

В процессах синтеза и деградации материалов при неизменном числе компонентов K используемых веществ и потоков Π вносимой энергии управлять формирующимися фазами Φ , согласно уравнению Гиббса, позволяют степени свободы S системы.

Возникновение новых и исчезновение старых фаз и структур прерывисто, скачком изменяющие состояние системы, при использовании принципа непрерывности ставят вопрос о структурно-фазовой устойчивости физико-химической системы. Это требует исследования состояния системы в окрестностях замечательных точек диаграмм (минимумов, максимумов, точек перегиба, эвтектических, эвтонических) и особенно сингулярных точек, в которых физико-химический состав сохраняется с изменением внешних условий.

Принцип соответствия модели физико-химической системе. Согласно принципу, каждому составу фаз, находящихся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ. Физико-химическая диаграмма представляет собой замкнутый комплекс точек, линий, поверхностей и других геометрических образов; причем понятию комплекса в диаграмме соответствует понятие системы, и разные элементы комплекса находятся во взаимном однозначном соответствии с элементами системы.

Следуя принципу соответствия, представляя традиционно: компоненты K физико-химической системы – точками диаграммы, которые образуют для комплекса узлы графа или вершины B многогранника; переменные, налагаемые на систему поля Π , – поверхностями или гранями Γ комплексов. Образующиеся при появлении новых и исчезающие при распаде старых фаз Φ линии соединения вершин B или пересечения граней Γ целесообразно обозначить ребрами P формируемого графа или многогранника.

Формирующийся геометрический образ можно рассматривать как многомерный граф или многогранник, проекция которого на плоскость – многоугольник – также представляет собой замкнутый граф. Если граф вложим в плоскость и он состоит из связных кусков, общее число которых C_6 , то граф разбивает плоскость на определенное число областей, граней Γ : $\Gamma = C_6 - B + P + 1$. Тогда для связного графа, начерченного на сфере ($C_6 = 1$), справедливо равенство, называемое формулой Эйлера:

$$B + \Gamma - P = C_6 + 1 = X.$$

Число X называется эйлеровой характеристикой многогранника и показывает, сколько вмятин, заканчивающихся дырками, или сквозных отверстий имеет многогранник. Количество дырок определяется соотношением $d_0 = 1 - X/2$.

Таким образом, между физико-химической системой произвольного, неограниченного состава, описываемой уравнением Гиббса: $K + \Pi - \Phi - C = 0$, и диаграммой состояния – геометрическим образом – системы любой размерности, описываемой формулой Эйлера: $B + \Gamma - P - X = 0$, существует соответствие, позволяющее рассматривать степени свободы C системы как эйлеровы характеристики: $X = C = C_g + 1 = 2 - 2d_0$.

Число связанных кусков C_g и количество дырок d_0 геометрического образа C_g позволяют выделить группы взаимозависимых параметров в физико-химической системе.

Анализ топологической модели физико-химической системы. Проведем анализ соответствия степеней свободы физико-химической системы числу связанных кусков C_g , составляющих диаграмму в виде графа, и количеству дырок d_0 , впадин и выступов графического образа в виде многогранника (рис. 1).

$C = 0$: При отсутствии степеней свободы системы, число связанных кусков $C_g = -1$, а количество дырок $d_0 = 1$. Это означает, что при $C = 0$ в многограннике образуется сквозное отверстие, а связный граф единым куском может быть расположен на поверхности дырки (во внутренней полости, так как получен знак «-»). Следовательно, при $C = 0$ происходит смена рассматриваемых структурных уровней – переход от наружных (внешних) к вложенным (внутренним) структурам.

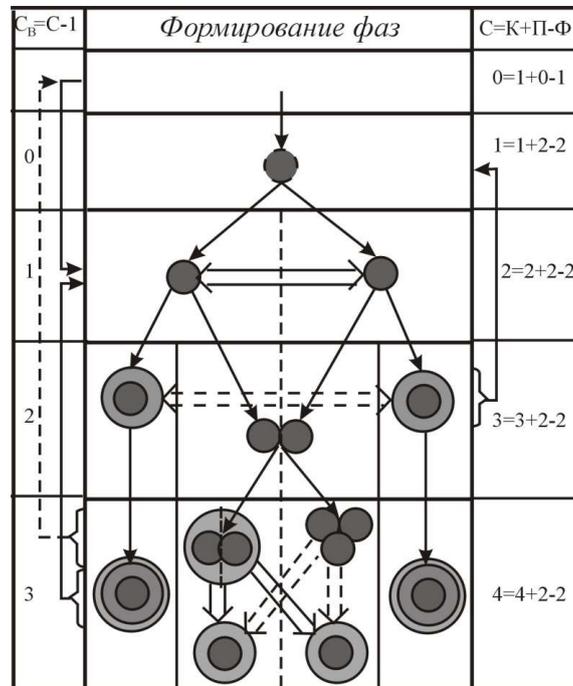


Рисунок 1 – Модель формирования фаз Φ при увеличении числа компонентов K и степеней свободы C физико-химической системы

$C = 1$: При единственной степени свободы, число связанных кусков отсутствует $C_g = 0$, т.е. поверхность вырождается в линию, а дырка превращается во впадину $d_0 = 1/2$.

$C = 2$: Двум степеням свободы системы соответствует единый связный граф $C_g = 1$, расположенный на наружной поверхности, у которой нет ни впадин, ни выступов $d_0 = 0$, и описывающийся, согласно формуле Эйлера, выпуклым многогранником.

$C = 3$: Третья степень свободы системы создает бифуркацию, раздвоение в системе и обеспечивает распад единого связного графа на два куска $C_g = 2$ – два независимых состояния системы, это сопровождается образованием выступа на многограннике $d_0 = -1/2$.

$C = 4$: Четвертая степень свободы обеспечивает распад графа на три куска $C_g = 3$ – три различных состояния, что сопровождается образованием двух выступов. Это можно представить, как образование нового многогранника, насквозь пересекающего прежний, т.е. формирование «антидырки» $d_0 = -1$ на многограннике.

При $C = 4$ два пересекающихся многогранника целесообразно рассматривать отдельно, так как их можно расцепить на независимые фигуры, в результате чего $d_0 = -1$ стремится к $d_0 = 0$ или к $d_0 = 1$, когда одна из фигур остается с дыркой. Происходит это путем соединения образовавшимся третьим двух кусков несвязных графов или путем разрыва и вырождения третьего куска (т.е. $C_g = 3$ превращается в $C_g = 1$ или $2C_g = 2$) (см. рис. 1).

При отсутствии у системы степеней свободы $C = 0$ образовавшаяся сквозная дырка $d_0 = 1$ стремится захлопнуться $d_0 = 0$, аналогично предыдущему случаю с «антидыркой» $d_0 = -1$, а связный кусок из внутренней полости $C_g = -1$ стремится перейти на наружную поверхность $C_g = 1$ (см. рис. 1). Происходит это в силу того, что при $C = 2$ выпуклый многогранник обладает наивысшим порядком и, следовательно, система – максимальной устойчивостью ($\delta\sigma^* \geq 0$), в отличие от квазиустойчивых стационарных состояний ($d\sigma^* = 0$) с $C = 0$ и $C = 4$, при малых отклонениях из которых начинается процесс эволюции ($d\sigma^* \leq 0$) к состоянию с $C = 2$.

При $C = 3$ система стремится перейти в состояние с $C = 1$ так, чтобы выступ на многограннике $d_0 = -1/2$ превратился во впадину $d_0 = 1/2$, т.е. к эволюции ($d\sigma^* \leq 0$), переходу из одного квазиустойчивого стационарного состояния (с $d\sigma_1^* = 0$) в другое (с $d\sigma_2^* = 0$). При этом, несмотря на то, что устойчивость системы повышается, как первое, так и второе состояние не обладают ею в достаточной мере (при которой $\delta\sigma^* \geq 0$). Происходит этот переход путем слияния и вырождения двух несвязных кусков графа (т.е. $C_g = 2$ превращается в $C_g = 0$) (см. рис. 1).

Обратный переход из состояния с $C = 1$ в состояние с $C = 3$ возможен при определенных пороговых энергозатратах, но формирующиеся раздвоение и последующие бифуркации в системе могут привести ее в режим хаоса. Это возможно вследствие того, что даже смена состояний с $C = 1$ на $C = 3$, при изменении выступа во впадину придает некоторую неопределенность геометрическому образу в результате потери жесткости многогранником.

Вследствие чувствительной зависимости от начальных условий (ЧЗНУ), состояние системы рационально представить в виде аттрактора. Чувствительная зависимость от начальных условий требует размерности аттрактора, удовлетворяющей неравенству $C > 2$. Вместе с тем, трехмерный поток в фазовом пространстве для того, чтобы обладать ЧЗНУ должен обеспечивать $C < 3$, так как в случае диссипативной системы (т.е. системы, обладающей аттрактором) объемы в фазовом пространстве со временем сокращаются. Следовательно, объем аттрактора должен быть равен нулю, что в трехмерном фазовом пространстве приводит к неравенству $C < 3$. Аттрактор, который может представлять хаотический, должен быть таким, чтобы выполнялось неравенство $2 < C < 3$. Аттракторы, удовлетворяющие неравенству, существуют и обладают нецелой размерностью, которая называется фрактальной.

Таким образом, можно утверждать, что диссипативная динамическая система может стать хаотической, если размерность фазового пространства больше или равна трем. В результате во избежание непредсказуемости поведения детерминированных потоков энергии и вещества при их диссипации системе нужно предоставлять менее трех степеней свободы.

В результате физико-химического анализа неравновесных процессов определено: при числе степеней свободы от трех и более, система переходит в неустойчивый режим, стабилизация которого достигается в нескольких стационарных состояниях, при снижении количества степеней свободы; существуют основные пути эволюции, при которых последовательность состояний системы имеет четное и нечетное число степеней свободы; переход с одного пути эволюции на другой возможен при формировании в системе сингулярных элементов, с их последующим обособлением.

Границы поверхностей слоев и частиц порошков, фазовых и структурных превращений рационально описывать фрактальной параметризацией. В этой связи, предложено на диаграмме состояния кроме оси для концентрации дополнительного компонента, играющего роль катализатора в системе, вводить дополнительную ось обозначающую дисперсию структуры, связанную с поверхностной энергией.

А. И. Позняк, канд. техн. наук, науч. сотр.
(Институт Пприме, университет Пуатье, г. Пуатье)

М. В. Дяденко, канд. техн. наук, доц.
(БГТУ, г. Минск)

Е. А. Колесников, инженер 1 кат.

В. Л. Куриченко, аспирант
(НИТУ «МИСиС»)

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ДВУМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ V–Al–C

Двумерные карбиды титана с общей формулой $Ti_3C_2T_x$ (где T_x – поверхностные функциональные группы) являются наиболее изученными представителями двумерных материалов – максенов, химия которых весьма разнообразна и включает целый ряд ранних переходных металлов. Максены находят широкое применение во многих областях, таких как анодные литий-ионные батареи [1] и катализаторы реакции выделения водорода [2].

Многочисленные работы показали, что наряду с двумерным карбидом титана, двумерный карбид ванадия V_2CT_x , полученный химическим травлением алюминия из слоистой МАХ-фазы V_2AlC , также привлекает внимание благодаря более широкому спектру областей применения (в качестве литий-ионных батарей, сенсоров для детектирования и обнаружения CO_2 , прозрачных высокопроводящих тонких пленок). Несмотря на то, что V_2C теоретически имеет более высокую эффективность, чем другие максены, получить его в чистом виде достаточно сложно. Это связано с тем, что энергия связи между V и Al в кристаллической структуре V_2AlC выше по сравнению с таковой между переходными металлами и Al в структуре других МАХ-фаз (например, Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , Nb_2AlC и др.).

В результате травления поверхность материалов является очень активной из-за присутствия функциональных групп, что обуславливает их быстрое взаимодействие с молекулами воды и другими адсорбатами, присутствующими в окружающей среде и приводит к деградации. V_2CT_x достаточно исследован, однако его поведение в различных средах, приводящих к частичному или полному окислению, по-прежнему является значительной проблемой, которая требует проведения ряда исследований.

Получение двумерных карбидов V_2CT_x осуществлялось на основе МАХ-фазы, синтезированной в условиях НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

методом высокотемпературного синтеза в инертной атмосфере (аргон). Установлено, что синтезированная МАХ-фаза – чистый монофазный материал, не содержащий примесей. После ее химического травления в 48 %-ой HF в течении 72 ч и 96 ч получены двумерные материалы, которые изучались на предмет их химического и фазового состава. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о смещении (002) пика V_2AlC в малоугловую область после химического травления. Это отвечает увеличению c -параметра кристаллической решетки в связи с удалением слоя алюминия, его замещением на функциональные группы (OH^- , O^- и F^-) и, как следствие, расширением расстояния между слоями. В процессе травления c -параметр изменяется от $13,2 \text{ \AA}$ до $30,5 \text{ \AA}$. Следует отметить, что травление не является полным в случае V_2AlC . Даже при увеличении времени травления до 96 ч на рентгенограмме наблюдается присутствие пика V_2AlC ($2\theta \approx 13,5^\circ$), что подтверждает неполное преобразование МАХ-фазы в максены.

Электронно-микроскопические изображения поверхности прекурсора МАХ-фазы и двумерных материалов, полученных после их селективного химического травления приведены на рис. 1.

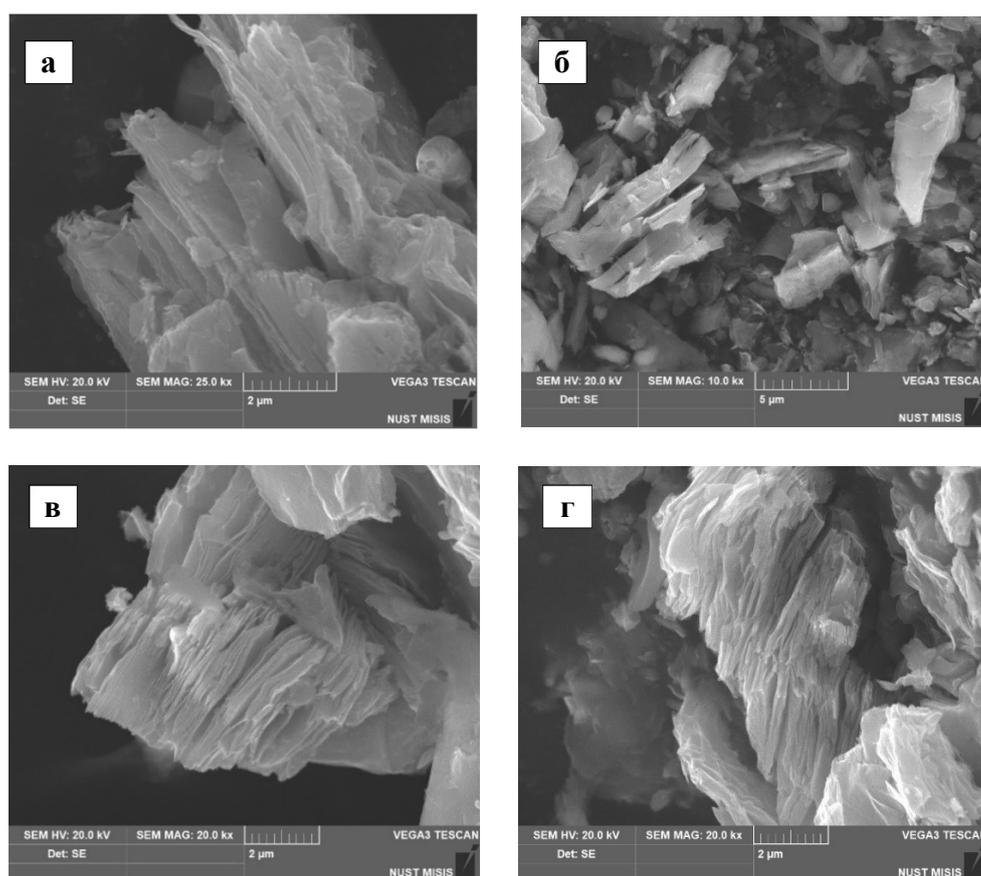


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические изображение структуры МАХ-фазы (а) и двумерных максенов при различном увеличении (б–г)

Как видно из рис. 1, структура МАХ-фазы слоистая с плотно расположенными друг к другу слоями. После химического травления она становится более рыхлой с отчетливо различимыми промежутками между слоями (рис. 1, б–г), образовавшимися в результате удаления алюминия.

Коллоидные растворы максенов быстро деградируют в условиях окружающей среды, что приводит к постепенному превращению карбидов переходных металлов в соответствующие оксиды. Для изучения окислительной стабильности карбида ванадия, свежеприготовленная суспензия выдерживалась в условиях воздуха в течение 24 ч. Отмечено, что в результате выдержки суспензии наблюдается изменение цвета суспензии с черного на светло-желтый. Проведено изучение фазового состава желтой суспензии после ее вакуумной сушки с целью определения характера изменений, происходящих в процессе окисления (рис. 2).

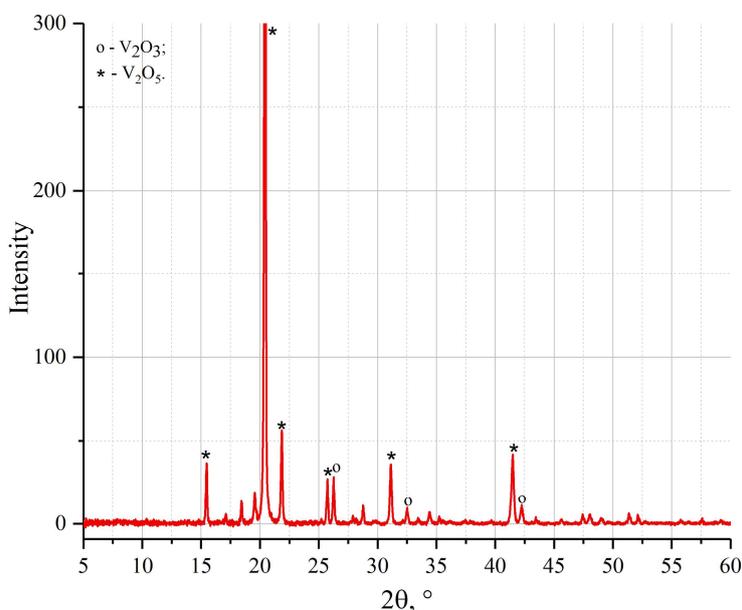


Рисунок 2 – Дифрактограмма двумерного карбида ванадия после выдержки на воздухе в течение 24 ч

Как видно из рисунка 2, V_2C_{Tx} легко окисляется с образованием оксидов V_2O_3 и V_2O_5 . Вероятно, V_2O_3 образуется на первой стадии, а после более длительного времени воздействия происходит его преобразование в оксид с высшей степенью окисления.

Для исследования изменения фазового состава и морфологии V_2C_{Tx} при высоких температурах образцы максенов подвергали термообработке в атмосфере воздуха в диапазоне температур 20–1300 °С. Кривые ТГ и ДТА для образца V_2C_{Tx} представлены на рис. 3.

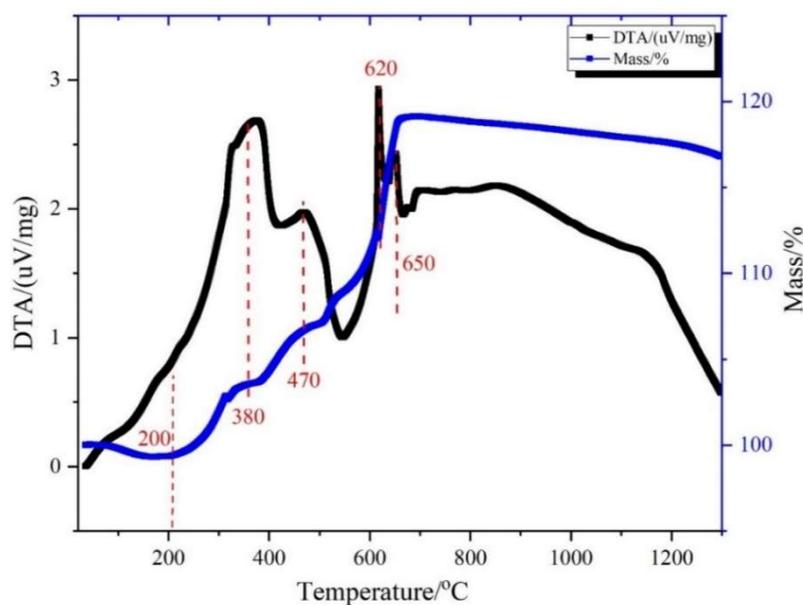


Рисунок 3 – Кривые ТГ и ДТА образца V_2C при термической обработке в атмосфере воздуха

Как следует из рис. 3, в атмосфере воздуха окисление происходит в несколько стадий. Так, первая стадия на кривой ТГ (от комнатной температуры до 200 °С) показывает небольшую потерю массы из-за удаления физически связанной воды и десорбции функциональных групп, преимущественно гидроксидных групп. С повышением температуры поверхность V_2C продолжает окисляться, чему отвечает значительный экзотермический пик с максимумом при 380 °С на кривой ДТА и резкое увеличение веса на кривой ТГ. Следовательно, окисление двумерного карбида ванадия осуществляется ступенчато с последовательным образованием оксидов, что подтверждается аналогичным характером кривых ДТА и ТГ. При более долгой экспозиции в атмосфере воздуха продукт окисления представлен оксидом V_2O_5 . После ~ 700 °С, кривые ДТА и ТГ носят ниспадающий характер. Потери массы после 700 °С, вероятно, связаны с плавлением оксида V_2O_5 [3].

Для изучения окислительной стабильности синтезированных двумерных карбидов V_2CT_x в инертной атмосфере аргона (Ar) проведено его исследование методами дифференциально-термического анализа (ДТА) и масс-спектропии (МС) в интервале 35–700 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин (рис. 4).

В атмосфере аргона кривая потери массы V_2CT_x имеет две четкие стадии: первая отвечает потере массы V_2C порядка 1,90 % и наблюдается в интервале температур от 35 до 230 °С; вторая соответствует потере массы порядка 1,3 % в интервале температур 320–500 °С, вероятно, вызванной десорбцией функциональных групп F⁻.

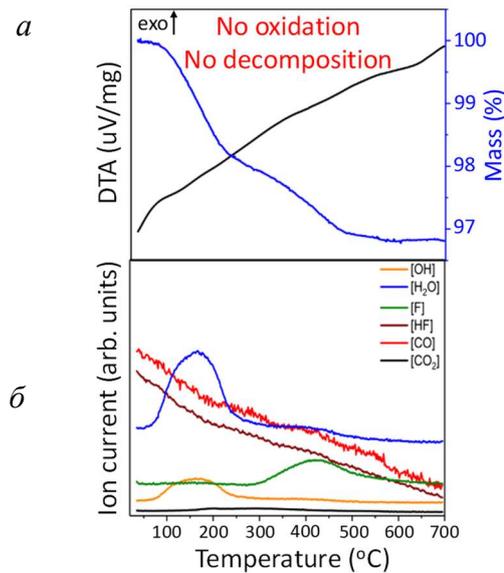


Рисунок 4 – Кривые потери массы и ДТА (а), ионные токи различных компонентов (б) при термической обработке образца V_2Crx в атмосфере аргона

Одновременное проведение МС, позволяющей непосредственно определять молекулярную массу и элементный состав молекул, выделившихся при термической обработке, позволило установить, что большая часть потери массы в диапазоне температур 35–230 °С связана с десорбцией физически адсорбированной влаги и гидроксильных поверхностных функциональных групп. Это подтверждается наличием широких пиков ионных токов H_2O и $-OH$ (рис. 4, б). При температурах более 500 °С практически все функциональные группы десорбированы с поверхности материала, кроме кислорода, что требует более высоких температур в инертной атмосфере. В связи с этим, после 500 °С и до 700 °С явных изменений на кривых практически не наблюдается. Согласно проведенному анализу процесс термической обработки V_2Crx в инертной атмосфере Ar в основном представляет собой ступенчатый процесс потери массы и функциональных групп – OH и $-F$ при достаточно низких температурах. Интенсивного выделения углекислого газа, который можно считать индикатором процесса окисления, не отмечено, также отсутствует выделение ванадийсодержащих компонентов. Это позволяет сделать вывод, что термическая обработка в инертной атмосфере оказывает влияние на химию поверхности, в частности перераспределение функциональных групп, при этом собственная структура двумерного карбида ванадия сохраняет стабильность в исследованном диапазоне температур. Это отлично от термического поведения V_2Crx в атмосфере воздуха, которое характеризуется активным окислением при 380 °С.

Предварительные выводы, сделанные на основе ДТА и МС, подтверждаются соответствующими рентгенограммами (рис. 5).

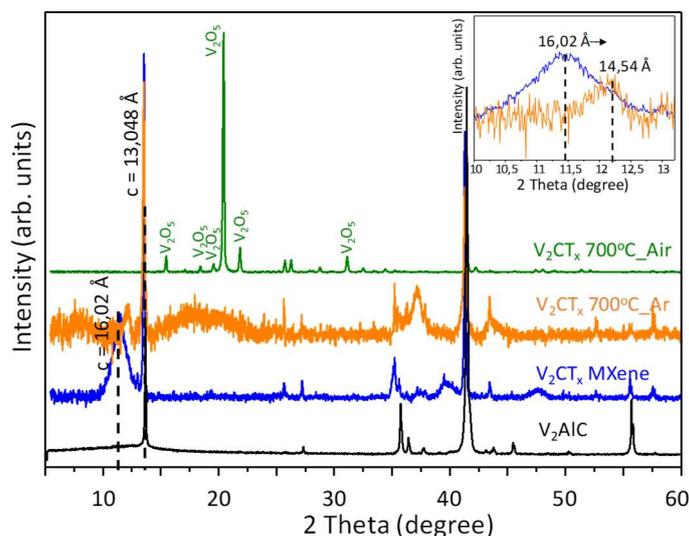


Рисунок 5 – Рентгенограммы V_2AlC и двумерного материала, полученного на его основе после синтеза и после термической обработки в инертной атмосфере и атмосфере воздуха

В соответствии с рисунком 5, термическая обработка в атмосфере аргона приводит к небольшому сдвигу малоуглового пика в область более высоких углов, что подтверждает десорбцию функциональных групп и, соответственно уменьшение межплоскостного расстояния. Продуктом термической обработки V_2CT_x в атмосфере воздуха является преимущественно V_2O_5 . Окисление двумерного V_2CT_x в атмосфере воздуха в аналогичном диапазоне температур (35–700 °С) приводит к полной деградации структуры.

Таким образом проведенные исследования позволили определить интервал существования стабильной структуры V_2CT_x в окислительной и инертной атмосферах. Нами показано, что с помощью окисления максенов можно контролировать химию поверхности, например, оставив только кислородную функционализацию.

Исследования выполнены в рамках совместного проекта БРФФИ и РФФИ (грант БРФФИ № Т19РМ-042, грант РФФИ № 19-53-04015).

Литература

1. MoS₂-Nanosheet-Decorated 2D titanium carbide (MXene) as high-performance anodes for sodium-ion batteries / Y. Wu [et. al] // Chem. Electro. Chem. – 2017. – Vol. 4. – P. 1560–1565.
2. MXene: A promising photocatalyst for water splitting / Z. Guo [et. al] // J. Mater. Chem. A. – 2016. – Vol.4. – P. 11446–11452.

Е. С. Сергиенко, канд. физ.-мат. наук, доц.

А. А. Костеров, канд. физ.-мат. наук, доц.

С. Ю. Янсон, канд. геол.-минерал. наук

В. В. Карпинский

(СПбГУ, г. Санкт-Петербург)

П. В. Харитонский, д-р физ.-мат. наук, проф.

Ю. А. Аникиева, студ.

(СПбГЭУ «ЛЭТИ», г. Санкт-Петербург)

И. А. Левицкий, д-р техн. наук, проф.

Л. Ф. Папко, канд. техн. наук, доц.

(БГТУ, г. Минск)

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
И СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ
ИСКУССТВЕННЫХ АНАЛОГОВ ИМПАКТНЫХ
ОБРАЗОВАНИЙ АСТРОБЛЕМЫ ЖАМАНШИН**

Железо в двух- и трехвалентной форме, а реже – в металлической, входит в состав многих минералов и горных пород и его валентное и структурное состояние является отражением условий их образования и дальнейшего существования. В данной работе выполнены исследования магнитных (гистерезисных), как наиболее чувствительных по отношению к железосодержащей фазе, свойств, искусственных аналогов импактных расплавов.

Изучение метеоритных (импактных) кратеров на Земле (астроблем) представляет особый интерес в области геонаук. Эти объекты фактически моделируют протекание процессов дифференциации планетного вещества, что при воссоздании ранней истории Земли, например, может давать весьма ценную информацию. Немаловажным аспектом исследования астроблем является построение сценария конкретного импактного события, воссоздания механизмов взаимодействия малого космического тела с поверхностью Земли; возникающих при этом региональных геоморфологических, тектонических, геофизических процессов. В решении этих проблем важную часть занимает анализ петрологических характеристик особых горных пород, возникающих при импактном ударе.

Импактное событие, по сути, является уникальной природной лабораторией по созданию объектов, представляющих собой матрицу стекла с рассеянными в ней атомами, ионами и кристаллическими фазами железа. Одна из важнейших характеристик коптогенеза в части формирования импактных расплавов, стекол – изменения валентного

и структурного состояния железа вследствие неизбежного протекания окислительно-восстановительных реакций. Воссоздание природных многопараметрических условий образования железосодержащих фаз в силикатной матрице должно способствовать развитию технологий получения магнитных веществ с заданными свойствами и разработке технологий получения магнитных материалов на основе стекла и керамики.

Образование импактных стекол происходит при соударении Земли и малого космического тела (астероида, метеороида), когда кинетическая энергия преобразуется в механическую и тепловую. Процесс породообразования включает дробление, плавление и испарение вещества, а затем конденсацию пара, кристаллизацию расплава, частичную перекристаллизацию, перемещение и отложение продуктов дробления. Очевидно, что воспроизведение ударного метаморфизма в лабораторных условиях является весьма сложной задачей из-за высокой плотности энергии, крайне высоких параметров (температуры и давления) и весьма малых величин характерного времени протекания процесса. Судя по литературным данным, экспериментов по воспроизведению плавления минералов и горных пород в момент импактного события, их последующего стеклования и кристаллизации, в применении к формированию железосодержащей фазы практически не ставилось.

Исследованию магнитных частиц в стекольных матрицах посвящены многие публикации. Например, работы о результатах создания в стеклах наночастиц ферритов, которые формировались при высоких концентрациях парамагнитных оксидов в исходном материале [Shewetal, 1967 и др.]. Однако, всегда существует проблема диагностики реального состояния частиц и характера их распределения в аморфной матрице, что ограничивает возможность оптимизации стекол с заданными значениями функциональных свойств.

Основной целью проводимых нами исследований является создание и исследование искусственных аналогов стекол импактного происхождения с использованием горных пород различного генезиса и с применением различных режимов охлаждения расплава. В основе идеи лежит предположение, что эти модельные образцы могут воспроизводить наиболее характерные черты природных стекол в отношении их состава; размеров, морфологии и магнитных состояний железосодержащей фазы.

В качестве объектов-прототипов были выбраны импактные стекла астроблемы Жаманшин (Казахстан). В этом кратере присутствует ряд импактных стекол – от «тектитоподобных» (микроиргизиты и иргизиты), до импактных расплавов, как массивных (тагамиты), так и бомб

(жаманшиниты), а также зювитов [Флоренский, 1980; Данилин и др. 1980]. Их образование с геологической точки зрения происходило «мгновенно», но в то же время характеризовалось различными параметрами формирования. Быстро сменяющиеся фазы кратерообразования (сжатие, экскавация и модификация) и меняющиеся при этом окислительно-восстановительные условия позволили сформироваться в них разнообразной железосодержащей компоненте – от включений ионов железа в стекляннй матрице до минеральных единиц субмикронных и микронных размеров.

Уникальной особенностью кратера Жаманшин является сложное геологическое строение мишени. Кварцито-сланцы (хлоритовые и углистые) с карбонатными жилами на западе-северо-западе; андезиты с включением известняков, песчаников на востоке-юго-востоке; все перекрыто чехлом мел-палеогеновых отложений (глины, песчаники, кварциты, пески с прослоями фосфоритов – псаммит-алеврит-пелитовая осадочная порода).

В качестве исходного материала для создания искусственных аналогов импактных стекол использовались горные породы цокольного комплекса (мишени) астроблемы Жаманшин – андезиты (And), сланцы (Sha) и псаммит-алеврит-пелитовая осадочная порода (Cla, Ss). Эксперименты по плавлению пород проводились на кафедре технологии стекла и керамики Белорусского государственного технологического университета (БГТУ) в газовой пламенной печи при температуре $\sim 1500^{\circ}\text{C}$ в корундовых тиглях. Раздробленные на фрагменты менее 1 см^3 исходные породы помещались в корундовые тигли, нагревались в печи до максимальной температуры, при которой выдерживались около 2–3 часов. Общее количество расплава составляло порядка 100 мл для каждой пробы. После извлечения из печи расплав немедленно разделялся на порции, каждая из которых остывала в различных условиях: (1) образцы с идентификатором W – грануляция резким охлаждением в воду (длительность остывания $\sim 1\text{ с}$, объем расплава $\sim 25\text{ см}^3$); (2) образцы с идентификатором P – застывание на стальной плите (длительность остывания $\sim 10^2\text{ с}$, объем расплава $\sim 25\text{ см}^3$); (3) образцы с идентификатором C – остывание в тигле (длительность остывания $\sim 10^3\text{ с}$, объем расплава $\sim 45\text{ см}^3$); (4) образцы с идентификатором F – остывание в печи (длительность остывания $\sim 10^6\text{ с}$, объем расплава $\sim 75\text{ см}^3$).

Здесь надо отметить, что температуры, доступные для проведения экспериментов (около 1500°C), с одной стороны, не воспроизводят полностью условия, возникающие при импактном событии. Однако, они могут охватывать один из важнейших температурных интервалов, в котором происходят основные процессы стеклования и кристаллизации.

По оценкам В. Л. Масайтиса [Масайтис, 1983] температурный диапазон полного плавления кристаллических пород составляет 1200–3000 °С, а частичного плавления с образованием многих характерных импактных расплавных пород – 900–1500 °С.

Лабораторные эксперименты осуществлялись на оборудовании Научного парка СПбГУ. Основным способом изучения железосодержащей фазы образцов – магнитометрия. А именно, в данной работе измерялись параметры петель магнитного гистерезиса (вибрационный магнитометр LakeShore 7410). Структурно-фазовый состав образцов определялся методом сканирующей электронной микроскопии. Использовались система со сфокусированными электронным и ионным зондами QUANTA 200 3D (FEI) с аналитическим комплексом Pegasus 4000 (EDAX) и настольный растровый электронный микроскоп-микроанализатор TM 3000 (HITACHI).

В процессе магнитометрических экспериментов для оценки концентрации, определения магнитных состояний (доменной структуры и магнитной жесткости) ферромагнитной фазы образцов определялись параметры петель гистерезиса: M_s – магнитный момент насыщения, M_{rs} – остаточный магнитный момент насыщения, H_c – коэрцитивная сила, H_{cr} – остаточная коэрцитивная сила. Данные представлены в таблице.

Параметры петель гистерезиса изученных образцов искусственных стекол

Образец	$M_s, \text{Am}^2/\text{kg}$	$M_{rs}, \text{Am}^2/\text{kg}$	H_c, mT	H_{cr}, mT	Комментарии
1	2	3	4	5	6
Андезит					
AndW	0.02658	0.00227	1.02	14.27	
AndP	0.00696	0.0014	19.83	37.51	
AndC	0.04313	0.00242	10.20	32.93	
AndF	0.00511	0.00114	37.24	134.1	
AndF _K	0.2055	0.00993	41.74	652.5	
Сланцы					
ShaW	0.305	0.07158	2.87	7.59	
ShaP	–	–	–	–	Нет образца
ShaC	–	–	–	–	Гистерезиса нет
ShaF	1.108	0.07838	6.50	57.34	
ShaF _K	4.598	1.298	18.50	33.93	
Псаммит-алеврит-пелитовая осадочная порода					
ClaW	–	–	–	–	Нет образца
ClaP	–	–	–	–	Нет образца
ClaC	–	–	–	–	Гистерезиса нет
ClaF	0.3011	0.07821	52.64	111.7	
ClaF _K	0.2061	0.02582	47.41	286.5	
SsW	–	–	–	–	Нет образца

1	2	3	4	5	6
SsP	–	–	–	–	Нет образца
SsC	5.114	2.3	19.25	27.67	
SsC _к	5.076	0.2046	0.16	27.66	

При плавлении различных пород мишени астроблемы Жаманшин выяснено, что наибольшей плавкостью обладают вулканогенно-осадочные породы восточной-юго-восточной части кристаллического фундамента (андезиты). Для них был получен не сильно вязкий осветленный полный расплав, из которого удалось изготовить образцы стекла всех видов: AndW, AndP, AndC, AndF. Для пород западной-северо-западной части кристаллического фундамента (сланцы) и перекрывающего осадочного чехла (псаммит-алеврит-пелитовая осадочная порода) характерно не полное, а частичное плавление, но с образованием довольно значительного количества стекла. Расплав при этом обладал сильной вязкостью, а для пород осадочного чехла еще и значительной пористостью (вспененностью). Для этого исходного материала были получены следующие образцы: ShaW, ShaC, ShaF, ShaFK, ClaC, ClaF, ClaFK, SsC, SsC_к. Здесь отдельно выделены образцы с индексом К, взятые на границе раздела сред расплав/воздух, где образовывалась «корочка».

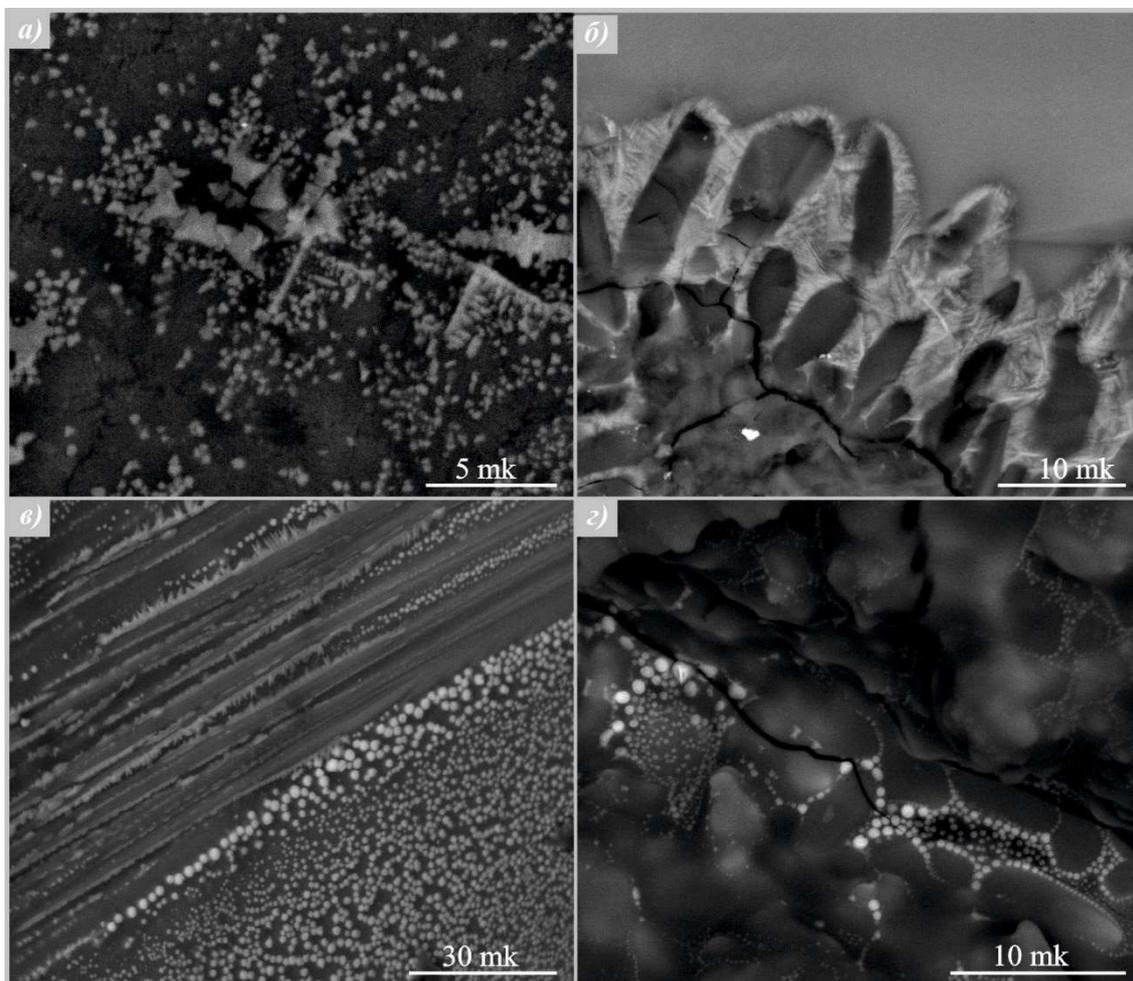
Анализ величин и динамики изменений гистерезисных характеристик для различных режимов и исходного материала плавки позволяет установить следующие тенденции.

Формирование железосодержащей фазы происходит не одинаково для различных режимов стеклования и кристаллизации расплава и зависит не только от скорости остывания, но также от окислительно-восстановительных условий.

При охлаждении в воду (минимальная длительность остывания с одновременным сильным градиентом температур на границе раздела сред – расплав/вода) железосодержащая составляющая общего состава пробы успевает сформироваться, по-видимому, в виде кристаллов оксидов железа (ферримагнетиков), размеры которых могут превышать критический объем однодоменности (случай AndW).

Одновременно, это может быть отражением наличия сильных взаимодействий между более мелкими псевдооднодоменными и однодоменными ферримагнитными (возможно, и суперпарамагнитными) частицами (случай ShaW). При охлаждении на стальной плите (длительность остывания увеличивается по сравнению с предыдущим случаем, но при этом составляет не более минуты) мы имеем минимальное содержание ферримагнитного материала в образце.

Этот режим отличается от других сравнительно быстрым остыванием с одновременным отсутствием резких градиентов температур на границе сред (расплав/воздух). Остывание в тигле и, тем более, в печи формирует материал резко неоднородный по количеству и структурно-фазовому состоянию железосодержащей составляющей.



- Рисунок – SEM изображения образцов искусственных стекол:**
- a) скелетные кристаллы с переходом к полногранным формам, образовавшиеся на поверхности раздела сред вода-расплав (AndW);**
 - b) скелетные формы оксидов железа на поверхностях кристаллов кварца в стеклянной матрице (ShaC);**
 - в) эмульсионные выделения и зародыши скелетных микролитов на поверхности стекла (ClaF);**
 - г) частично оплавленная поверхность с «эмульсионными каплями» оксидов железа (SsC)**

На диаграмме Дея образцы, взятые с поверхности (части образца с границы раздела сред расплав/воздух), обнаруживают более сильно-магнитное и магнито жесткое поведение.

При том, что для образцов ShaC, ClaC явление гистерезиса не наблюдается, все железо находится в парамагнитном состоянии. Это может говорить о том, что основная объемная доля железосодержащих фаз в ферримагнитном состоянии формируется на границах раздела сред.

Это подтверждают микроскопические исследования, которые показали, что железосодержащая фаза возникает, в большинстве случаев, в виде капель на поверхности, граничащей с воздухом при застывании расплава; в образцах из андезита и сланцев при этом образуются скелетные микролиты (рисунок).

Работа поддержана фондом РФФИ (грант 18-05-00626).

Исследования проведены на оборудовании Научного парка СПбГУ (РЦ ММ, РЦ ИТКН).

Литература

1. Данилин, А. Н. Геология астроблем / А. Н. Данилин, В. Л. Масайтис, М. С. Мащак. – Л.: Недра, 1980. – 232 с.
2. Масайтис, В. Л. Структуры и текстуры взрывных брекчий и импактитов / В. Л. Масайтис. – Л.: Недра, 1983. – 159 с.
3. Флоренский, П. В. Метеоритный кратер Жаманшин / П. В. Флоренский. – М.: Наука, 1980. – 125 с.
4. Day, R. Hysteresis properties of titanomagnetites: Grain-size and compositional dependence / R. Day, M. Fuller, V. A. Schmidt // *Phys. Earth Planet. Inter.* – 1977. – V. 13, № 4. – P. 260–267.
5. Show, R. R. Superparamagnetic behavior of $MnFe_2O_4$ and $\alpha-Fe_2O_3$ precipitated from silicate melts / R. R. Show // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1967. – Vol. 50. – P. 297–302.

С. В. Лотарев, канд. хим. наук
А. С. Липатьев, канд. хим. наук
Т. О. Липатьева, канд. хим. наук
С. С. Федотов, канд. хим. наук
В. Н. Сигаев, д-р хим. наук, проф.
(РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва)

ЛАЗЕРНАЯ ЗАПИСЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАНАЛЬНЫХ ВОЛНОВОДОВ В ОБЪЕМЕ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ

Одним из наиболее эффективных и универсальных инструментов прецизионного микромодифицирования оксидных стекол стали лазеры различных типов. С их помощью на поверхности и в объеме стекол реализована запись активных и пассивных волноводов, брэгговских решеток, микроканальных структур и других компонентов интегральной оптики. Воздействие лазерным пучком на стекла, склонные к кристаллизации, позволяет локально выделять на их поверхности или в объеме микрокристаллы.

Методы локальной лазерной кристаллизации стекол с выделением в заданных участках стекла архитектур заданной геометрии из кристаллических фаз, обладающих функциональными свойствами (квадратичной оптической нелинейностью, пьезо-, пиро- и сегнетоэлектрическими свойствами, особыми люминесцентными характеристиками), активно развиваются последние два десятилетия [1].

Применение фемтосекундных лазеров открыло путь к микромодифицированию прозрачных диэлектриков с высоким пространственным разрешением в глубине их объема. За счет высокой пиковой мощности сверхкоротких лазерных импульсов вблизи перетяжки фемтосекундного пучка становится возможным многофотонное поглощение в прозрачных на частоте генерации лазера материалах. При достаточно высокой частоте следования импульсов (как правило порядка 10^2 кГц) в перетяжке лазерного пучка постоянно поддерживается повышенная температура, позволяющая растить в объеме стекла непрерывные кристаллические треки перемещающимся лазерным пучком. Полярная ось кристаллической фазы, формирующей такой трек, как правило ориентирована вдоль направления записи.

Такие структуры представляют интерес для использования в качестве интегрированных в стекло канальных волноводов. Однако путь от закристаллизованных треков в объеме стекла до кристаллических архитектур с высокоориентированной, практически монокристалличе-

ской структурой с гладкими внешними границами и без внутренних границ между зернами, обладающих волноводными свойствами и обеспечивающих приемлемые потери, представляет собой сложную задачу, требующую как повышения однородности стекла, так и обеспечения максимально стабильного температурного поля, позволяющего формировать однородную кристаллическую структуру без разрывов и фазовых границ. Лишь сравнительно недавно кристаллические волноводы в стеклах были продемонстрированы на примере лантаноборогерманатного стекла, в котором выпадает стилвеллитоподобная сегнетоэлектрическая фаза LaVGeO_5 [2, 3].

Отдельной проблемой качества сформированных волноводов остается вытянутый профиль поперечного сечения, часто имеющий подковообразную форму или расщепленный на две части, что обусловлено характером распределения температуры в области перетяжки фемтосекундного лазерного пучка. Это повышает потери при заведении излучения, потери на распространение света или вовсе исключает волноводный эффект, а также определяет многомодовый характер распространения света и сложную нерегулярную форму распределения интенсивности света на выходе из волновода.

В данной работе предложен способ управления формой поперечного сечения волновода. Ранее нами была разработана методика аморфизации кристаллических треков [4] путем локального расплавления фемтосекундным лазерным пучком, движущимся по спиральной траектории с осью, которая совпадает с осью трека.

Поскольку состав кристаллической фазы LaVGeO_5 лежит в области стеклообразования и близок к составу окружающего стекла, что создает наилучшие условия для ее применения. На основе этой методики на примере треков LaVGeO_5 , записанных в лантаноборогерманатном стекле, предложен способ частичного «стирания» кристаллического трека.

При смещении спиральной траектории «стирающего» пучка область температур, превышающих температуру плавления кристалла также смещается, и часть кристаллического трека не попадает в зону плавления и сохраняется. При этом прецизионная регулировка величины смещения и подбор скорости сканирования и энергии импульса позволяет сформировать практически круговое сечение кристаллического трека.

Изменение морфологии трека наблюдалось в поляризационном оптическом микроскопе и было подтверждено с помощью конфокальной КР спектроскопии. Можно рассчитывать, что такой волновод будет передавать свет в одномодовом режиме, который, как правило,

рассматривается как наиболее благоприятный при проектировании волноводных устройств.

В настоящем исследовании также впервые были найдены условия записи в объеме стекла кристаллических волноводов, сформированных сегнетоэлектрической фазой β - BaV_2O_4 (ВВО), которая обладает высокой квадратичной оптической восприимчивостью и широко используется в лазерной технике для генерации гармоник.

Хотя ранее демонстрировалась запись одномерных и двумерных ориентированных структур, сформированных этой фазой, с помощью непрерывного лазерного пучка на поверхности различных боратных стекол [1], а также формирование отдельных микрокристаллов в объеме стекла фемтосекундным лазерным пучком [5], формирование непрерывных треков, состоящих из кристалла ВВО, фемтосекундными импульсами до сих пор не изучалось, и их волноводные свойства не анализировались.

Эксперименты по лазерной кристаллизации проводились в стекле $47.5\text{BaO}-5\text{Al}_2\text{O}_3-47.5\text{V}_2\text{O}_3$. В качестве исходных компонентов для составления шихты использовались BaO , Al_2O_3 и H_3VO_3 . Варка проводилась в платиновом тигле в электрической печи при температуре 1250°C в течение 1 ч.

Расплав стекла был охлажден закалкой между стальными плитами, после чего стекло было отожжено при 500°C в течение 6 ч, и из него были изготовлены образцы в виде плоскопараллельных пластин с оптическим качеством полировки.

В экспериментах по лазерному модифицированию стекла использовался фемтосекундный лазер Pharos SP в режиме генерации импульсов длительностью 180 фс с частотой следования 200 кГц.

Лазерный пучок диаметром около 4,5 мм фокусировали в объеме образца стекла на глубину 100 мкм с помощью объектива Olympus 20X с числовой апертурой 0,45.

В образце стекла была записана серия треков при различных значениях энергии импульса и скорости сканирования. Наиболее гладкие и однородные треки были получены при энергии импульса 150 нДж и скорости сканирования 80 мкм/с (рис. 1).

Методом конфокальной КР спектроскопии было подтверждено выпадение фазы β - BaV_2O_4 .

Анализ волноводных характеристик на длине волны 1030 нм подтвердил наличие волноводного эффекта и показал близкое к круговому распределение интенсивности в ближнем поле на выходе из волновода (рис. 1, в).

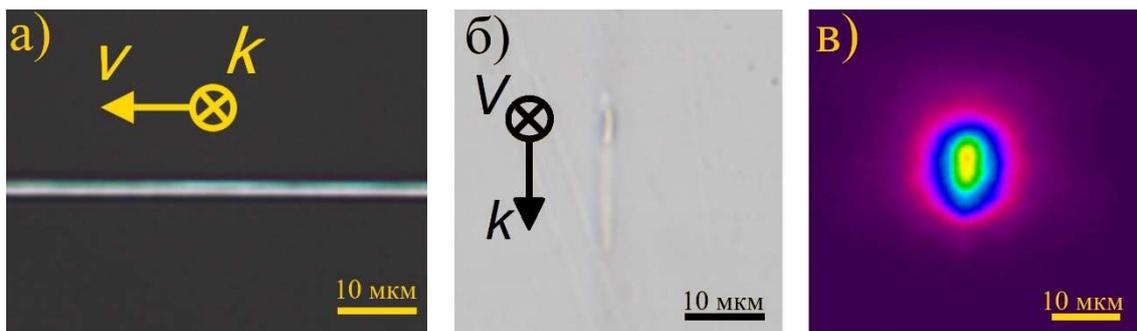


Рисунок 1 – Волноводные характеристики:

а) микрофотография в скрещенных поляризаторах кристаллического трека β -BaV₂O₄, записанного в стекле при $E = 150$ нДж, $V = 80$ мкм/с (вид сверху);

б) микрофотография поперечного сечения того же трека;

в) профиль распределения интенсивности излучения на выходном конце кристаллического волновода β -BaV₂O₄.

Стрелками указаны направления распространения лазерного пучка k и сканирования лазерным пучком v

По сравнению с волноводами из стилвеллитоподобного LaBGeO₅ в лантаноборогерманатном стекле, запись волнопроводов, состоящих из фазы ВВО, реализована импульсами со значительно меньшей энергией, и на существенно более высокой скорости сканирования. Поперечное сечение кристаллических треков ВВО оказывается существенно менее удлиненным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (FSSM-2020-0003).

Литература

1. Komatsu, T. Laser patterning and growth mechanism of orientation-designed crystals in oxide glasses: A review / T. Komatsu, T. Honma // *J. Solid State Chem.* – 2019, – V. 275. – P. 210 – 222.

2. Direct laser writing of ferroelectric single-crystal waveguide architectures in glass for 3D integrated optics / A. Stone [et al.] // *Sci. Rep.* – 2015. – Vol. 5. – P. 1 – 10.

3. Direct Laser Writing of LaBGeO₅ Crystal-in-Glass Waveguide Enabling Frequency Conversion / A. S. Lipatiev [et al.] // *Cryst. Growth Des.* – 2017. – Vpk. 17. – P. 4670 – 4675.

4. Lipatiev, A. S. Crystal-in-glass architecture engineering: writing, erasing and rewriting by a femtosecond laser beam / A. S. Lipatiev, S. V. Lotarev, A. G. Okhrimchuk // *CrystEngComm.* – 2018. – Vol. 22. – P. 3011–3015.

5. Space-selective growth of frequency-conversion crystals in glasses with ultrashort infrared laser pulses / K. Miura [et al.] // *Opt. Lett.* – 2000. – Vol. 25. – P. 408 – 410.

В. Л. Колпашиков, канд. физ.-мат. наук
А. И. Шнип, канд. физ.-мат. наук
(Институт тепло и массообмена НАН, Минск)

ОБОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ CVD ПРОЦЕССА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В работах [1, 2] была теоретически обнаружена новая особенность транспорта образующихся в результате химической реакции наночастиц в проточных реакторах парофазного химического осаждения с внешним нагревом, которая оказывает влияние на условия образования частиц. Там рассматривалась не зона осаждения, т.е. зона охлаждения смеси, а зона нагрева, где также имеется сильный поперечный градиент температуры, но противоположного направления, под действием которого, образовавшиеся частицы сдвигаются к центру трубы реактора и могут повторно попадать в зону реакции, меняя тем самым условия образования новых частиц. В данной работе это явление рассмотрено в рамках более реалистичного численного моделирования конкретного CVD-процесса: так называемого MCVD-процесса (Modified Chemical Vapor Deposition), который применяется при синтезе заготовок для вытяжки оптического волокна и других высокочистых веществ [3–5]. В этом процессе смесь реагирующих газов с большим избытком инертного газа пропускают через вращающуюся трубку (обычно диаметром 1,5–3,0 см), которая нагревается внешней газовой горелкой. В некоторой области, где температура газа достигает температуры реакции, смесь реагирует, продукты реакции возникают в паровой фазе, в состоянии сильного пресыщения, а затем происходит гомогенная конденсация и образуются наночастицы конечного продукта. Выходя из зоны действия горелки, смесь газообразных продуктов реакции и частиц охлаждается за счет теплообмена трубки с окружающей средой и поперек потока возникает мощный градиент температуры, под действием которого за счет сил термофореза часть сконденсированной фазы оседает на стенку трубки. В последнее время такие или подобные схемы применяются также и в процессах получения углеродных и других наноматериалов [6–12].

Математическая модель CVD-процесса

Рассматривается горизонтально расположенный трубчатый химический реактор, через который прокачивается смесь реагентов. Вдоль реактора периодически проходит источник нагрева газовой смеси,

инициирующей химические реакции и формирующей температурное поле в газовой среде (обычно это газовая горелка). Нагреваясь в зоне горелки, газовая смесь достигает температуры реакции, в результате которой образуются наночастицы. Выходя из зоны нагрева, частицы осаждаются на стенки реактора под действием сил термофореза, возникающих вследствие высоких градиентов температуры в газовой среде. Задача рассматривается в системе координат, связанной с источником нагрева. В этой системе источник нагрева неподвижен, а газ и стенка реактора движутся навстречу друг другу. При этом достигается предварительный прогрев газа горячей стенкой реактора, выходящей из зоны нагрева, и более интенсивное его охлаждение за зоной нагрева за счет движущейся навстречу холодной стенки. Следует отметить, что ранее в моделях подобных процессов движение стенки реактора не учитывалось. Тем не менее, во многих случаях этот фактор может оказаться определяющим, поскольку поток энтальпии, переносимый газовым потоком, и встречный поток энтальпии, переносимый движущейся стенкой, часто бывают одного порядка.

Система уравнений тепло- и массопереноса, определяющих математическую модель, включает в себя уравнение конвективного теплообмена в газовой среде, уравнение теплопереноса в движущейся стенке, учитывающее как теплообмен с газовой средой внутри реактора, так и конвективный, а также лучистый теплообмен с окружающей средой и факелом горелки. К этим уравнениям добавляется уравнение массопереноса, описывающее процесс осаждения частиц вследствие термофореза. Из-за малой толщины стенки реактора перепадом температуры поперек стенки можно пренебречь и рассматривать ее как однородную в поперечном направлении и переменную только по длине. Поскольку для исключения влияния свободной конвекции трубка реактора обычно вращается относительно своей оси, то вариациями температуры по периметру стенки также можно пренебречь. Задача решается в некоторой окрестности, прилегающей к источнику нагрева с обеих сторон, подобранной таким образом, чтобы вне ее температуры стенки мало отличалась от температуры окружающей среды. Для удобства расчетов вводятся две системы координат с противоположно направленными продольными осями: одна – для описания теплопереноса в газе (ось z_1), а другая – для стенки (ось z_2) причем начало первой системы выбрано на левом краю расчетного интервала, а начало второй – на правом. Тогда скорости газа и стенки относительно системы координат связанной с горелкой будут в обоих случаях положительны, а начальные условия ставятся при $z_1 = 0$ и $z_2 = 0$. Поперечный профиль скорости газа считается пуазейлевым, но средняя по

сечению скорость зависит от z_1 , поскольку плотность газа существенно изменяется за счет нагрева и охлаждения. Последнее обстоятельство важно при анализе массопереноса. В случае теплообмена определяющим является массовый расход, а не скорость, поэтому в силу постоянства массового расхода данная зависимость явно в уравнение не входит.

С учетом изложенного выше задача теплопереноса формулируется следующим образом:

$$\frac{2Gc_g}{\pi R^2} \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) \frac{\partial T}{\partial z_1} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (1)$$

$$U_w \rho_w c_w d \frac{\partial T_w(z_2)}{\partial z_2} = \alpha(z_2) (T_0(z_2) - T_w(z_2)) + \sigma \varepsilon(T_w(z_2)) \left(\varepsilon_f T_0(z_2)^4 + (1 - \varepsilon_f) T_{00}^4 - T_w(z_2)^4 \right) - \lambda_g (T(R, L - z_2)) \frac{\partial T(R, L - z_2)}{\partial r}, \quad (2)$$

где $T(z_1, r)$, $T_w(z_2)$ – температуры газа и стенки соответственно, G – массовый расход газа, c_g – удельная теплоемкость газа, $\lambda(T)$ – зависящая от температуры теплопроводность газа (задавалась аппроксимацией полиномом третьего порядка реальной зависимости теплопроводности газа от температуры), U_w – скорость движения горелки; ρ_w , c_w – плотность и теплоемкость материала стенки реактора соответственно, T_w – температура стенки, d – толщина стенки, $\alpha(z_2)$ – коэффициент конвективного теплообмена (зависимость от z_2 отражает разные условия теплообмена в зоне горелки и вне ее), T_{00} – температура окружения, $T_0(z_2)$ – температура лучистого теплообмена, равная T_{00} вне зоны горелки и равная температуре пламени T_f внутри зоны, $\varepsilon(T_w)$ – зависимость степени черноты стенки от температуры, ε_f – степень черноты пламени, σ – постоянная Стефана – Больцмана, L – длина расчетной зоны.

Краевые условия для (1), (2) имеют вид:

$$T(0, r) = T_{00}, \quad T_w(0) = T_{00}. \quad (3)$$

Граничное условие для (1) задается условием сшивки температур газа и стенки:

$$T(z_1, R) = T_w(L - z_1). \quad (4)$$

Уравнение массопереноса записывается исходя из оценок, подтверждающих, что основным механизмом переноса частиц является термофорез, а броуновской диффузией можно пренебречь. В наших условиях

это справедливо для частиц диаметром от 30 нм и выше. С учетом этого уравнение для распределения концентрации частиц φ примет вид:

$$\frac{\partial}{\partial z_1} \left(\varphi(z_1, r) (U_g(z_1, r) + V_{tz}(z_1, r)) \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \varphi(z_1, r) V_{tr}(z_1, r)) = 0, \quad (5)$$

где

$$V_{tz}(z_1, r) = -K \frac{v(T(z_1, r))}{T(z_1, r)} \frac{\partial T(z_1, r)}{\partial z_1}, \quad V_{tr}(z_1, r) = -K \frac{v(T(z_1, r))}{T(z_1, r)} \frac{\partial T(z_1, r)}{\partial r}. \quad (6)$$

Подставляя (6) в (5) получим (7):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z_1} \left(\varphi(z_1, r) \left(U_g(z_1, r) - K \frac{v(T(z_1, r))}{T(z_1, r)} \frac{\partial T(z_1, r)}{\partial z_1} \right) \right) = \\ = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r K \frac{v(T(z_1, r)) \varphi(z_1, r)}{T(z_1, r)} \frac{\partial T(z_1, r)}{\partial r} \right), \end{aligned}$$

где $U_g(z_1, r)$ – поле скорости газа, K – коэффициент термофореза, $v(T)$ – зависимость кинематической вязкости газа от температуры.

Распределение скорости газа после решения тепловой задачи (1), (2) с помощью средней по сечению газового потока температуры $\bar{T}(z_1)$ запишется как

$$U_g(z_1, r) = \frac{G}{2\pi} \left(\int_0^R \rho_g(T(z_1, x)) \left(1 - \left(\frac{x}{R} \right)^2 \right) x dx \right)^{-1} \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right), \quad (8)$$

где зависимость плотности газа от температуры $\rho_g(T)$ задается из уравнения газового состояния.

При задании начальных условий для (5) из решения тепловой задачи находится функция $Z_{fr}(r)$, определяющая изотерму фронта реакции образования наночастиц. Тогда начальные условия для (5) представляются следующим образом:

$$\varphi(Z_{fr}(r), r) = \varphi_0. \quad (9)$$

Система уравнений для тепловой задачи (1)–(2), решалась численно в пакете Mathcad методом прямых. С этой целью была выбрана дискретная сетка из N узлов по радиальной переменной и дифференциальный оператор в правой части (1) заменялся его конечно-разностным аналогом. В результате (1) представлялась как система из N связанных обыкновенных дифференциальных уравнений для температур узлов, которую можно решать стандартными процедурами пакета Mathcad. Задача решалась в пределах расчетной зоны длиной L ,

которая примерно в 7 раз превышала ширину зоны нагрева. Начало оси z_1 находилось на левом краю расчетной зоны а ось направлена вправо, а начало оси z_2 – на правом ее краю и она направлена влево; при этом центр горелки находится в точке $z_1=0,4L$ (или $z_2=0,6L$).

Такой выбор зоны, как показали численные эксперименты, позволяет пренебречь краевыми тепловыми эффектами.

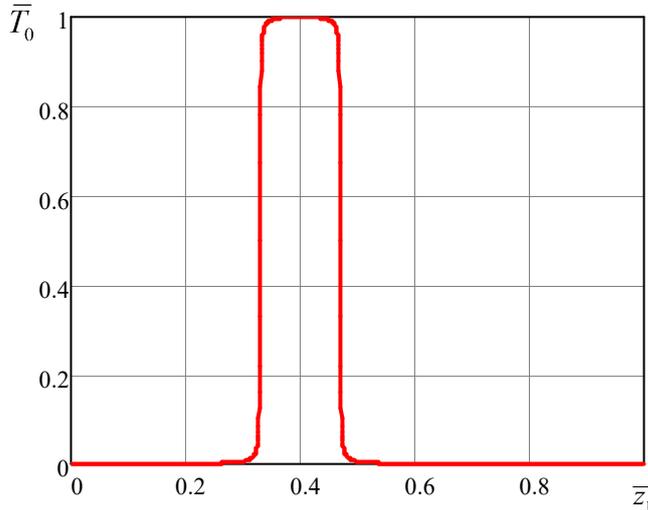


Рисунок 1 – Безразмерный профиль окружающей температуры вдоль стенки реактора

Распределение окружающей температуры вдоль стенки реактора $T_0(L-z_1)$, равная T_{00} вне зоны горелки и температуре пламени T_f внутри зоны горелки, задавалась порогаобразной функцией со скругленными краями (рис.1).

Безразмерные координаты \bar{z}_1 и \bar{r} , а также безразмерная окружающая температура \bar{T}_0 задаются как:

$$\bar{z}_1 = \frac{z_1}{L}, \quad \bar{r} = \frac{r}{L}, \quad \bar{T}_0 = \frac{T_0 - T_{00}}{T_f - T_{00}}. \quad (10)$$

Сопряжение двух тепловых задач (для газа и для стенки) осуществлялось методом итераций. На первом шаге предполагается, что температура стенки реактора повторяет температуру \bar{T}_0 , т.е. решается уравнение (1) (точнее – его конечно разностный аналог) с краевым условием на стенке:

$$T(z_1, r)|_{r=R} = T_0(L-z_1) \quad (11)$$

и с условием на левом краю:

$$T(z_1, r)|_{z_1=0} = T_{00} \text{ для } 0 \leq r \leq R, \quad (12)$$

в результате чего находится температура газа в первом приближении $T^{(1)}(z_1, r)$. После этого с помощью той же процедуры Rkadapt решается уравнение (2) с краевым условием:

$$T_w(z_2)|_{z_2=0} = T_{00},$$

в котором последний член рассчитывается по найденному выше полю температуры газа в первом приближении $T^{(1)}(z_1, r)$; в результате чего находится температура стенки в первом приближении $T_w^{(1)}(z_2)$. Далее снова решается уравнение (1) с краевым условием

$$T(z_1, r)|_{r=R} = T_w^{(1)}(L - z_1) \quad (13)$$

вместо (11) и таким образом находится температура газа следующего приближения, а также решается уравнение (2) с использованием в последнем члене температуры газа текущего приближения. После этого вся процедура снова повторяется до тех пор, пока отличия температур двух соседних приближений не станет пренебрежимо малым.

Результаты численного моделирования

Численные расчеты были выполнены для конкретных данных, относящихся к случаю MCVD-процесса синтеза заготовок для вытяжки оптического волокна, однако сама модель легко может быть адаптирована и для исследования других процессов данного типа.

Реактор представляет собой трубку из кварцевого стекла радиусом $R=1$ см, с толщиной стенки $d=1$ мм, ширина горелки составляла $L_f=7$ см, длина расчетной зоны $L=50$ см. Температура пламени горелки $T_f=3500$ °К.

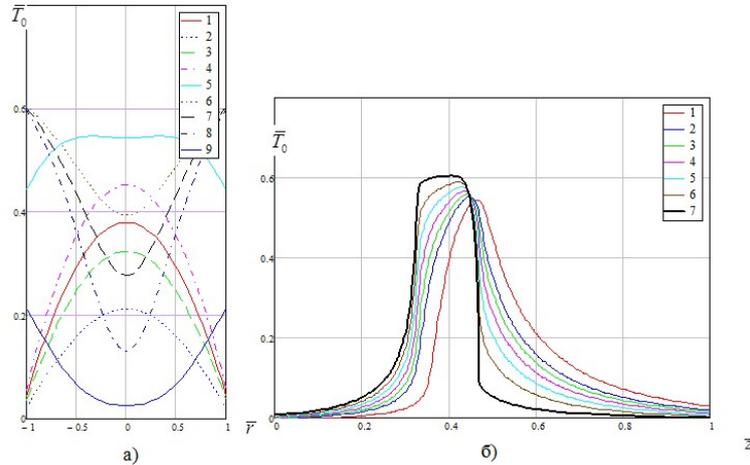
Молярный состав газовой смеси (в смысле числа молей) в результате реакции не изменяется, что позволяет использовать одно и то же уравнение состояния для газовой смеси как в зоне до реакции, так и после нее. Для зависимостей коэффициента теплопроводности газовой смеси $\lambda(T)$ и степени черноты кварцевого стекла $\varepsilon(T_w)$ от температуры использовались соответственно аппроксимации справочных данных соответственно полиномом третьего порядка, и линейная аппроксимация.

Типичные профили температур представлены на рис. 2, 3. Как видно из представленных данных, движение горелки существенно модифицирует поле температуры в газовом потоке при прочих равных условиях: при движении горелки происходит прогрев газового потока за счет выходящей из зоны нагрева горячей стенки реактора.

После решения тепловой задачи для каждого z определялась средняя по сечению скорость газа с учетом его температурного расширения и строилось поле скорости газа в реакторе, учитывающее этот эффект согласно соотношению (8).

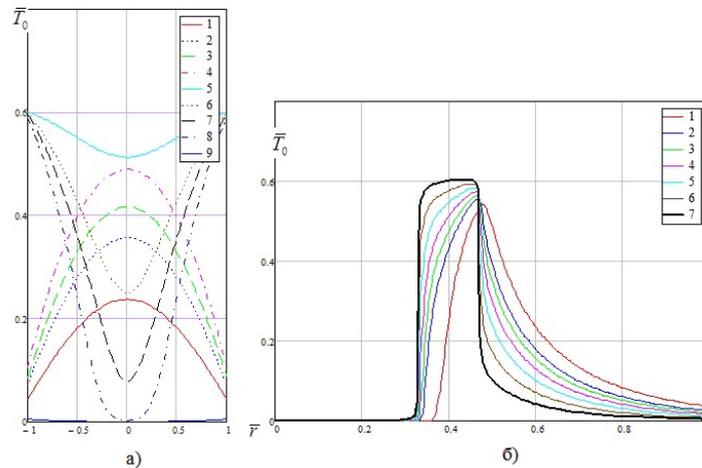
Для определения основных характеристик массообмена необязательно решать уравнение массопереноса, большую часть интересующей нас информации можно получить из анализа траекторий частиц, движущихся под действием термофореза и сноса газовым потоком.

С учетом того, что характерное время реакции образования SiO_2 , нуклеации паров и образования частиц значительно меньше, чем характерные времена тепло- и массоперноса, можно считать, что частицы образуются на поверхности изотермы соответствующей температуре реакции $T_r=1700 \text{ C}^\circ$.



а) $1 - \bar{z}_1 = 0,6, 2 - 0,54, 3 - 0,52, 4 - 0,5, 5 - 0,46, 6 - 0,4, 7 - 0,38,$
 $8 - 0,36, 9 - 0,3$; б) $1 - \bar{r} = 0, 2 - 0,5, 3 - 0,6, 4 - 0,7, 5 - 0,8, 6 - 0,9;$
 7 – температура стенки реактора T_w

Рисунок 2 – Продольные (б) и поперечные (а) профили безразмерной температуры в реакторе. Скорость перемещения горелки $U_w = 5 \text{ см/мин}$, расход газа 3 л/мин



а) $1 - \bar{z}_1 = 0,6, 2 - 0,54, 3 - 0,52, 4 - 0,5, 5 - 0,46, 6 - 0,4, 7 - 0,38,$
 $8 - 0,36, 9 - 0,3$; б) $1 - \bar{r} = 0, 2 - 0,5, 3 - 0,6, 4 - 0,7, 5 - 0,8, 6 - 0,9;$
 7 – температура стенки реактора T_w

Рисунок 3 – Продольные (б) и поперечные (а) профили безразмерной температуры в реакторе. Скорость перемещения горелки $U_w = 0 \text{ см/мин}$, расход газа 3 л/мин

В силу цилиндрической симметрии задачи в плоскости zr этой поверхности соответствует линия, задаваемая функцией $Z_{fr}(r)$, которая определяется по найденному решению для поля температуры газа $T(z_1, r)$ как корень следующего алгебраического уравнения:

$$T(Z_{fr}, r) = T_r, \quad (14)$$

Траектории частиц задаются функциями $\hat{z}(t)$ и $\hat{r}(t)$, которые определяются из следующей системы дифференциальных уравнений

$$\frac{d\hat{z}(t)}{dt} = U_g(z_1, \hat{r}(z_1)) - K \frac{v(T(z_1, \hat{r}(z_1)))}{T(z_1, \hat{r}(z_1))} \frac{\partial T(z_1, \hat{r}(z_1))}{\partial z_1}, \quad (15)$$

$$\frac{d\hat{r}(t)}{dt} = -K \frac{v(T(z_1, \hat{r}(z_1)))}{T(z_1, \hat{r}(z_1))} \frac{\partial T(z_1, \hat{r}(z_1))}{\partial r}. \quad (16)$$

Начальные условия для траекторий задаются на изотерме, соответствующей температуре реакции (фронт реакции), описываемая функцией $Z_{fr}(r)$, которая определялась из (14) численно. Таким образом, начальные условия для (15), (16) задаются как

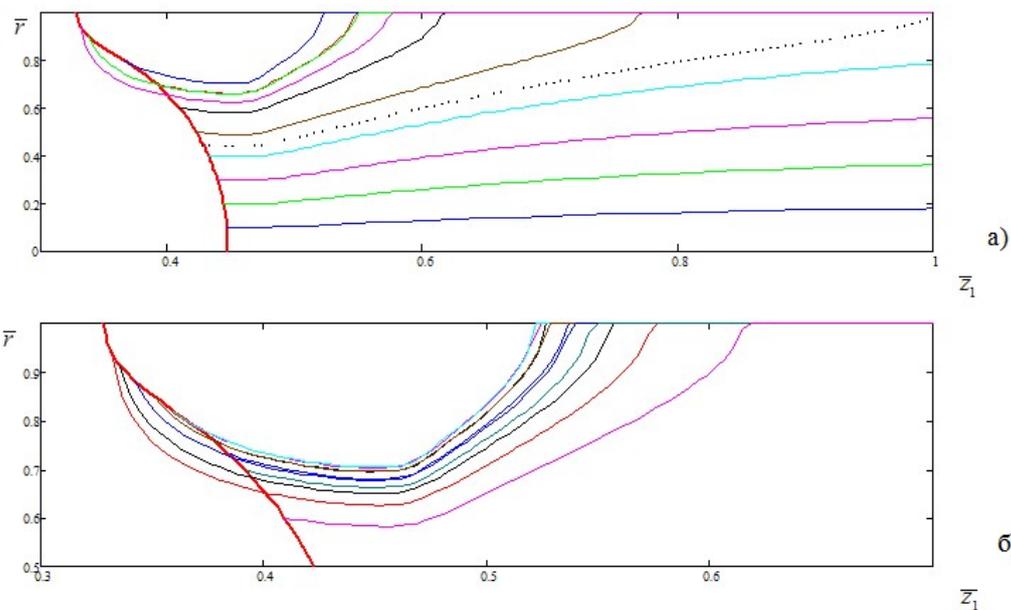
$$\hat{r}(t)|_{t=0} = r_0, \quad \hat{z}(t)|_{t=0} = Z_{fr}(r). \quad (17)$$

Траектории частиц построенные, на основе численного решения системы (16), (17) для двух случаев, температурные поля которых представлены на рис. 2, 3 показаны на рис. 4а, 5а. На рис. 4б, 5б траектории в пристеночной области показаны более детально.

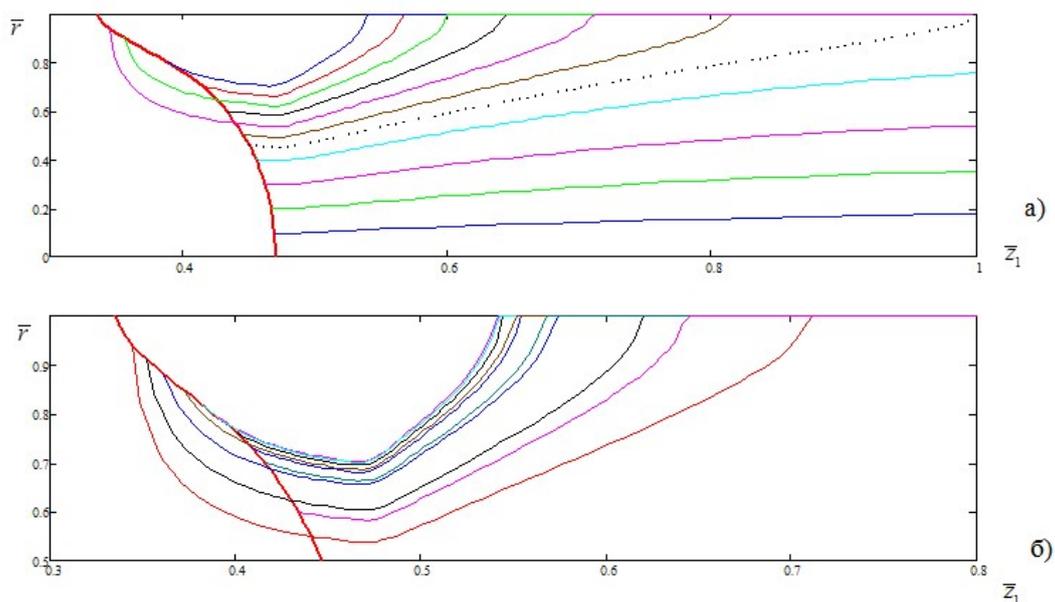
Из представленных рисунков явно следует, что в рассмотренных режимах присутствует описанный в начале главы нестандартный сценарий образования и осаждения наночастиц. Так траектории всех частиц, которые берут начало в точках на фронте реакции, лежащих выше начала голубой линии на рис. 4б, 5б, уходят вначале в тыловую относительно фронта реакции зону, а затем возвращаются на него, где растут за счет конденсации на них пресыщенных продуктов реакции, т.е. по гетерогенному механизму.

Выходя из зоны нагрева, траектории разворачиваются по направлению к стенке и осаждаются. Для каждого режима существует траектория, которая является пограничной между теми траекториями, которые упираются в стенку (частица осаждается) и теми, которые асимптотически приближаются к стенке, но никогда ее не касаются.

Радиальная координата r_c точки начала этой траектории на фронте реакции называется критическим радиусом, а сама траектория критической (на рисунках 4а, 5а показаны пунктиром).



**Рисунок 4 – Траектории частиц при наличии нестандартного сценария.
 Скорость перемещения горелки $U_W = 5$ см/мин, расход газа 3 л/мин.
 Жирная красная линия здесь и ниже – фронт реакции.
 Эффективность осаждения 0,61**



**Рисунок 5 – Траектории частиц при наличии нестандартного сценария.
 Скорость перемещения горелки $U_W = 0$ см/мин, расход газа 3 л/мин.
 Эффективность осаждения 0,58**

Учитывая указанное свойство критической траектории можно рассчитать эффективность осаждения ε , т.е. массовую долю частиц осаждающихся на стенку реактора, отнесенную ко всем ко всем частицам образующимся на фронте реакции.

$$\varepsilon = \frac{G \int_{r_c}^R 2 \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) 2\pi r dr}{G\pi R^2} = 4 \left(\frac{r_c^2}{2R^2} - \frac{r_c^4}{4R^4} \right). \quad (18)$$

Значения эффективности осаждения указаны на рисунках.

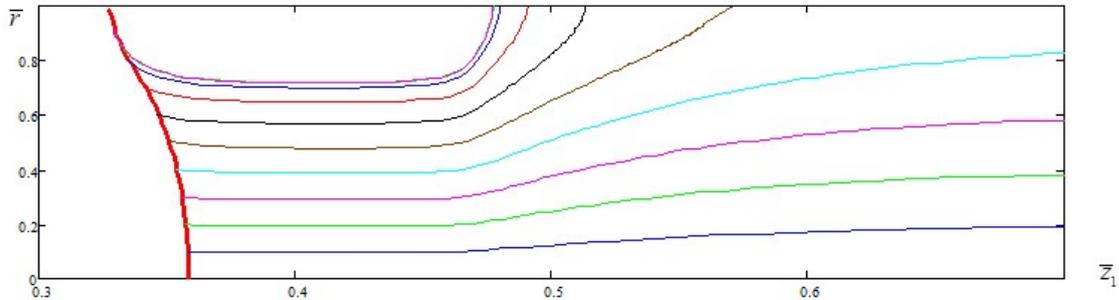


Рисунок 6 – Траектории частиц для случая отсутствия нестандартного сценария. Скорость перемещения горелки $U_w = 5$ см/мин, расход газа 1 л/мин

На рис. 6 показаны траектории частиц для режима с отсутствием нестандартного сценария. Из представленных данных видно, что нестандартный сценарий отсутствует при малых расходах газа и значительной скорости движения горелки. В таких режимах поперечный градиент температуры невелик, а форма фронта реакции более плоская, поэтому начальный наклон траекторий не превышает наклона фронта реакции.

Для определения удельного массового потока на стенке необходимо построить зависимость от z координаты r такой точки на фронте реакции, для которой выходящая из нее траектория попадает на стенку в точке с координатой z . Обозначим эту зависимость функцией $\hat{r}_w(z)$. Эта зависимость находилась на основе численного решения системы (17), (18) специальным программным модулем, в котором значение параметра t в (17), (18), при котором траектория пересекает стенку реактора, определялось методом пристрелки, а затем по этому значению t с помощью функции $\hat{z}(t)$ находилась координата z этой точки пересечения.

Оказалось, что данная зависимость в значительной части случаев неоднозначна и имеет верхнюю и нижнюю ветвь, для описания которых введены обозначения $\hat{r}_w^u(z)$ и $\hat{r}_w^d(z)$ соответственно. На рис. 7 показаны эти две функции для того режима, температурные профили и траектории частиц которого представлены на рисунках 2, 4. Видно, что z зависит от r немонотонно и поэтому обратная зависимость r от z

неоднозначна. Две ветви $\hat{r}_w^u(z)$ и $\hat{r}_w^d(z)$ этой зависимости представлены красным (верхняя) и синим (нижняя) цветом. Верхняя ветвь этой кривой (красная) соответствует частицам, осаждающиеся по нестандартному сценарию, т.е. частицам, которые после образования сначала уходят в тыловую от фронта реакции область, а нижняя часть (синяя) – частицам, движущиеся по стандартному сценарию.

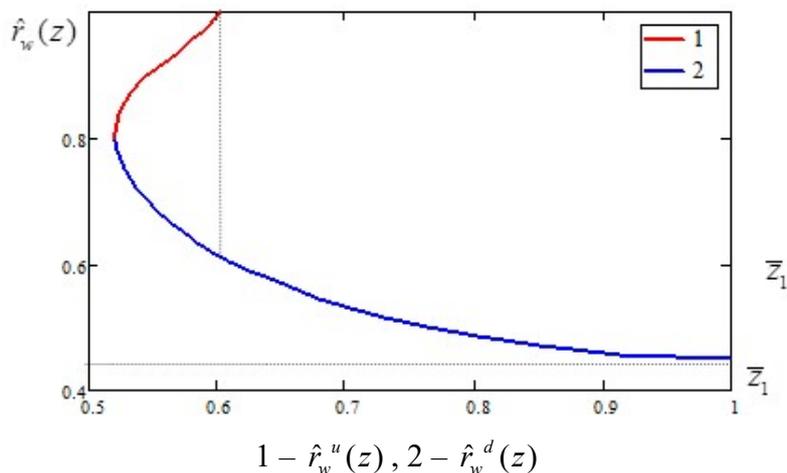


Рисунок 7 – Кривая зависимости радиальной координаты начальной точки траектории от координаты z точки ее окончания на стенке

Зону фронта реакции, где образуются такие частицы, назовем зоной А. Однако образование частиц на той части фронта реакции, которая соответствует участку синей кривой на рис. 7 от ее стыка с красной и до точки начала вертикальной пунктирной линии, также идет не по стандартному сценарию. Эту часть фронта реакции назовем зоной Б (ее нижняя граница соответствует точке пересечения фронта реакции траекторией частицы зародившейся у самой стенки). Всю остальную часть фронта от этой границы до оси канала будем называть зоной В. В зоне Б конденсация пресыщенных паров продуктов реакции идет уже в присутствии частиц пришедших из тыловой зоны и вероятнее всего она будет идти по гетерогенному механизму, т.е. путем конденсации продуктов реакции на вошедших частицах. Поэтому в нестандартном механизме образования частиц участвуют не только продукты реакции, образовавшие частицы, движущиеся по нестандартным траекториям (в зоне А), но и продукты реакции, образующиеся в зоне Б. По стандартному сценарию будут образовываться только частицы, зарождающиеся в зоне В. Таким образом, частицы, образовавшиеся в зоне А, а затем выросшие за счет гетерогенной конденсации в зоне Б, состоят и ядра сформировавшегося по гомогенному механизму в зоне А и оболочки выросшей по гетерогенному механизму

в зоне Б. Эти две области частицы могут значительно отличаться по морфологии. Горизонтальная пунктирная линия, являющаяся асимптотикой синей кривой, определяет критический радиус r_c , о котором речь шла выше.

В силу изложенного, обезразмеренный по среднему, несомому газом через сечение трубы, удельному потоку массы вещества, удельный массовый поток осаждаемых частиц на стенке состоит из двух составляющих, определяемых двумя описанными ветвями зависимости $\hat{r}_w(z)$ следующим образом:

$$\begin{aligned} Q_m^u(z) &= 2 \left(1 - \frac{\hat{r}_w^u(z)^2}{R^2} \right) \hat{r}_w(z) \left| \frac{\hat{r}_w^u(z)}{dz} \right|, \\ Q_m^d(z) &= 2 \left(1 - \frac{\hat{r}_w^d(z)^2}{R^2} \right) \hat{r}_w(z) \left| \frac{\hat{r}_w^d(z)}{dz} \right| \end{aligned} \quad (20)$$

Поток $Q_m^u(z)$ состоит из частиц, образовавшихся в зоне А, и составляет вещество частиц дрейфующих по нестандартному сценарию. Полный удельный массовый поток определяется как сумма этих двух составляющих

$$Q_m(z) = Q_m^u(z) + Q_m^d(z). \quad (21)$$

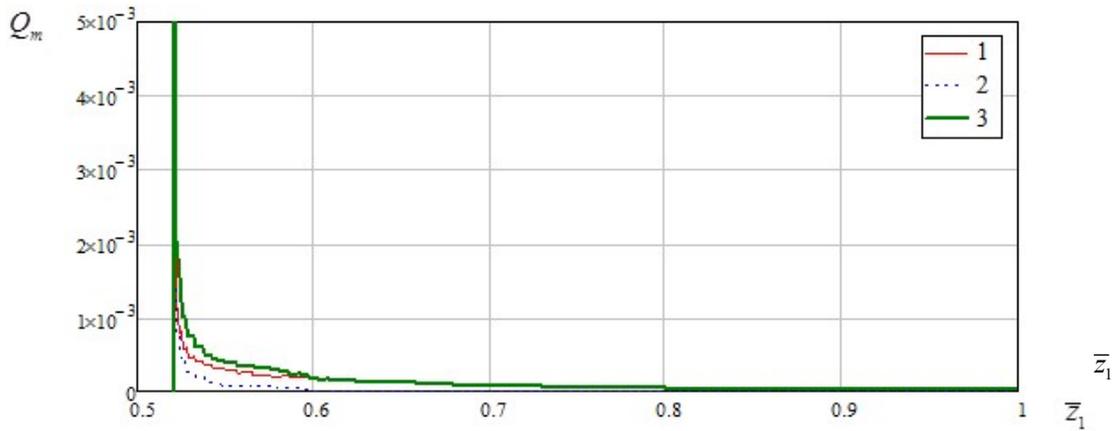
На рис. 8, 9 представлены распределения полного потока, а также двух его составляющих, рассчитанных согласно приведенным формулам, для режимов представленных выше на рисунках 2, 4 и 3, 5 соответственно. Из представленных данных видно, что в силу наложения траекторий частиц из довольно значительной зоны на фронте реакции в узкий плотный пучок, возникает довольно острый пик в распределении потока в начале зоны осаждения.

Частицы из зоны А, образующие ядра нестандартных частиц, составляют массу вещества потока Q_m^u . Их доля в общем потоке показана на рисунках синим пунктиром.

Видно, что зона осаждения нестандартных частиц ограничена и имеет четко очерченную заднюю границу. Эта особенность качественно понятна также из анализа картины траекторий (рис. 4б, 5б).

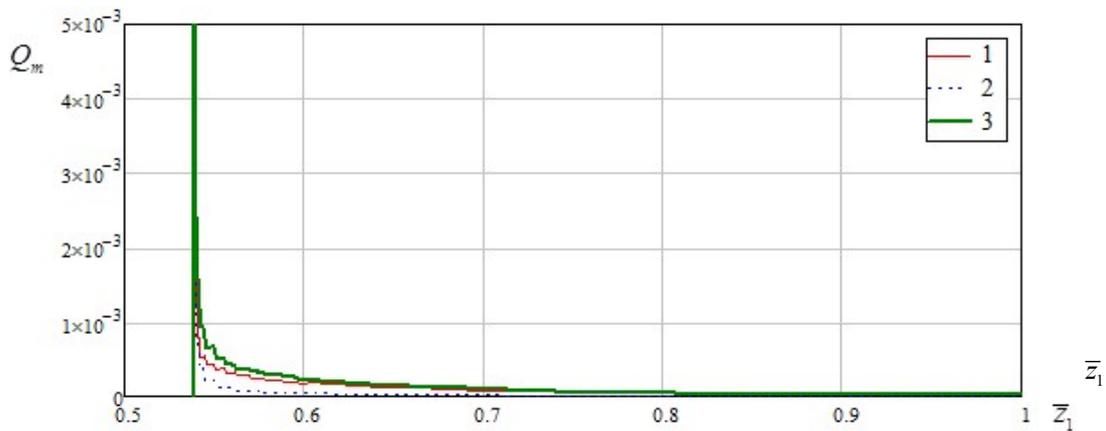
Полный поток массы нестандартных частиц на представленных рисунках описывается зеленой кривой в промежутке от начала зоны осаждения до окончания пунктирной кривой ($0,52 \leq \bar{z}_1 \leq 0,6$ на рис. 8 и $0,54 \leq \bar{z}_1 \leq 0,71$ на рис. 9).

Представленные данные позволяют рассчитать долю нестандартных частиц в их общем потоке, а также локализацию их в осажденном слое.



$$1 - Q_m^u, 2 - Q_m^d, 3 - Q_m$$

Рисунок 8 – Безразмерный поток массы осаждающихся частиц. Скорость перемещения горелки $U_w = 5$ см/мин, расход газа 3 л/мин. 0,64



$$1 - Q_m^u, 2 - Q_m^d, 3 - Q_m$$

Рисунок 9 – Безразмерный поток массы осаждающихся частиц. Скорость перемещения горелки $U_w = 1$ см/мин, расход газа 1 л/мин. 0,78

При неподвижной горелке нестандартные частицы локализованы в передней части зоны осаждения, в диапазоне $0,54 \leq \bar{z}_1 \leq 0,71$. В случае подвижной горелки стандартные частицы, которые осаждаются раньше окажутся в нижней части осажденного слоя, а нестандартные – в верхней.

Если стандартные и нестандартные частицы окажутся морфологически (а может быть и по составу) различными, и будут обладать какими-либо полезными или наоборот вредными свойствами, то полученные данные позволят выработать методы сепарации этих частиц в эксперименте.

В данной работе на основе детального численного моделирования подтверждена теоретически обнаруженная ранее новая особенность

транспорта образующихся в результате химической реакции наночастиц в проточных реакторах парофазного химического осаждения с внешним нагревом, применяемых для получения высокочистых веществ и наноматериалов, которая оказывает влияние и на условия образования частиц.

Она состоит в том, что в пристеночной области может существовать слой, в котором наночастицы, образующиеся в зоне нагрева на фронте химической реакции, при смещении их под действием термофореза к оси реактора попадают в «тыловую» от фронта зону, а затем сносятся еще непрореагировавшим потоком несущего газа снова на фронт реакции.

В этой области фронта конденсация возникающей в результате реакции паровой фазы идет не по механизму гомогенной конденсации (нуклеация и образование наночастиц), а по механизму гетерогенной конденсации на вошедших в зону реакции частицах. В силу этого свойства частиц, образующихся вне и внутри этого слоя (стандартные и нестандартные частицы соответственно), будут существенно различаться.

Результаты численного экспериментов на основе разработанной модели также подтверждают наличие режимов с двумя вышеупомянутыми сценариями образования наночастиц и, соответственно, – двух типов частиц. Более того, оказывается, что такие режимы, скорее правило, чем исключение.

Показано, что режимы без нестандартного сценария имеют место только при малых расходах газа и сглаженных распределениях температуры на стенке реактора. В остальных случаях нестандартный сценарий как правило присутствует.

Построенная модель позволит рассчитать распределение потока частиц по длине стенки реактора, и локализацию стандартных и нестандартных частиц. Установлено, что нестандартные частицы локализуются в передней части зоны осаждения и занимают область длиной 4–8 радиусов канала реактора, в то время как общая длина зоны осаждения может достигать 25 радиусов.

При этом доля нестандартных частиц в общей массе осажденного вещества может превышать 70%, хотя доля вещества ядра, т.е. частиц, прошедших через тыловую зону фронта реакции, в этой доле составляет около 30%.

При неподвижной горелке нестандартные частицы локализованы в передней части зоны осаждения, а в случае подвижной горелки нестандартные частицы, которые осаждаются раньше, окажутся в нижней части осажденного слоя, а нестандартные в верхней.

Если стандартные и нестандартные частицы окажутся морфологически (а может быть и по составу) различными, и будут обладать какими-либо полезными или наоборот вредными свойствами, то полученные данные позволят выработать методы сепарации этих частиц в эксперименте.

Полученные данные и разработанная модель весьма актуальны и могут найти применение в CVD процессах получения наноматериалов и высокочистых веществ.

Литература

1. Kolpashchikov, V. L. Homogeneous-heterogeneous mechanism of nanoparticle formation in the heating zone of a CVD reactor / V. L. Kolpashchikov, A. I. Shnip // 12th National Congress on Theoretical and Applied Mechanics. 23–26 September 2013, Saints Constantine and Helena, Varna, Bulgaria. – Book of Abstracts. – P. 18.

2. Колпащиков, В. Л. Влияние термофореза на условия формирования наночастиц в зоне разогрева CVD реактора / В. Л. Колпащиков, Ю. К. Кривошеев, А. И. Шнип // Тепло- и массоперенос – 2012: сб. науч. тр. – Минск: Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2013. – С. 175–182.

3. Макчесни, Дж. В. Новый метод изготовления оптических волокон с плавным изменением показателя преломления и низкими потерями / Дж. В. Макчесни, П. Б. О'Коннор, Г. М. Пресби // ТИИЭР. – 1977. – Т. 62, № 9. – С. 115–116.

4. Jaeger, R. E. The preparation of optical waveguide preforms by plasma deposition / R. E. Jaeger, J. B. MacChesney, T. J. Miller // BSTJ. – 1968. – Vol. 57. – P. 205.

5. Walker K. L. Thermophoretic deposition of small particles in the modified chemical vapour deposition (MCVD) process / K. L. Walker, F. T. Geyling, S. R. Nagel // J. Am. Ceram. Soc. – 1980. – Vol. 63, No. 9–10. – P. 552.

6. Nagendra, K. Modeling of soot deposition in wavy-fin exhaust gas recirculator coolers / K. Nagendra, D. Tafti, A. Viswanathan // Intern. J. Heat & Mass Transfer. – 2011. Vol. 54. – P. 1671-1681.

7. Mädler, L. Transport of Nanoparticles in Gases: Overview and Recent Advances / L. Mädler, S. K. Friedlander // Aerosol and Air Quality Research. 2007. Vol. 7, No. 3. – P. 304–342.

8. Shimada, M. Wall deposition of ultrafine aerosol particles by thermophoresis in nonisothermal laminar pipe flow of different carrier gas / M. Shimada, T. Seto, K. Okuyama // Japanese J. of Applied Physics. – 1994. – Vol. 33, pt. 1, No. 2. – P. 1174–1181.

9. Бринь, А. Броуновское осаждение наночастиц из ламинарного газового потока в трубе / А. А. Бринь, С. П. Фисенко, А. И. Шнип // ЖТФ. – 2008. – Т. 79, вып. 9. – С. 41–45.

10. Фисенко, С. П. Термофорез и броуновская диффузия наночастиц в проточном реакторе / С. П. Фисенко, Ю. А. Ходыко // ЖТФ. – 2012. – Т. 82, вып. 3. – С. 23–29.

11. Васильев, Г. М. Использование неравновесной плазмы для снижения токсичности дизельных двигателей / Г. М. Васильев. – Минск: Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2013. – 111 с.

12. Волжанкин, В. М. О механизме переноса углерода к поверхности осаждения в проточном электроразрядном реакторе для синтеза углеродных наноматериалов / В. М. Волжанкин, А. В. Крауклис, С. П. Фисенко, А. И. Шнип // ИФЖ. – 2008. – Т. 81, №1. – С. 137–146.

13. Наноматериалы и нанотехнологии / В. М. Анищик, В. Е. Борисенко, С. А. Жданок [и др.] // Минск : Издательский центр БГУ, 2008. – 230 с.

М. И. Кузьменков, д-р техн. наук, проф.
Д. М. Кузьменков, ст. научн. сотр.
(БГТУ, г. Минск)

В. И. Вовк, первый зам. ген. директора – гл. инженер
(ОАО «СветлогорскХимволокно»)

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ДИГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ЕГО НА ГИПСОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ

Двуводный сульфат кальция в виде природного минерала достаточно широко распространен в природе и нашел применение прежде всего в гипсовой промышленности. Из него получают различные виды гипсовых вяжущих – начиная от строительного гипса и заканчивая высокопрочным гипсовым вяжущим, в т.ч. и супергипсом для стоматологических целей. Одним из главных показателей гипсовых вяжущих являются прочностные свойства, которые колеблются от 4 до 40 МПа. Кроме того, двуводный гипс в значительных количествах используется в качестве регулятора сроков схватывания при производстве портландцемента.

Примерно половина природного гипса добывается открытым способом в карьерах, что удешевляет его стоимость, остальное количество добывается шахтным способом. Например, самое крупное месторождение в России – Новомосковское, в котором добыча камня ведется шахтным способом, но даже в этом случае его стоимость остается недорогой [3]. По этой причине и малым энергозатратам гипсовые вяжущие, по сравнению с другими минеральными вяжущими (портландцемент, известь) являются привлекательными с коммерческой точки зрения. В силу вышеизложенного гипсовые вяжущие в технически развитых странах занимают большую долю относительно других минеральных вяжущих. Поскольку в Беларуси запасов природного гипса нет, а потребность в нем покрывается за счет импортного, то перспективным является производство синтетического гипса, сырьем для которого являются природные карбонаты – отсев известняка (отходы сахарных заводов и ОАО «БМЗ») и отработанная серная кислота, образующаяся при производстве жаростойкого волокна «Арселон» на ОАО «СветлогорскХимволокно» [2]. При дроблении известняка для последующего обжига в шахтных печах на сахарных заводах и ОАО «БМЗ» образуется отсев (фракция менее 40 мм), который в настоящее время практически не имеет достойного применения. Учитывая его хорошие физические

свойства – низкую влажность и достаточно высокое содержание основного вещества этот отсев может быть пригоден в качестве карбонатного компонента при производстве синтетического гипса.

Кроме того, двуводный сульфат кальция в виде природного гипсового камня в достаточно больших объемах используется на цементных заводах. Из-за его отсутствия в Республике Беларусь потребность в нем покрывается за счет импорта.

Учитывая территориальную близость ОАО «БМЗ» и ОАО «СветлогорскХимволокно», это обстоятельство служит хорошей предпосылкой для организации производства синтетического гипса из техногенных продуктов. Количество образующейся 53%-ной кислоты около 10000 тонн в пересчете на 100%-ную. Несмотря на содержание небольшого количества органических примесей, повторное ее использование невозможно, поэтому ее нейтрализуют содой, что требует значительного количества денежных средств на уплату экологического налога. В связи с этим был поставлен вопрос о переработке данной кислоты на полезный продукт.

Основанием для разработки исходных данных для проектирования производства гипсового вяжущего на основе карбоната кальция и серной кислоты явился договор между ОАО «СветлогорскХимволокно» и УО «Белорусский государственный технологический университет» № ХД 16-618/3109-10/16 от 25 ноября 2016 года. В основу исходных данных положены сведения, полученные из анализа литературных и патентных источников, результаты научно-исследовательских работ, выполненных на кафедре «Химическая технология вяжущих материалов» УО «БГТУ».

Разработка исходных данных для проектирования производства гипсового вяжущего на основе карбоната кальция и серной кислоты выполнена в соответствии с концепцией перспективного развития ОАО «СветлогорскХимволокно», направленной на расширение ассортимента выпускаемой продукции, обеспечивающей импортозамещение ввозимых из-за рубежа гипсовых вяжущих, получаемые путем термической обработки гипсового сырья до полугидрата сульфата кальция и применяемые для изготовления строительных изделий всех видов и при производстве строительных работ, а также для изготовления форм и моделей в фарфоро-фаянсовой, керамической и других отраслях промышленности, в медицине и др.

Карбонат кальция в виде отсева известняка на ОАО «БМЗ», учитывая выгодную логистику, является наиболее приемлемым сырьем для разработки промышленной технологии.

Технологический процесс по ТУ ВУ 400031289.091-2020 включает следующие стадии:

- прием и складирование отсева известняка в крытом складе;
- дробление и помол отсева известняка с получением порошка с размером частиц не более 80 мкм;
- нейтрализация кислоты в реакторном отделении карбонатом кальция;
- сгущение образующейся пульпы с целью укрупнения размера частиц синтетического гипса;
- фильтрация пульпы в центрифуге непрерывного действия;
- переработка синтетического гипса в барабанном кальцинаторе на строительный гипс.

В рамках хозяйственного договора между ОАО «СветлогорскХимволокно» и БГТУ было выполнено комплексное исследование по разработке технологических параметров в лабораторных условиях, в дальнейшем с участием фирмы Sultrade Praha, spol. s r.o. (Чехия) был выполнен комплекс проектных работ, поставка и монтаж технологического оборудования. В октябре 2020 по завершению монтажных работ были проведены пуско-наладочные работы с получением партии целевого продукта требуемого качества в количестве 10 тонн.

На рис. 1 представлена технологическая схема разработанного процесса, реализованного на ОАО «СветлогорскХимволокно».

Отсев известняка железнодорожным транспортом доставляется в полувагонах 1 и разгружается в крытый склад 2, из которого экскаватором 3 загружается в приемный бункер 4. Ленточный конвейер 5 подает известняк в дробилку 6, после которого известняк направляется в мельницу 7, в которой происходит помол до крупности не более 80 мкм. Затем элеватором 8 порошок подается в бункер 9, установленный над каскадом реакторов. В первый реактор из расходного бака 15 серная кислота с концентрацией 53–55% через расходомер 16 подается в реактор 11. В реактор 11 из центрифуги 17 подается фильтрат, представляющий собой маточник после отделения целевого продукта – осадка дигидрата сульфата кальция. Реактор 11 имеет паровую рубашку. По достижению температуры кислоты около 45 °С в него порционно с помощью ленточного питателя 10 подается порошок известняка. Каскад реакторов работает в периодическом режиме. Время пребывания реагентов в реакторе контролируется по значению рН, которое не должно быть ниже 6. После этого реакционная смесь самотеком подается в каскадно установленный реактор 12, в котором происходит полное разложение карбоната кальция, что фиксируется нейтральным значением рН.

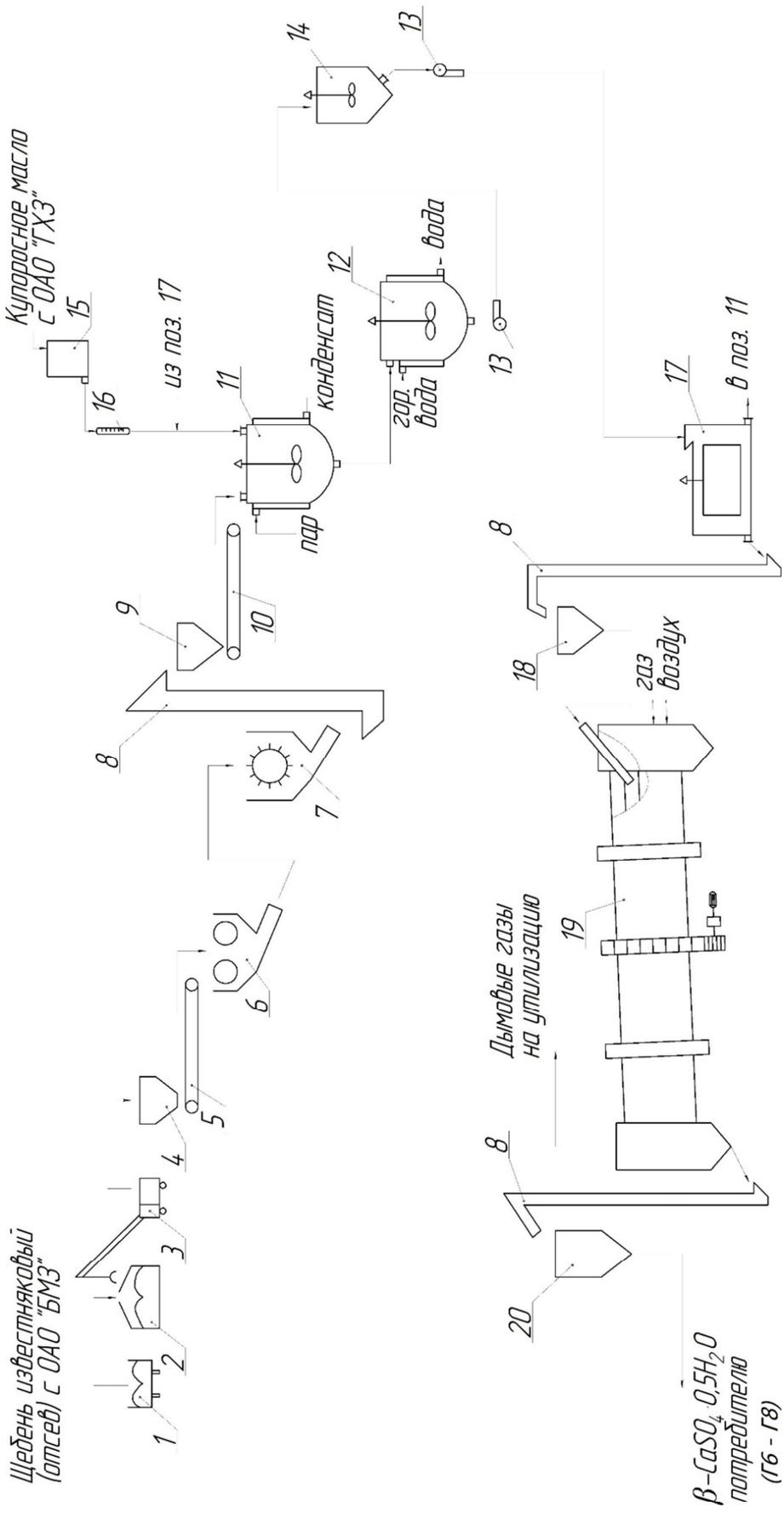


Рисунок 1 – Технологическая схема производства синтетического гипса из техногенного сырья

По завершению реакции пульпа насосом 13 перекачивается в сгуститель 14, снабженный перемешивающим устройством, в котором происходит рост кристаллов дигидрата сульфата кальция и их агрегирование, что обеспечивает их увеличение примерно с 30 до 150 мкм.

После этого пульпа насосом 13 перекачивается в непрерывно работающую центрифугу 17, в которой происходит отделение осадка двухводного гипса, а маточник подается в позицию 11.

Количество возвращаемого маточника около 60%. Остальной маточник вследствие незначительного содержания в нем двухводного гипса и нейтрального значения рН сбрасывается в канализацию.

Осадок гипса с влажностью около 12% и содержанием основного вещества не менее 97% элеватором 8 подается в расходный бункер 18, установленный над барабанным кальцинатором 19, представляющим собой аппарат с расположенными по сечению в нем трубками, по которым перемещается влажный продукт [3].

По межтрубному пространству подаются дымовые газы, образующиеся от сжигания природного газа. В кальцинаторе поэтапно происходит удаление сначала механической влаги, а затем частично кристаллизационной воды с образованием полугидрата сульфата кальция. Образующийся материал подается элеватором 8 в бункер готового продукта 20 и затем на склад.

Марка полученного гипсового вяжущего находится в пределах Г6-Г8. Основными потребителями его являются заводы по производству сухих строительных смесей и гипсокартонных листов.

Литература

1. Технология добычи гипса на предприятии «Кнауф Гипс Новомосковск»: учебное пособие / А. С. Вознесенский, В. В. Набатов, Э. А. Эртуганова, В. А. Исаев. – М.: МИСИС, 2016. – 96 с.

2. Кузьменков, Д. М. Получение из доломита синтетического гипса и конверсия его на гипсовые вяжущие. – диссертация канд. техн. наук: 05.17.11, Учреждение образования «Белорус. гос. технол. ун-т». – Минск, 2014. – 240 с.

3. Производство гипса с применением ротационного трубчатого кальцинатора с интегрированным охладителем // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [<https://www.novex-d.de/16.html>], свободный – (03.02.2015).

А. П. Сивко, канд. техн. наук, С. Н. Ермаков, инж.

Е. А. Суворов, инж.

(ООО ССЗ «ЛИСМА», г. Саранск)

УВИОЛЕВЫЕ СТЕКЛА ДЛЯ ИСТОЧНИКОВ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Бактерицидные лампы ДБ 8; ДБ15; ДБ30 и ДБ60, а также эритэмные лампы ЛЭ15; ЛЭ30 и ЛЭ40 Вт в период первой и второй пандемии коронавируса «КАВИД 19» 2020 года нашли широкое применение в промышленности, медицине и быту в качестве самых эффективных источников УФ-излучения с длиной волны $\lambda=253,7$ нм и $\lambda=296$ нм для генерации озона в окружающей среде с целью обеззараживания воздуха в больничных палатах, школьных классах, детских учреждениях, торговых центрах, транспорте и жилье. Это стало возможным благодаря синтезу в ООО ССЗ «ЛИСМА» дешёвых увиолевых стёкол с высокой прозрачностью в области UV-C (220-280 нм) и UV-B(280 -315 нм), варки их в печи непрерывного действия и освоению промышленного машинного производства труб из них (таблица).

Марки увиолевых стекол

№ п/п	Химический состав стёкол и их свойства	Единица измерения	Марки увиолевых стекол			
			бактерицидные		эритэмные	
			СЛ97-2	СЛ97-6	СЛ97-3	СЛ97-7
1	2	3	4	5	6	7
1	SiO ₂	мас. %	69,5	69,5	69,2	69,0
	MgO		3,5	2,0	3,5	2,0
	CaO		5,5	3,7	5,5	3,7
	BaO		5,0	8,3	5,0	8,3
	Na ₂ O		12,5	13,0	12,5	13,0
	K ₂ O		3,8	3,3	3,8	3,3
	PbO		–	–	0,3	0,5
	Технологические добавки		0,2	0,2	0,2	0,2
2	Пропускание в УФ-обл. спектра на длинах волн: $\lambda = 220$ нм $\lambda = 253,7$ нм $\lambda = 296$ нм	%	25,0	26,0	0,0	0,0
			65,0	69,0	0,1	0,0
			90,0	91,0	85,0	86,0
3	Температура варки	°С	1450	1450	1450	1450

1	2	3	4	5	6	7
4	Температура формования	°С	950	950	950	950
5	Температура начала размягчения при вязкости 10^{10} Па.с	°С	555	545	550	545
6	Температура точки Литтлтона при вязкости $10^{7,6}$ Па.с	°С	675	670	675	670
7	Температурный коэффициент линейного расшир. α в интервале (20–300°С)	10^{-7}°C^{-1}	97,0	97,0	96,0	95,7
8	Температура T_{K-100}	°С	210	210	210	210
9	Термическая стойкость	°С	120	120	120	120
10	Химическая стойкость	класс	четв.	четв.	четв.	четв.
11	Плотность	г/см ³	2,55	2,55	2,55	2,55
12	Соляризация стекла	%	4,0	3,0	3,0	2,0

Примечание. Пропускание для толщины образцов 0,7.

Само производство наружных оболочек из увиолевых стёкол со стабильными по УФ-пропусканию и соляризации свойствами представляет собой одну из труднейших технологических задач. Существующая в настоящее время традиционные технологии изготовления оптических стёкол, а также технология получения силикатных стёкол особой чистоты и ультрачистых непригодны для массового производства: первая – из-за невозможности получения данных стёкол с высоким и стабильным УФ-пропусканием; вторая и третья – из-за малой производительности и дороговизны.

Процесс изготовления увиолевых стёкол отличается целым рядом особенностей. Прежде всего, для приготовления шихты, идущей на их варку, должны применяться материалы реактивной чистоты. Для ввода кремнезёма в стекло используется только кварцевая крупка из молочно-белого и гранулированного жильного кварца (кварцевые пески даже самых высоких сортов непригодны из-за примесей). Так как «чистые» сырьевые материалы очень дороги и выпуск их в больших объёмах ограничен, представляется целесообразным использовать в производстве технические материалы самых высоких сортов и марок, а

для ввода SiO_2 – аморфный кремнезём который всё шире применяется для производства специальных высококачественных стёкол [1, 2]. Большими потенциальными возможностями получения аморфного кремнезёма, не требующего дополнительной обработки, располагает промышленность по производству фосфорных удобрений.

Исследован аморфный кремнезём производства Маардуского химкомбината. Его получение является частью технологического процесса комплексной утилизации отходов суперфосфатного производства и заключается в жидкофазном гидролизе очищенного на фильтре четырёхфтористого кремния. Выделение диоксида кремния из раствора происходит в соответствии с реакцией: $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 6\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{O}$. Полученный материал представляет собой пылевидный порошок белого цвета, который характеризуется следующими свойствами: насыпной вес – 250 – 300 г/л; удельная поверхность по БЭТ – 10 – 50 м²/г; суммарный объём пор – 2,5 – 3 см³/г; размер первичных частиц – 2 – 3 мк; тонина помола – 0,01 – 0,5 мм; влажность – 0,3 – 0,5 %; потери при прокаливании (по ГОСТ 9428-60) – 1,0 – 2,0 %.

С целью изучения процессов, происходящих в аморфном кремнезёме при нагреве, сырьё было нами подвергнуто термической обработке в интервале температур 800 – 1100°C с выдержкой в течение 2 часов (рис. 1, 2). Термообработанное сырьё исследовалось с применением методов ИК-спектроскопии, оптических, дифференциально-оптических и рентгенофазовых анализов.

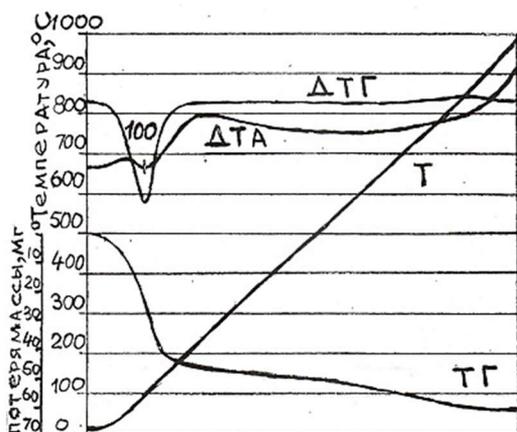


Рисунок 1 – Дериватограмма аморфного кремнезема

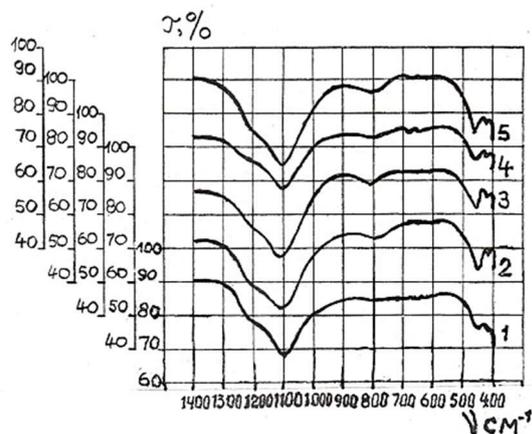


Рисунок 2 – ИК-спектры пропускания термообработанного аморфного кремнезёма: 1 – исходного; 2 – 800 °C; 3 – 900 °C; 4 – 1000 °C; 5 – 1100 °C

На рис.1 показана дериватограмма исследуемого сырья. На кривой ДТА присутствует эндоэффект при 100°C, который можно объяснить

удалением гигроскопической влаги. Об этом свидетельствует также и резкое падение массы на кривой ТГ, а также резкое увеличение скорости падения массы при температуре 100°C на кривой ДТГ.

При нагреве в течение 2-х часов появляются полосы поглощения 800 см⁻¹ и 789 см⁻¹, а также полосы в области 500 – 400 см⁻¹ (рис. 2). В ходе дальнейшего нагрева при 1100°C отмечается начало появления кристаллической фазы в виде α-кварца (d = 4,22 Å) (рис. 3).

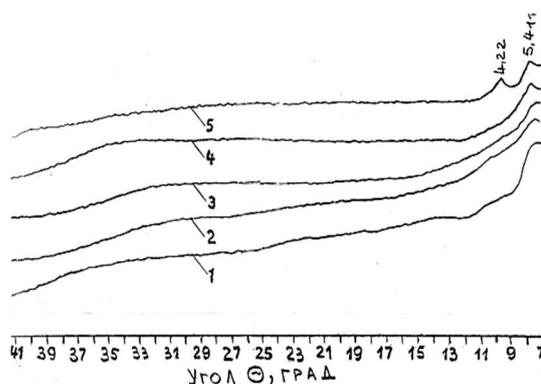


Рисунок 3 – Рентгенограммы термообработанного аморфного кремнезёма: 1 – исходного; 2 – 800 °С; 3 – 900 °С; 4 – 1000 °С; 5 – 1100 °С

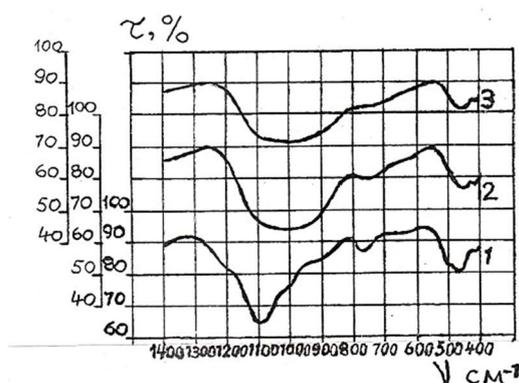


Рисунок 4 – ИК-спектры пропускания термообработанной шихты: 1 – 900 °С; 2 – 1200 °С; 3 – 1400 °С

В лабораторных условиях были изучены физико-химические процессы в шихтах, приготовленных с использованием аморфного кремнезёма для многокомпонентных увиолевых стекол состава СЛ97-2 и СЛ97-3, а также варка их, пропускание в области 210 – 400 нм (UV-C; UV-B; UV-A) и соляризация. Оксиды в состав стёкол вводились через материалы квалификации «хч» и «ч», а SiO₂ – через аморфный кремнезём. Шихта подвергалась термообработке при 800°C; 900°C; 1000°C; 1200°C и 1450°C в течение 2 часов. На рис. 4 приведены ИК-спектры пропускания шихты, изготовленной с применением аморфного кремнезёмного сырья. При термообработке шихты уже при 340 и 400°C наблюдается в слаборазвитой степени протекание твёрдофазовых реакций между Na₂CO₃ и SiO₂; K₂CO₃ и SiO₂; MgCO₃ и SiO₂. С повышением температуры скорость реакций возрастает и наиболее бурно они протекают в интервале 680 ÷ 1100°C. Эффекты на кривых ДТА при 500°C (рис. 5) отвечают полиморфному превращению β-кварца в α-кварц.

При температурах 690°C; 780°C происходит начало диссоциации кальцита, в результате чего появляется новообразование CaSiO₃ и Na₂CaSi₃O₈. Термоэффекты при 810 и 830°C соответствуют максимуму диссоциации углекислого кальция. Наличие этих глубоких эндоэффектов

объясняется также появлением эвтектик между $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и SiO_2 с растворением и образованием расплава SiO_2 и CaSiO_3 . Подъём температуры до 800°C приводит в основном к завершению диссоциации карбонатов и некоторых реакций силикатообразования, о чём свидетельствуют указанные выше эндоэффекты на кривой ДТА. В шихте с аморфным кремнезёмом SiO_2 процессы стеклообразования заканчиваются в интервале температур $900 \div 1\ 000^\circ\text{C}$. На это указывает переход кривой потери массы ТГ в горизонтальное положение, а также резкое падение веса на кривой ДТГ (рис. 5). Начало твёрдофазных реакций в шихте с аморфным SiO_2 относится к температуре $350 - 450^\circ\text{C}$.

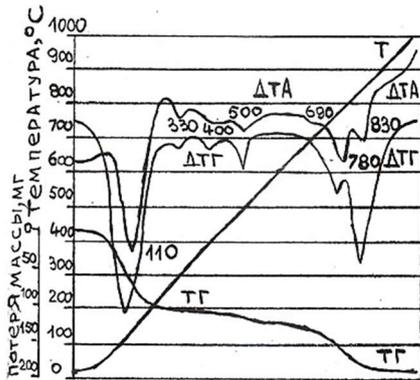


Рисунок 5 – Дериватограмма шихты, из отовленной с применением аморфного кремнезёма

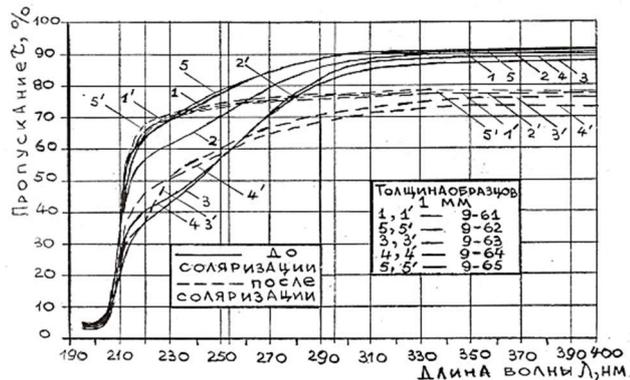


Рисунок 6 – Пропускание и соляризация опытных увиолевых стёкол: 1.1 – номера стёкол (9-61...) до соляризации и после

Они происходят более активно с минимальными потерями массы (3 %) и заканчивается при $750 - 900^\circ\text{C}$ – на $100 - 120^\circ\text{C}$ меньше, чем в шихтах с кристаллическим кремнезёмом, что очень выгодно с точки зрения технологии получения расплава. Все опытные стёкла из шихты с аморфным кремнезёмом хорошо проварились. Предварительный анализ варочных и выработочных свойств показал, что они отвечают всем необходимым требованиям. Из них были выработаны штабики, а также изготовлены образцы для исследования. Пропускание и соляризация увиолевых стёкол в УФ-области спектра, сваренных из аморфного кремнезёма, приведены на рис. 6. Видно, что синтезированные опытные увиолевые стёкла имеют не только высокое первоначальное УФ-пропускание в области UV-C, но и незначительно соляризуются при облучении их жёсткими УФ-лучами. Более того, в области $210 - 250\ \text{nm}$ в стёклах наблюдается даже некоторое увеличение пропускания после облучения, объясняемое фотовосстановлением трёхвалентного железа до двухвалентного, что положительно должно сказываться на сроке

службы бактерицидных ламп и световых приборов в качестве источников УФ-излучения. Испытание аморфного диоксида кремния для варки увиолевых стёкол в производственных условиях проводилось в ООО ССЗ «ЛИСМА». Шихта готовилась для двух составов: бактерицидного СЛ97-2 и эритэмного СЛ97-3. Для ввода остальных компонентов применялись сырьевые материалы с минимальным содержанием примесей железа и титана, прошедшие обработку на оборудовании, исключающем попадание аппаратурного железа. Варка стекломассы осуществлялась в малой ванной стекловаренной печи ёмкостью 2,0 тонны при температуре 1500°C. Отмечено, что осветление стекломассы протекало значительно быстрее, чем при варке этих же стёкол из шихты с использованием минерального кристаллического кремнезёма. Из сваренной стекломассы вручную изготавливались трубы диаметром 24 – 26 мм с толщиной стенки 0,6 – 0,7 мм. Из вытянутых труб были изготовлены бактерицидные лампы ДБ30-1 и эритэмные лампы ЛЭ30-1. Исследовано изменение пропускания и определена соляризация бактерицидного стекла на длинах волн 220, 253,7 нм и эритэмного стекла на длине волны 296 нм в процессе службы бактерицидных и эритэмных ламп.

Определены также бактерицидный поток F и эритэмная облучённость E соответствующего типа ламп через 10, 100, 250, 500, 1000 и 2000 часов горения. Результаты испытаний приведены на рисунках 7 и 8. Первоначальное пропускание исследуемых стёкол в УФ-области спектра значительно выше, чем у стёкол, сваренных из шихты с применением природного кремнезёма.

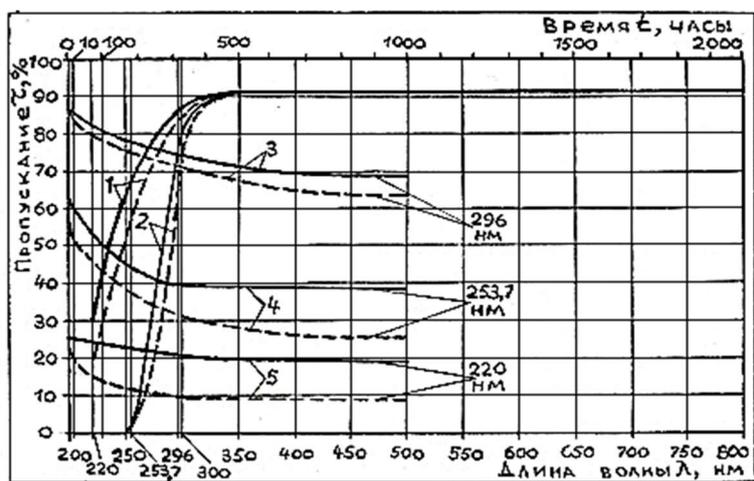


Рисунок 7 – Зависимость коэффициента пропускания:

- 1 – для увиолевого бактерицидного стекла СЛ97-2 от длины λ ;
- 2 – для увиолевого эритэмного стекла СЛ97-3;
- 3, 4, 5 – для стекла СЛ97-2 от времени облучения t (кривые соляризации). Сплошные линии для стёкол из аморфного кремнезёма, пунктирные – кристаллического кремнезёма

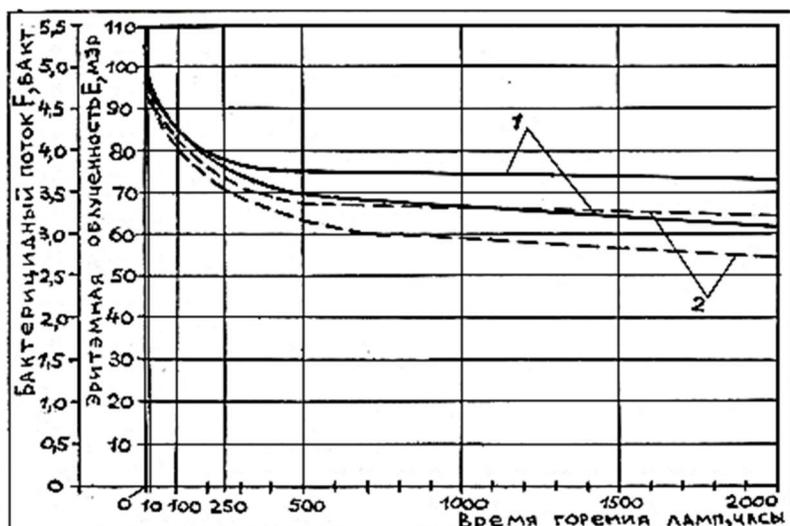


Рисунок 8 – Зависимость бактерицидного потока F и эритэмной облучённости E от времени горения t : 1 – F бактерицидной лампы ДБ30-1; 2 – E эритэмной лампы ЛЭ30-1. Сплошные линии для стёкол из аморфного кремнезёма, пунктирные – кристаллического кремнезёма

Снижение пропускания (соляризация) бактерицидного и эритэмного стёкол в ультрафиолетовой области спектра в процессе службы ламп несколько меньше. То же можно сказать и о параметрах бактерицидных и эритэмных ламп – бактерицидном потоке F и эритэмной облучённости E .

Таким образом, установлено, что аморфный кремнезём (отход суперфасфатного производства) может использоваться для варки увиолевых стёкол. Однако необходимо учитывать его специфические особенности – аморфное состояние, невысокий насыпной вес, дисперсность и др. Для успешного внедрения аморфного кремнезёма в массовое производство необходимо установить влияние дисперсности и формы зёрен на физико-механические свойства шихты и качество стекломассы, разработать новые технологические приёмы приготовления шихты. Перспективными и рентабельными способами применения аморфного кремнезёма в производстве увиолевых стёкол с насыпным весом 250 – 300 г/л при приготовлении шихты являются гранулирование, компактирование или шликерный.

Литература

1. Сивко, А. П. Технология электролампового стекла / А. П. Сивко. – Саранск: Издательство Мордовского университета, 2015. – 624 с.
2. Использование синтетической двуокиси кремния при синтезе увиолевого стекла / В. Г. Кушалников [и др.] // Стекло и керамика. – 1971. – №8. – С. 22 – 23.

К. А. Болгару, канд. техн. наук
(ТНЦ СО РАН, г. Томск)

В. И. Верещагин, д-р техн. наук
(НИ ТПУ, г. Томск)

А. А. Регер, аспирант
(НИ ТПУ, ТНЦ СО РАН, г. Томск)

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИАЛОНА МЕТОДОМ СВС ИЗ СМЕСИ ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ С МАРШАЛИТОМ

Сиалон это твердый раствор на основе Si_3N_4 , где атомы кремния и азота замещены атомами алюминия и кислорода соответственно. Сиалон обладает высокой коррозионной и химической стойкостью, огнеупорными свойствами, износостойкостью и т.д. Данные свойства позволяют использовать композиты на основе сиалона в качестве абразивного материала, носителей катализаторов, огнеупора, материала для производства двигателей внутреннего сгорания, лезвий, турбин и т.д. [1, 2]. Существует ряд методов получения композитов на основе сиалона, включая, термический синтез обжигом смеси компонентов и плазмохимический метод. Однако, данные методы требуют высоких энергетических затрат и продолжительного времени синтеза. По нашему мнению, наиболее технологичным методом получения данного материала является метод фильтрационного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Основным недостатком фильтрационного СВС является применение в качестве исходного сырья дорогостоящих элементных порошков. Решить данную проблему позволяет использование в качестве исходной шихты ферросплавов [3].

В данной работе целью является исследование влияния добавки маршалита на процесс азотирования ферросиликоалюминия (ФСА) в режиме горения и определение оптимального состава исходной смеси для максимального выхода сиалоновой фазы в полученных композитах.

В качестве исходного материала был выбран сложный ферросплав – ферросиликоалюминий (ФСА) и природный дисперсный кремнезем (SiO_2) – маршалит. По результатам химического анализа ФСА содержит Si – 46,5 мас. %, Al – 13,3 мас. % и Fe – 40,2 мас. %. По результатам рентгенофазового анализа ФСА содержит фазы Si, FeSi_2 , $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ и $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3$. Маршалит представлен следующим составом: SiO_2 – 92.93 %, Al_2O_3 – 6.80 % и Fe_2O_3 – 0,27 %. Подготовка исходного порошка включала в себя две стадии, где на первом этапе исходный материал

измельчали до размера частиц менее 80 мкм, а на втором этапе сушили полученные порошки в сушильном вакуумном шкафу при температуре 150 °С в течение 3 часов для удаления воды. Фазовый состав определяли на дифрактометре SHIMADZU XRD 6000 (Япония). Определение кислорода и азота проводили в ТомЦКП СО РАН на приборе LEKO-ONH836 (США). Исследования проводили в установке постоянного давления при давлении азота 4 МПа, диаметре образцов 40 мм, дисперсности исходного порошка менее 80 мкм и насыпной плотности. Распространение волны горения при азотировании ФСА происходит в нестационарном режиме. При разбавлении ФСА маршалитом от 30 до 35 мас. % режим горения переходит в стационарный. Стационарный режим горения наиболее предпочтителен для процессов СВС так как при данном режиме продукты азотирования являются макро и микро однородными. Реализовать реакцию горения смеси ФСА с маршалитом возможно при разбавлении ФСА маршалитом не более 35 мас. %. Это связано с тем, что в реакциях азотирования методом СВС маршалит является инертным веществом. Как показано на рис. 1 максимальное количество азота, которое составляет 24 мас. %, смесь ФСА и маршалита поглощает при разбавлении маршалитом на 10 мас. %. Затем при увеличении разбавления наблюдается уменьшение количества поглощенного азота и скорости и увеличение содержания кислорода в продуктах горения. Данная зависимость объясняется тем, что маршалит является инертным веществом в процессах СВС и в своем составе содержит большое количество кислорода.

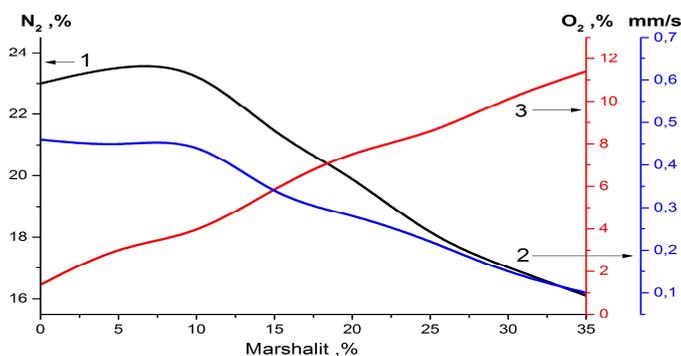


Рисунок 1 – Зависимость содержания азота (1), кислорода (3) и скорости горения (2) от добавки маршалита

На рис. 2 представлены фрагменты рентгенограмм азотированных образцов. Исходные образцы готовили из ФСА, разбавленного маршалитом от 5 до 35 мас. %. При азотировании ФСА без разбавления и при разбавлении маршалитом более 20 мас. % полученные продукты содержат фазы α -Fe, β -Si₃N₄ и FeSi₂. Разбавление ФСА маршалитом в

количество от 10 до 20 масс. % приводит к появлению фазы β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$. При этом при разбавлении маршалитом на 10 масс. % наблюдается максимальный выход фазы β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ и наименьшая интенсивность рефлексов фазы FeSi_2 . Наличие фазы FeSi_2 свидетельствует о неполном протекании реакции азотирования.

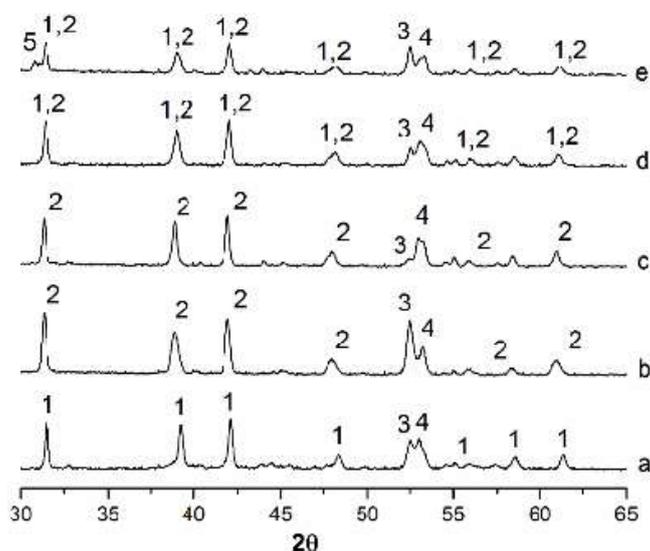


Рисунок 2 – Фрагменты рентгенограмм азотированных образцов:
1 – β - Si_3N_4 , 2 – β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, 3 – α -Fe, 4 – FeSi_2 , 5 – SiO_2
(a – ФСА, b – ФСА + 10 % маршалита, c – ФСА + 20 % маршалита,
d – ФСА + 25 % маршалита, e – ФСА + 35 % маршалита)

Таким образом, было проведено исследование влияния на процесс азотирования порошка, состоящего из ФСА с добавками маршалита (5–35 мас.%), был определен оптимальный состав смеси для максимального выхода сиалоновой фазы, который соответствует разбавлению ФСА маршалитом 10 масс. %. Продукты горения ФСА при добавке маршалита 10 масс. % являются многофазным материалом, состоящим из следующих фаз: β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, α -Fe и FeSi_2 .

Литература

1. Development and microstructural analysis of beta-SIALONs produced by spark plasma sintering / L. J. Letwada [et al.] // Materials today: proceedings, 2020.
2. Oxidation kinetics of bauxite-based β -SiAlON with different particle sizes / Qin Yanmeng [et al.] // Corrosion science, 2020.
3. Bolgaru, K. A. Nitriding of ferrochromium-aluminum during combustion and evaluation of the photocatalytic activity of obtained composites / K. A. Bolgaru, A. A. Reger, L. N. Scvortcova // IOP Conf. Series; Materials Science and Engineering. – 2018.

Д. И. Вершинин, ассистент
Ю. А. Пономарёва

Н. А. Макаров, д-р техн. наук, проф.
(ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва)

**ЛТСС-КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 3\text{TiO}_2$
СО СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА
В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O}\text{-MgO}\text{-B}_2\text{O}_3$**

Активное развитие технологий керамических материалов с низкими диэлектрическими потерями обусловило скачок в области беспроводных телекоммуникаций ВЧ-диапазона благодаря возможности снижения размеров и стоимости электронных устройств [1]. В связи с этим, большой интерес научного сообщества привлекают материалы на основе диоксида титана, характеризующиеся высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости ϵ_r . К таким материалам следует относить соединения в системе $\text{Li}_2\text{O}\text{-MgO}\text{-TiO}_2$ и др [1]. Как одно из наиболее перспективных соединений системы определено соединение состава $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$, однако температура спекания соединения выше 1000°C , что не позволяет получать материал по энерго- и ресурсосберегающей технологии низкотемпературного со-обжига керамики (ЛТСС). В связи с этим, возникает необходимость снижения температуры спекания материала. Как наиболее перспективный, авторами выбран метод снижения температуры спекания путем введения модификатора эвтектического состава в системе $\text{Li}_2\text{O}\text{-MgO}\text{-B}_2\text{O}_3$ [2]. Дополнительно, условия синтеза соединений в перечисленных системах сильно отличаются в различных источниках. Так для керамики $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ температура синтеза варьируется от 800 до 950°C [3].

Целью исследования было получение керамики на основе $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 3\text{TiO}_2$ с температурой спекания ниже 961°C для ЛТСС-технологии, а также высоким уровнем диэлектрических свойств: относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon_r > 20$, а фактор диэлектрической добротности $Q\cdot f > 800$ МГц при частоте измерения 1 МГц. Для снижения температуры спекания, порошок $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ модифицировали добавкой эвтектического состава в системе $\text{Li}_2\text{O}\text{-MgO}\text{-B}_2\text{O}_3$ в количестве $1, 3$ и 5 мас. %. Определяли влияние модификатора на процесс спекания, микроструктуру и свойства керамики.

На первом этапе исследования проводили синтез порошков при различной температуре. Для этого в качестве сырьевых материалов использовали Li_2CO_3 , MgO , TiO_2 квалификации «ч» и выше. Порошки

в соответствии с заданным соотношением и учетом потерь при прокаливании смешивали в шаровой мельнице в среде ацетона в течение 24 ч. Полученную суспензию высушивали при температуре 75 °С, после чего порошок просеивали через сито № 05. Для определения диапазона температур синтеза проводили дифференциально-термический анализ (ДТА) смеси исходных порошков.

Результаты ДТА представлены на рис. 1. Скорость нагревания составляла 25 °С/мин.

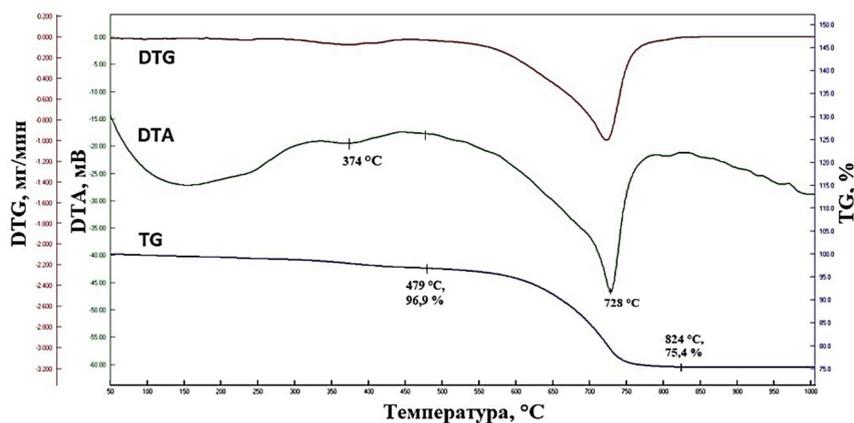


Рисунок 1 – Результаты ДТА порошка для синтеза $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$

Начальное отклонение кривой ДТА от нуля в области температур 50–300 °С обусловлено разностью теплопроводности исследуемого вещества и эталона. Эндотермический пик с минимумом при 374 °С соответствует разложению гидратированного магния. При температуре 479 °С наблюдается эндотермический пик, сопровождающийся потерей массы в количестве 21,5 %. Пик соответствует разложению Li_2CO_3 . Начиная с ~800 °С, происходят экзотермические реакции, четко разделить которые весьма затруднительно. Первый эффект – предположительно образование фазы $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$. Второй эффект достигает максимума при температуре ~830 °С и предположительно соответствует образованию побочной фазы.

Затем проводили синтез в печи на воздухе в свободной засыпке при температурах 850 – 950 °С с шагом 50 °С и выдержкой при конечной температуре 4 ч. Фазовый состав полученных порошков изучали при помощи рентгенофазового анализа (РФА) и петрографического анализа. Результаты РФА для образцов, полученных при синтезе соединения $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$, представлены на рисунке 2. При термолизе смеси исходных порошков соединения $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ во всем диапазоне исследуемых температур синтеза преобладает искомая фаза, так же присутствует побочная фаза Mg_2TiO_4 , однако, с повышением температуры синтеза с

850 °С (рис. 2, а) до 900 °С (рис. 2, б) ее количество несколько уменьшается. Дополнительно, согласно результатам петрографического анализа, при температуре синтеза 850 °С присутствует свободный Li_2O . Размер частиц при температуре 850 °С варьируется в диапазоне 1,0 – 5,0 мкм. При температуре синтеза 900 °С размер возрастает до 2,5 – 10,0 мкм. Соотношение фаз при повышении температуры до 900 °С и 950 °С изменяется незначительно, однако наблюдается повышение степени кристалличности порошка. Согласно результатам петрографии, при повышении температуры синтеза до 950 °С происходит активная рекристаллизация фазы титаната магния, а фаза $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ начинает спекаться внутри агрегатов. Дополнительно, свободный Li_2O встраивается в решетку $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ и искажает ее в направлении параметра c .

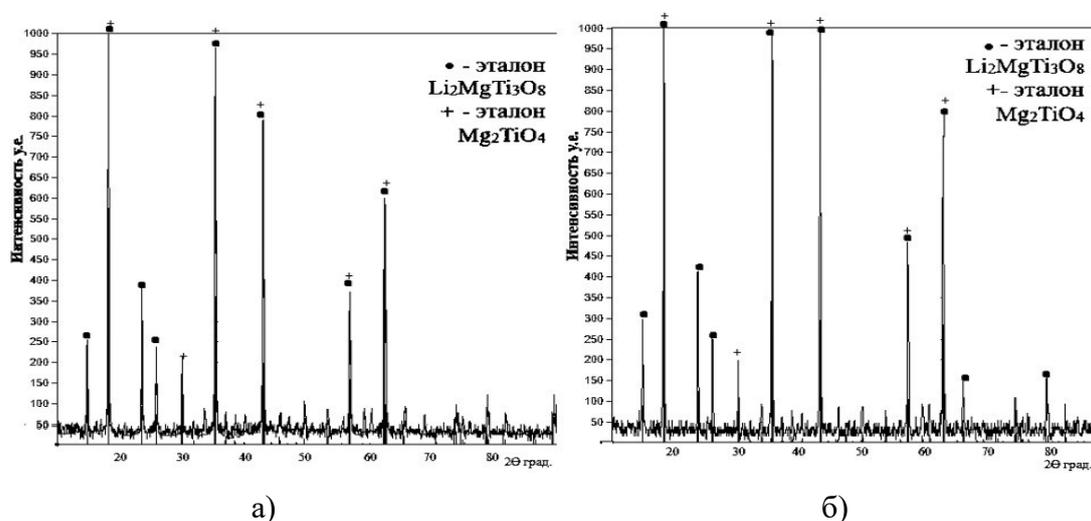


Рисунок 2 – Результаты РФА порошков, полученных при синтезе $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ (а – при температуре 850 °С, б – при температуре 900 °С)

Далее проводили синтез порошка модификатора в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{V}_2\text{O}_5$ методом расплавления и закалки. Измельчение порошка модификатора проводили циркониевыми шарами в планетарной мельнице в течении 4 часов.

В работе использовали составы, содержащие модификатор в количестве 1,0, 3,0 и 5,0 мас. %. Материал в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$, полученный при температуре синтеза 850 °С, смешивали с порошком добавки в шаровой мельнице в среде ацетона в течение 24 ч. Из полученного порошка прессовали образцы в виде балочек размером 40×6×6 мм и дисков $\varnothing 22 \times 2,5$ мм методом полусухого прессования при давлении 100 МПа. Впоследствии, образцы обжигали при температурах 875 – 925 °С с шагом 25 °С в воздушной среде. После обжига на поверхность дисков наносили токопроводящую серебряную пасту.

Для полученной керамики определяли среднюю плотность ρ_{cp} и открытую пористость P_o методом гидростатического взвешивания, а также диэлектрические свойства – фактор диэлектрической добротности $Q \cdot f$ и относительную диэлектрическую проницаемость ϵ_r - при частоте 1 МГц. Микроструктуру керамики изучали при помощи СЭМ. В дальнейшем составы маркированы в соответствии с концентрацией модификатора – 1, 3 и 5 мас. % - составы №1, №2 и №3 соответственно. Результаты определения ρ_{cp} представлены на рис. 3. С повышением температуры обжига значение ρ_{cp} возрастает во всем интервале. Максимальное значение соответствуют керамике состава №2, полученной при температуре 925 °С и составляет 3,63 г/см³.

Для состава №1 увеличение плотности незначительно, что говорит о недостаточном количестве модифицирующей добавки. Для состава №3 плотность возрастает до 3,12 г/см³. Открытая пористость P_o уменьшается также во всем интервале температур для всех составов: минимальная пористость, равная 2,2 % соответствует керамике состава №2, полученной при 925 °С. Результаты определения диэлектрических свойств керамики представлены на рисунках 4 и 5.

Наилучшие диэлектрические свойства соответствуют керамике состава №3 при температуре обжига 925 °С – $Q \cdot f$ составляет 838 МГц, а ϵ_r – 21,4. Микроструктура керамики состава №3 представлена на рисунке 6. Для состава №2 при температуре обжига 925 °С микроструктура представлена зернами различной, в основном неправильной формы. Размер зерен изменяется от 1 до 8 мкм.

Закрытая пористость – преимущественно межкристаллическая, размером в среднем 0,2–0,5 мкм. В крупных кристаллах наблюдаются отдельные закрытые внутрикристаллические поры округлой формы размером 0,5–1,0 мкм.

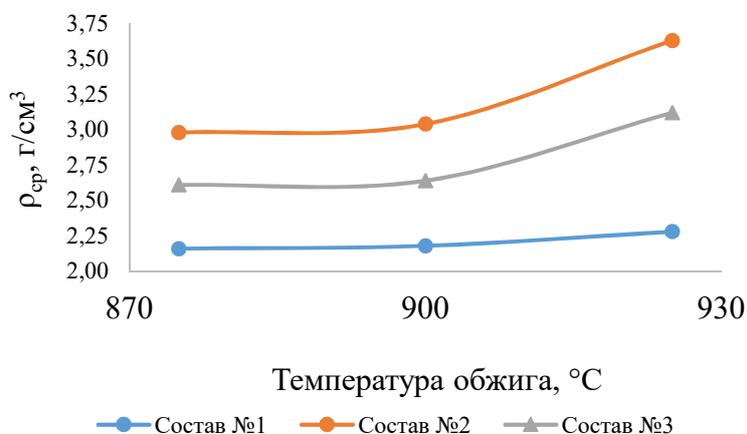


Рисунок 3 – Влияние температуры обжига на среднюю плотность образцов

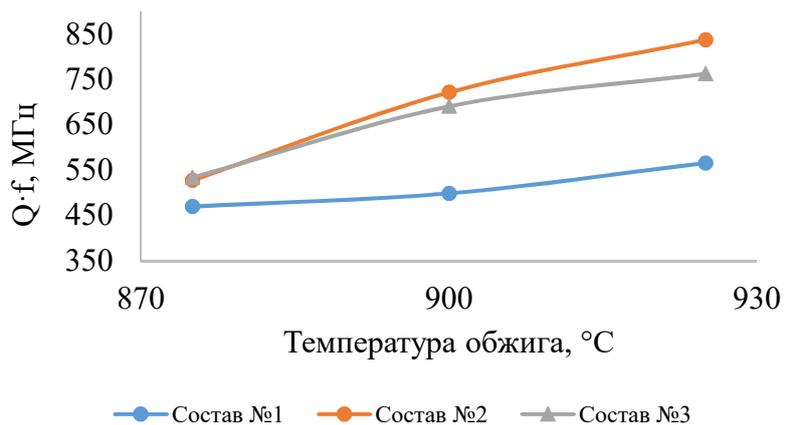


Рисунок 4 – Влияние температуры обжига на значения $Q \cdot f$

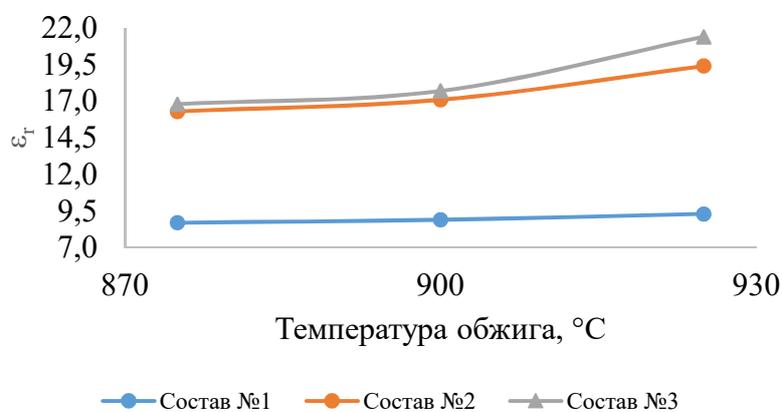


Рисунок 5 – Влияние температуры обжига на значения диэлектрической проницаемости ϵ''

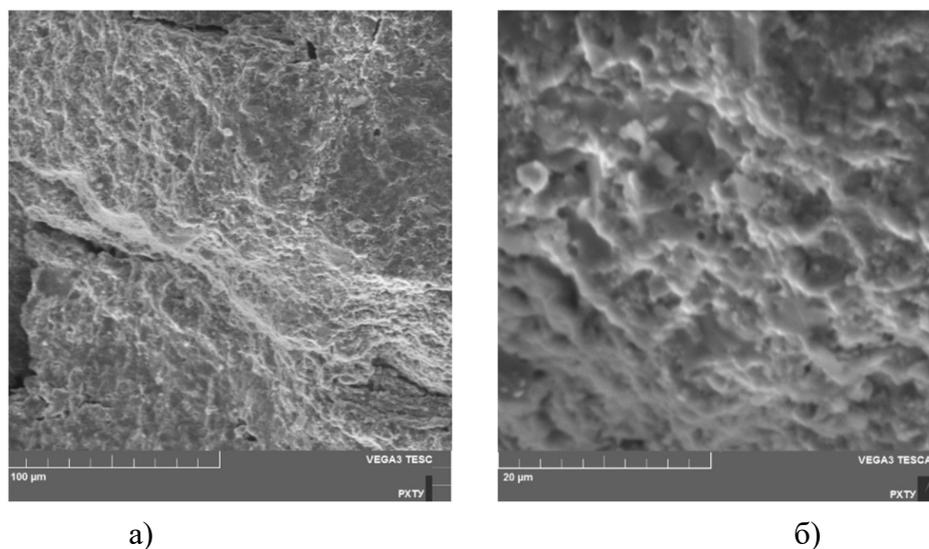


Рисунок 6 – Микроструктура керамики состава №2, полученной при температуре 925 °C; увеличение 1000x (а) и 5000x (б)

Таким образом, в ходе исследования определено, что синтез соединения $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ начинается уже при 800°C , оптимальными условиями синтеза следует считать 850°C ввиду максимального содержания искомой фазы и ее высокой дефектности.

Введение спекающей добавки эвтектического состава в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{V}_2\text{O}_3$ позволяет получить плотный материал уже при температуре обжига 875°C .

В исследуемом интервале температур и концентраций спекающей добавки наилучший материал получен при введении модификатора в количестве $3,0$ мас. % и при температуре обжига 925°C .

Полученный материал характеризуется следующими свойствами: средняя плотность $3,63$ г/см³, открытая пористость $2,2$ %, фактор диэлектрической добротности 838 МГц, диэлектрическая проницаемость ϵ_r $21,4$.

Полученный результат признан удовлетворительным, однако в дальнейшем требуется подбор параметров обжига, с целью получения лучших результатов, а также предотвращения образования внутрикристаллических пор.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90164.

Литература

1. Sebastian, M. T. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties / M. T. Sebastian, R. Uvic, H. Jantunen // International Materials Reviews. – 2015. – Iss. 60, № 7. – P. 392–412.

2. Вартамян, М. А. Керамика с пониженной температурой спекания на основе систем $\text{CaO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{V}_2\text{O}_3$ / М. А. Вартамян. – дисс. ...к.т.н. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 226 с.

3. George S. Synthesis and microwave dielectric properties of novel temperature stable high Q, $\text{Li}_2\text{ATi}_3\text{O}_8$ (A= Mg, Zn) ceramics / S. George, M. T. Sebastian // Journal of the American Ceramic Society. – 2010. – Iss. 93, №. 8. – P. 2164–2166.

В. Ю. Боровой, аспирант
О. В. Казьмина, д-р техн. наук, проф.
(ТПУ, г. Томск)

ТИТАНОВАЯ БОРОСИЛИКАТНАЯ ЭМАЛЬ С ЗАДАНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Силикатная эмаль – стекловидное неорганическое покрытие, которое наносится при термической обработке на металлические изделия с целью придания им необходимых эксплуатационных свойств. Так, химическая устойчивость силикатной эмали позволяет защитить металлические изделия при работе в агрессивной среде, и повысить срок службы [1, 2]. Новые составы расширяют ассортимент доступных композиций силикатной эмали и области ее применения [3, 4]. При нанесении химически стойкой эмали, которая, как правило, содержит достаточно высокое количество тугоплавких компонентов, имеются определенные сложности связанные с низкой растекаемостью такой эмали и ограничением температуры из-за свойств защищаемого металла [5]. Поэтому вопрос разработки эмали, сочетающий химическую стойкость и высокую растекаемость является актуальным.

Цель данной работы заключается в разработке титановой боросиликатной эмали для черных металлов с заданными характеристиками – растекаемость 60 ± 10 мм, коэффициент диффузного отражения не менее 80 %, коэффициент термического расширения $110 \pm 10 \cdot 10^{-7} \text{ C}^{-1}$, химическая стойкость покрытия не менее класса А+.

Химическую стойкость эмалевого покрытия определяли по ISO 28706-1:2008(E) «Стекловидные и фарфоровые эмали. Определение стойкости к химической коррозии». Готовили 10 % раствор лимонной кислоты. Определение растекаемости эмали проводили согласно требованиям международного стандарта ISO 4534-80 «Vitreous' enamels. Determination of viscosity characteristics. Testing for spreading». Растекаемость вычисляли по длине растекания эмали с помощью поворотной рамки. В качестве исходной фритты исследовали состав, который по содержанию оксидов соответствует марке титановой эмали для белого покрытия наружной поверхности (табл. 1) системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (состав 1). Корректировку состава проводили путем изменения соотношения оксидов кремния и бора (составы 2, 3, 4), которые оказывают значительное влияние на данные показатели. Порошок сваренной фритты наносили на металлическую подложку при температуре $870 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 5 ± 3 минуты.

Таблица 1 – Химический состав исследованных фритт

№	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	F*
1	39	19	2	17	3	2	14	4	3.5
2	42	16	2	17	3	2	14	4	3.5
3	43	15	2	17	3	2	14	4	3.5
4	44	16	2	17	3	2	14	4	3.5
5	45	13	2	17	3	2	14	4	3.5

* – сверх 100 %

Результаты показали, что с увеличением количества кремнезема до 42 % химическая стойкость покрытия увеличивается до класса А+, с количеством SiO₂ 43 – 45 % увеличивается до класса АА (рис. 1). Фритта всех составов имеет растекаемость менее 50 мм и относительно низкую белизну (менее 80 %). Значение растекаемости сначала увеличивается с ростом соотношения SiO₂/B₂O₃, а затем уменьшается (рис. 2). С учетом полученных данных выбран состав с максимальной растекаемостью, содержащий 43 % SiO₂ и разным количестве оксидов щелочных и щелочноземельных металлов по отношению к оксиду бора.

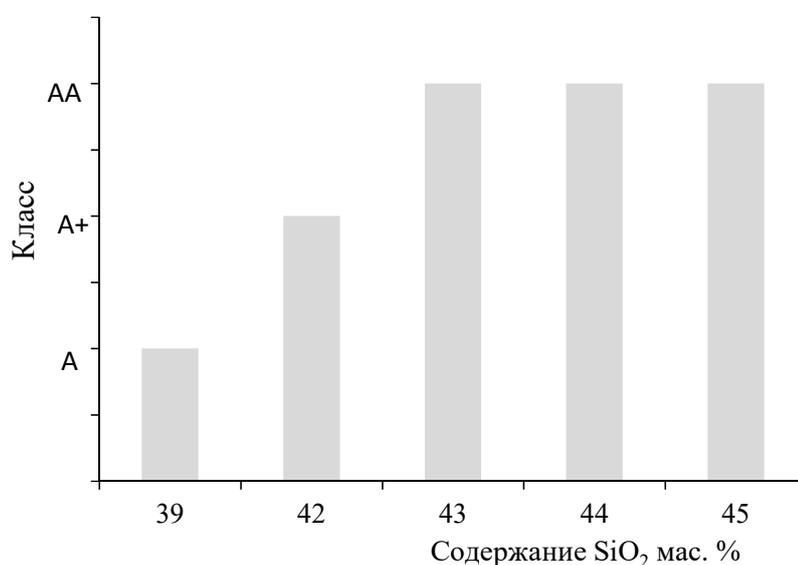


Рисунок 1 – Класс химической стойкости титаносодержащей эмали в зависимости от содержания SiO₂

В качестве дополнительного компонента введен оксид цинка, который увеличивает химическую стойкость эмали наиболее сильнее из всех щелочноземельных оксидов, а также увеличивает растекаемость и способствует глушению стекла [4].

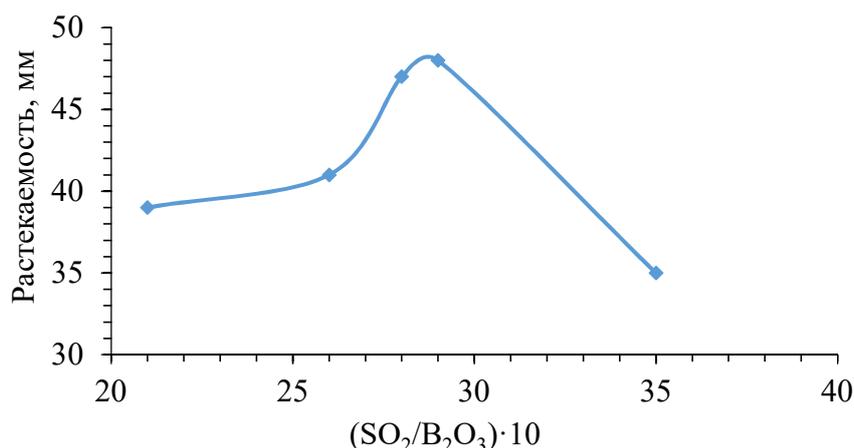


Рисунок 2 – Зависимость растекаемости титаносодержащей эмали от соотношения SiO_2/B_2O_3

Опробованы варианты введения оксида цинка в различном количестве взамен оксида титана и оксида бора (табл. 2). При этом содержание оксида калия увеличили до 6 % за счет оксида натрия, оставив сумму щелочных оксидов постоянной (18 %). Фтор также вводился сверх 100 % в количестве 3,5 %.

Таблица 2 – Химический состав фритты с оксидом цинка

№ фритты	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO_2	B_2O_3	P_2O_5	TiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	ZnO
1	43	15	2	17	3	2	12	6	0
2	43	14	2	16	2	2	12	6	3
3	43	13	2	16	2	2	12	6	4
4	43	12	2	16	2	2	12	6	5

Установлено, что введение оксида цинка увеличивает растекаемость эмали с 47 мм до 56 мм (5 % ZnO), но снижает химическую стойкость покрытия до класса А. Состав 3 имеет достаточную растекаемость 52 мм, химическую стойкость А+, но не соответствует по белизне, коэффициент диффузного отражения 78 %.

С целью увеличения белизны покрытия опробован вариант предварительной термообработки фритты (термоактивация). Для этого фритту выдерживали при 500 °С 30 минут, с последующим измельчением и нанесением на подложку. Эмалирование проводилось при температуре 880 °С с выдержкой 2–3 минуты. Зафиксировано положительное влияние термоактивации фритты на коэффициент диффузного отражения значение которого увеличилось до 83 %, что обусловлено кристаллизацией TiO_2 в форме анатаза.

С использованием дифференциально-термического анализа установлено отличие в поведении двух видов фритты при нагревании. Полное оплавление эмали с предварительной термоактивацией смещается в область более низких температур (525,5 °С) по сравнению с эмалью без термоактивации (795,6 °С) (рис. 3). Отличаются также температуры экзоэффектов, которые соответствуют кристаллизации. На термограмме фритты с термоактивацией экзоэффект наблюдается при 581,2 °С, без – при 614,3 °С (рис. 4).

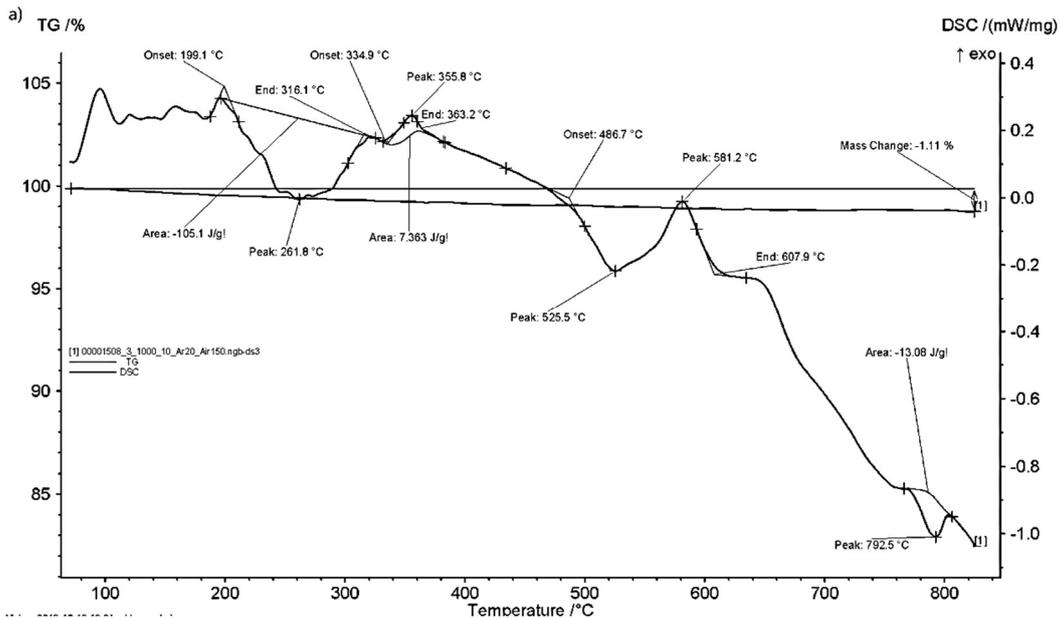


Рисунок 3 – Термограммы фритты с предварительной термоактивацией

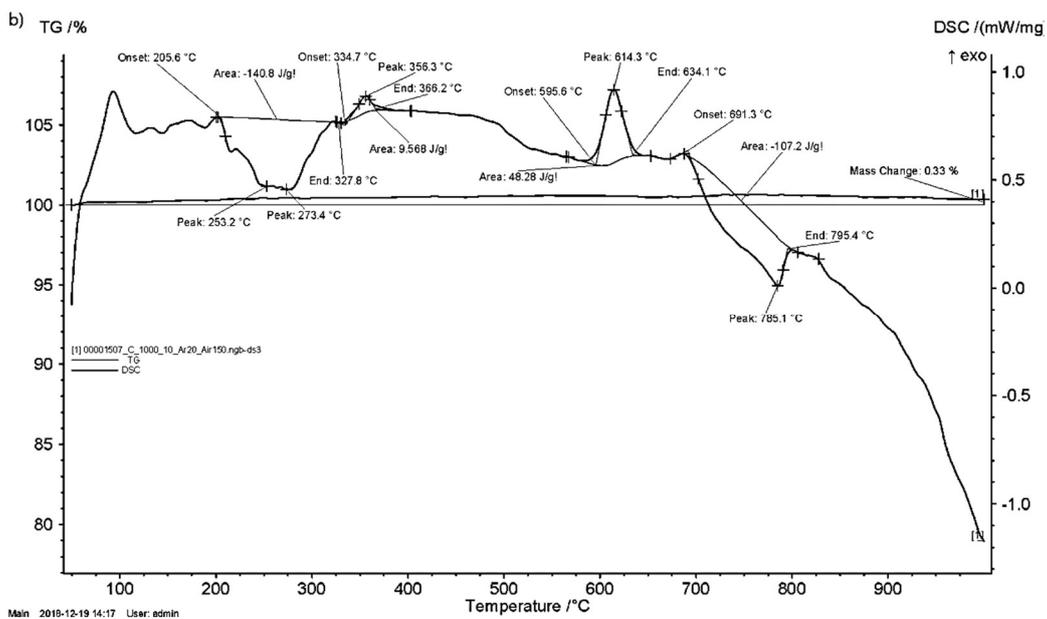


Рисунок 4 – Термограммы фритты без термоактивации

Таким образом, процессы кристаллизации начинаются при более низкой температуре в случае применения термоактивации. Более ранняя кристаллизация способствует образованию большего количества кристаллов малого размера. По дилатометрической кривой установлен коэффициент термического расширения эмали, полученной с использованием предварительной термоактивации фритты.

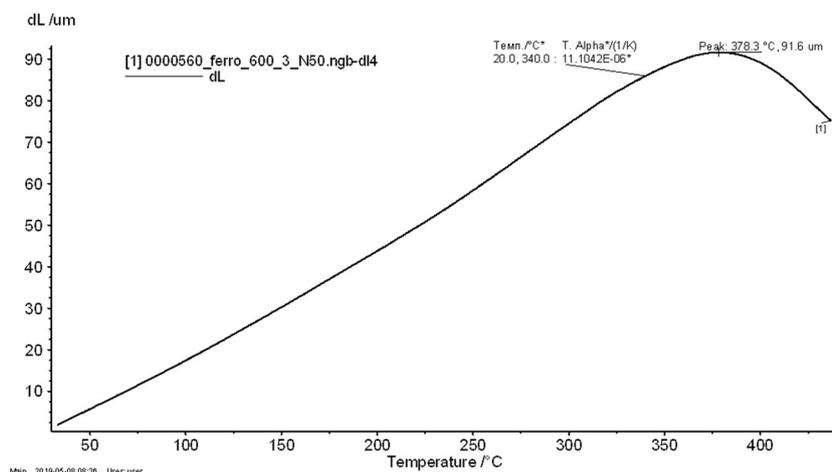


Рисунок 5 – Дилатометрическая кривая эмали с термоактивацией фритты

Таким образом, разработанный состав фритты для получения эмалевого покрытия включающий оксиды, в мас. %: SiO₂ – 43; B₂O₃ – 12; P₂O₅ – 4; TiO₂ – 15; Al₂O₃ – 2; MgO – 2; Na₂O – 12; K₂O – 6; ZnO – 4, F – 4 сверх 100 %, обеспечивает получение эмали с заданными свойствами: класс химической стойкости А+, коэффициент термического расширения $110 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, коэффициент диффузного отражения – 83 %, растекаемость фритты – 53 мм.

Литература

1. Петцольд, А. Эмаль и эмалирование. Справ.изд. / А. Петцольд, Г. Пешманн. – М.: Металлургия, 1990. – 576 с.
2. Стеклоэмалевое однослойное покрытие для антикоррозионной защиты стальных изделий / А.В. Рябов [и др.] // Физика и химия стекла. – 2019. – № 1. – С. 97 – 100.
3. Родцевич, С. П. Влияние оксидов щелочных металлов на свойства титансодержащих стекол / С. П. Родцевич, В. В. Тавгень, Т. С. Минкевич // Стекло и керамика. – 2007. – № 7. – С. 25 – 27.
4. Яценко, Е. А. Особенности ресурсосберегающей технологии функциональных однослойных композиционных эмалевых покрытий для стали / Е. А. Яценко // Физика и химия стекла. – 2011. –Т. 37. – № 1. – С. 54 – 69.

E. E. Trusova, PhD

(BSTU, Minsk)

R. Klement, PhD

(A. Dubček University of Trenčín, Slovakia)

Ľ. Bača, P. Veteška, M. Janek

(STU in Bratislava, Slovakia)

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE PROMISE LUMINESCENCE MATERIALS

Luminescence in rare-earth-doped systems has great interest due to its broad applications for phosphors, in solid-state lightning, for di-ode and visible lasers, display devices, for solar cell, as labels of bio-molecules, etc. Among different host matrix like single crystals, nanoparticles, glass and glass ceramics luminescence materials based on crystalline ceramics with pyrochlore/fluorite structure can be prospective matrix for efficient up-conversion. Pyrochlores have the general formula $A_2B_2O_7$, where A is a larger divalent or trivalent cation, in particular a rare earth elements, while B is a smaller tetravalent cation, typically Ti, Zr, Hf, Sn etc. In pyrochlore structure, cation A is eight-coordinated and located within a distorted cubic coordination polyhedron, and cation B is six-coordinated and being located in octahedral sites. The stability of these compounds is determined by the ratio of the radii of cations, r_A/r_B . If the greater the difference of A and B cations radii the more ordered the pyrochlore structure. When cations A and B have similar ionic radii and radius ratio is below 1.46 defect-fluorite structures are formed, in which the A and B cations are randomly distributed and the oxygen vacancies are disordered on the anion sublattice. If this ratio exceeds 1.78 the monoclinic structure will form [1–2]. Among wide range of pyrochlores, $La_2Zr_2O_7$ based materials are employed in a variety of different applications thanks their interesting thermal and catalytic properties. $La_2Zr_2O_7$ materials have huge potential application value as suitable phosphor matrix [3]. The present paper contains data on lanthanum zirconate ceramics distinct for their high-intensity luminescence.

For the synthesis of lanthanum zirconate ceramics sol-gel approach was used. Chemically pure $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ($Ln = La, Er, Yb$), zirconiumoxynitrate $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ and ammonia were used for gel formation. Prepared gel was dried, calcined in air at $800^\circ C/4h$, ground and pressed into discs of about 1 mm thickness. The discs were fired in an electric furnace using heating ramp of $10^\circ C/min$ up to $1100\text{--}1500^\circ C$ with annealing time of 3 h. The samples were labeled as 0.01; 0.02; 0.05; 0.10. The label corresponds

to the Er³⁺ concentration (in at.% by La ions) at constant concentration of Yb at the level of 0.02 at.% by La ion.

Diffractionmeter STOE Theta/theta with CoK α radiation source was used for X-ray diffraction (XRD) measurements. Diffraction angles were set in the range from 10 ° to 100 ° with a step width 0.020°. The DICVOL06 software from FULLPROF package was used for the calculations of lattice constants. The Williamson-Hall method was used for calculations of coherent scattering region (CSR) size and microstress values.

The excitation and emission fluorescence spectra were recorded using Fluorolog FL3-21 spectrometer (Horiba, France) equipped with PMT (R928) detector for visible and InGaS detector for NIR spectral range, respectively. The Xe-lamp (450 W) and 980 nm diode laser (SDL-980-LM-2500T laser, Shanghai Dream Lasers Technology, Co. Ltd.) with adjustable output power (0–2.5 W) were used as an excitation source.

The XRD patterns of the La₂Zr₂O₇:Er_{0.01}Yb_{0.02} ceramics obtained by heat treatment at 1100–1500 °C as well as for Er_xYb_{0.02}LZ (x= 0.01; 0.02; 0.05; 0.10) ceramics obtained at 1400 °C it was found that all reflections correspond to the La₂Zr₂O₇ phase (96-200-2249). The calculated cell parameters for the studied are listed in Table 1.

Cell parameters and crystalline size of La₂Zr₂O₇:Er_{0.01}Yb_{0.02} ceramics obtained at different temperatures

Temperature, °C]	a=b=c, Å	Crystallite size, Å	Microstrain, %
1100	10.79072	230–245	0.4–0.6
1200	10.79002	255–270	0.3–0.5
1300	10.78859	390–400	0.2–0.4
1400	10.78512	440–480	0.2–0.3
1500	10.78388	460–480	0.2–0.3

Increasing the temperature from 1000 °C to 1500 °C does not reveal a change of phase composition, however, leads to an enhancement of the peak intensities and narrowing due to the improvement of the crystalline structure. The crystalline size parameter for the investigated samples changes from 230–245 Å to 460–480 Å at increasing the annealing temperature from 1100 to 1500 °C indicating a better crystallization that correlates well with density of ceramics.

The calculated microstress values for samples obtained at 1100 °C and 1500 °C are $9.53 \cdot 10^{-6}$ and $7.9 \cdot 10^{-6}$ respectively. These points on the improvement of the crystalline structure at rising annealing temperature due to the decreasing different kinds of defects and connected with increasing emission intensity with annealing temperature (fig. 1).

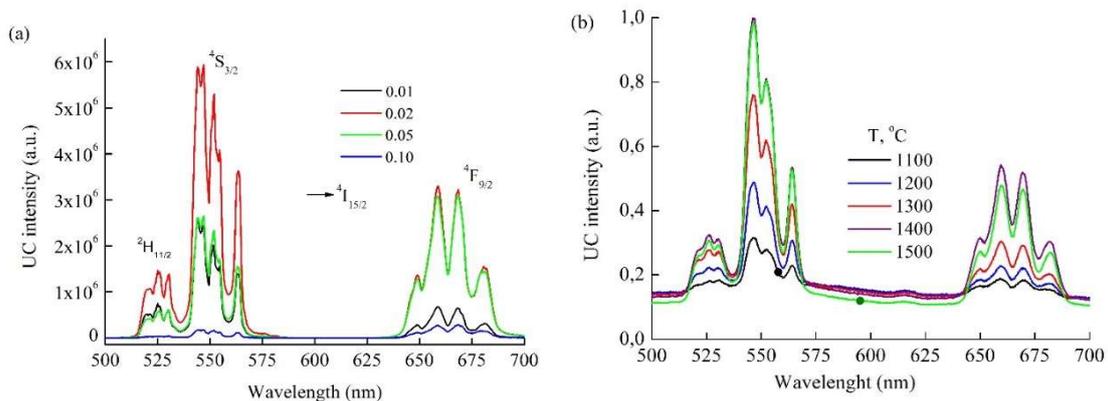


Figure 1 – Up-converted luminescence spectra (a) of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Er},\text{Yb}$ ceramics prepared at 1400 °C and evolution UCL spectrum of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}$ with the annealing temperature (b)

The emission in the green region at 523 nm and 543 nm is related to the $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ and $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transition of Er^{3+} ions respectively; red emission in the 655–680 nm range is related to the $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transition of Er^{3+} . With the increase of temperature, luminescence intensity remains near the same for the green region with a slight reduction for the $\text{Er}_{0.1}\text{Yb}_{0.02}\text{LZ}$ ceramics. The increase of the Er^{3+} content in obtained ceramics results in the proportional increase of red emission. RGB colour coordinates indicated that average emitted colour induced by up-conversion changed in the range of green to yellow emission, from ~550 nm towards 565 nm with increasing Er^{3+} content. It was shown that annealing temperature of the ceramics leads to an increase emission intensity that correlate with improvement of crystalline structure. The most intense up-conversion was observed in ceramics codoped with 0.01 at. % Er^{3+} and 0.02 at. % Yb^{3+} after annealing at 1400 °C.

References

1. Review of $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ pyrochlore response to irradiation and pressure / M. Lang [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2010. – Vol. 268. – P. 2951–2959.
2. Minervini, L. Disorder in Pyrochlore Oxides / L. Minervini, R. W. Grimes // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. Vol. 83. P. 1873–78.
3. Photoluminescence properties of ‘red’ emitting $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ pyrochlore ceramics for potential phosphor application / M. Mohapatra [et al.] // Journal of Luminescence. – 2015. – Vol. 166. – P. 1–7.

**Ю. А. Спиридонов, канд. техн. наук, доц.
В. А. Проценко**
(РХТУ, г. Москва)

ДЕКОРАТИВНЫЙ СИТАЛЛ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

Целью данной работы является создание декоративного стеклокристаллического материала, для которого в качестве одного из видов сырья применен доменный шлак.

Как известно, для повышения уровня жизни населения и создания комфортных условий для жизнедеятельности человека, с каждым годом стремительно возрастает производство различных материалов и товаров. Но также возрастают и отходы с этих производств. Сбросы ненужных, отработанных веществ в почву, водоемы и воздух значительно загрязняют нашу планету, создавая экологические проблемы и угрожая здоровью всего живого. Это обуславливает необходимость разработки технологий по использованию отходов как вторичного сырья для производства различных материалов и изделий из них.

Из-за постоянно растущего темпа строительства в настоящее время ощущается нужда в облицовочных материалах. В данной работе для их синтеза предпринята попытка использовать доменные гранулированные шлаки, являющиеся основным твердым отходом при получении разных сортов чугуна и ферросплавов. Это был важный шаг, ведь выход доменного шлака по массе равен выходу чугуна, а по объему выход шлака превышает в 2,5 раза. Для представления количества этого выброса стоит сказать, что по данным государственной статистики РФ за 2019 год было выпущено 51,2 млн т чугуна. [1]

В данной работе был использован шлак с составом 44.3 SiO₂; 5.84 Al₂O₃; 0.41 Fe₂O₃; 44.4 CaO; 4.59 MgO; 0.41 SO₃ (мас. %). Это аморфный материал, богатый CaO. В шихту, использовавшуюся для синтеза стекол, помимо шлака вводили кварцевый песок, что позволило повысить содержание основного стеклообразователя в материале, и соду, необходимую для снижения вязкости расплава и облегчения варки. После изучения тематической литературы было принято исследовать 9 составов стекол, в которых различается содержание CaO и Na₂O. Они представлены в нижеприведенной таблице 1. Варку стекол проводили в корундовых тиглях в лабораторной электрической стекловаренной печи при температуре 1425°C. Стекломассу отливали в виде плиток размерами 40x40x10 мм и отжигали в течение 30 мин при 600°C.

Таблица 1 – Исследуемые составы стекол

№	Содержание оксидов, мас.%						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃
1а	68,07	2,3	17,5	1,81	10	0,16	0,16
1б	65,57	2,3	17,5	1,81	12,5	0,16	0,16
1в	63,07	2,3	17,5	1,81	15	0,16	0,16
2а	65	2,6	20	2	10	0,2	0,2
2б	62,5	2,6	20	2	12,5	0,2	0,2
2в	60	2,6	20	2	15	0,2	0,2
3а	61,8	3	22,5	2,3	10	0,2	0,2
3б	59,3	3	22,5	2,3	12,5	0,2	0,2
3в	56,8	3	22,5	2,3	15	0,2	0,2

Состав шихты в граммах на 100 массовых частей стекла приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Состав шихты для исследуемых стекол в граммах

№ состава	Содержание компонентов, г		
	шлак	песок кварцевый	сода кальцинированная
1а	39,4	50,6	17,65
1б	39,4	48,1	22
1в	39,4	45,6	26,5
2а	45	45	17,65
2б	45	42,5	22
2в	45	40	26,5
3а	50,7	39,3	17,65
3б	50,7	36,8	22
3в	50,7	34,3	26,5

Для анализа кристаллизационной способности и растекаемости из каждой плитки были выпилены по 4 образца кубической формы с размерами (1x1x1) см. термообработку полученных кубиков проводили при температурах 900°C, 950°C, 1000°C и 1050°C. В каждом случае выдержка при максимальной температуре составляла 1 час. Исследование сколов полученных образцов показало, что термообработка стекол при температурах 900 и 950 °C (рис.1) приводила к их частичной кристаллизации, которая во всех случаях начиналась с поверхности образцов. По мере увеличения содержания CaO в материале толщина визуальной фиксируемой поверхностной стеклокристаллической корки увеличивалась от долей миллиметра до 5 мм. Последнее значение свидетельствовало о том, что весь образец приобретал стеклокристаллическую структуру, не имеющую видимых невооруженным глазом участков с характерным стекловидным блеском. Увеличение содер-

жания Na_2O также приводило к некоторому увеличению толщины поверхностной корки. По-видимому, это объясняется его влиянием на снижение вязкости стекломассы, что способствует повышению ее склонности к кристаллизации.

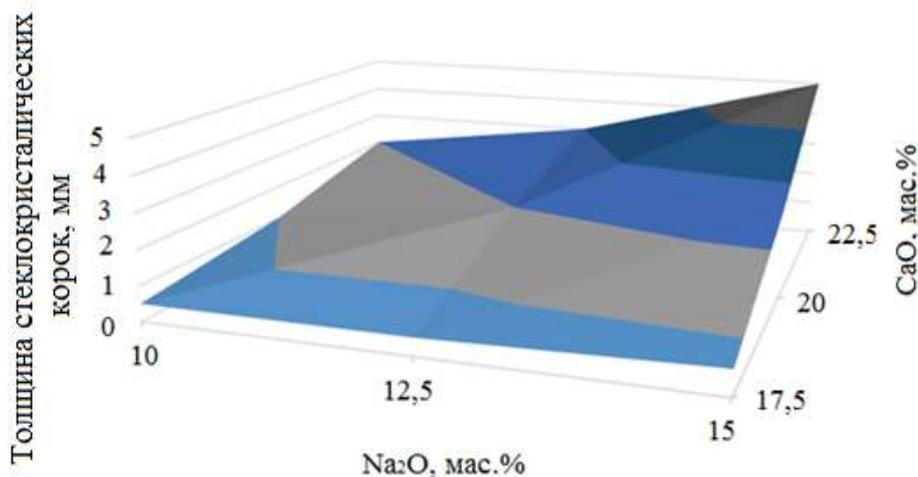


Рисунок 1 – Толщины поверхностных стеклокристаллических корок образцов при термообработке при 900 °C и 950 °C

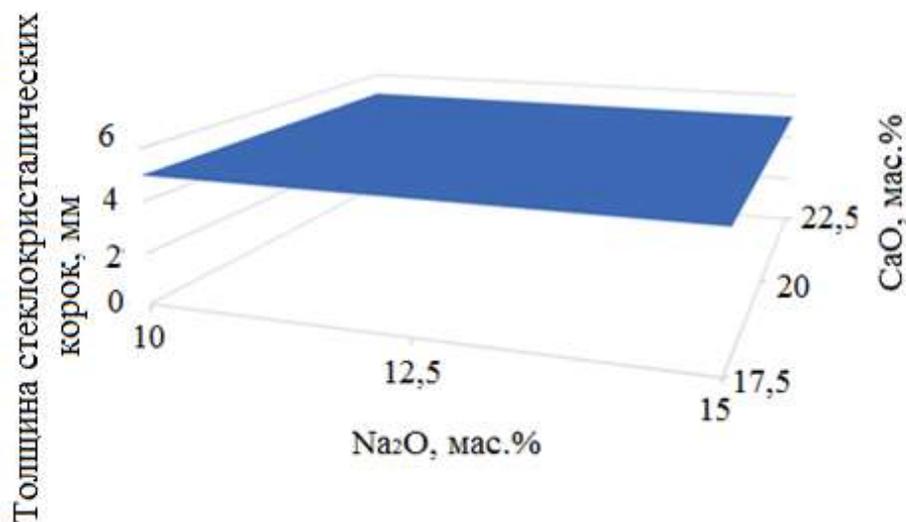


Рисунок 2 – Толщины поверхностных стеклокристаллических корок образцов при термообработке при 1000°C и 1050°C

Проводя визуальную оценку структуры образцов, термообработанных при температурах 1000 °C и 1050 °C (рис. 2), было установлено, что у всех исследованных составов образцы имели стеклокристаллическую структуру без видимых областей незакристаллизованного стекла. Рентгенофазовый анализ термообработанных образцов показал наличие в

них двух кристаллических фаз – волластонита ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) и девитрита ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$). Помимо исследования структуры у материалов была измерена их растекаемость. Ее рассчитывали, исходя из размеров площадей основания образцов до и после термообработки. В качестве подложки в этих экспериментах использовали шамотный тяжеловес. Перед термообработкой образцы имели форму близкую к кубической. Площадь их основания составляла приблизительно 1 см^2 . В результате термообработки происходило размягчение и оплавление образцов. Они во многих случаях теряли форму и растекались в виде небольшой лепешки. Площадь, занимаемая ими на подложке, увеличивалась. Соотношение конечной и исходной площадей основания образцов, выраженное в процентах, было принято за величину растекаемости (табл.3).

Таблица 3 – Растекаемость исследованных составов

№	Температура, °С			
	900	950	1000	1050
1а	163	120	111	138
1б	200	200	155	212
1в	212	240	155	212
2а	238	180	185	140
2б	200	280	200	150
2в	163	220	200	212
3а	200	180	200	138
3б	163	180	200	138
3в	138	160	157	112

Как видно из данных представленных в табл. 3 наибольшие значения растекаемости показали образцы состава 1в и 2б. Их можно взять за основу при разработке технологических параметров получения декоративного стеклокристаллического материала методом спекания и кристаллизации гранул стекла в формах. Образец 1а может быть взят в качестве отправной точки для разработки технологии получения декоративного материала путем кристаллизации монолитных плит. Проведенное исследование показало, что доменный металлургический шлак может быть использован в качестве сырья для получения стеклокристаллического материала, предназначенного для внутренней облицовки стен зданий и сооружений различного назначения.

Литература

1. Федеральная служба государственной статистики // [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://rosstat.gov.ru/> (дата обращения: 04.11.2020).

А. С. Наумов, аспирант
С. В. Лотарев, канд. хим. наук
В. И. Савинков, канд. техн. наук
А. С. Липатьев, канд. хим. наук
Н. Н. Клименко, канд. техн. наук
В. Н. Сигаев, д-р хим. наук, проф.
(РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва)

ПРОЗРАЧНАЯ ТЕРМОСТАБИЛЬНАЯ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ МАТРИЦА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В ОПТИКЕ И ФОТОНИКЕ

Оптические ситаллы – многофазные материалы, состоящие из стеклообразной матрицы и наноразмерных кристаллов, формирующихся в стекле при термообработке. Получаемые по относительно дешевой стекольной технологии, ситаллы могут позволять комбинировать свойства кристаллов и стекол и в некоторых случаях достигать характеристик, которые не удастся получить ни в кристаллах, ни в стеклах как в однофазном материале. Литиево-алюмосиликатная (ЛАС) стеклообразующая система $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ хорошо известна благодаря возможности получения в ней прозрачных термостойких ситаллов. ЛАС ситаллы широко используются во многих областях науки и техники благодаря своей высокой термостойкости, регулируемому термическому расширению, которое может быть нулевым и даже отрицательным, высоким прочностным характеристикам и химической стойкости [1]. Состав кристаллических фаз в ЛАС ситаллах обычно представлен сподуменом, β -эвкрипитом, кеатитом или твердыми β -кварцеподобными растворами. При этом для сохранения высокой прозрачности ситалла и низкого уровня рассеяния в нем видимого света, выпавшие в нем кристаллы должны иметь размеры не более нескольких десятков нанометров.

ЛАС ситаллы с низким и околонулевым температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) широко применяются в различных областях техники от термостойких экранов, бытовых варочных панелей до зеркал телескопов, подложек для фотолитографии в глубоком УФ и корпусов лазерных кольцевых гироскопов. Главным показателем для этих материалов является значение ТКЛР, близкое к нулю в широком диапазоне температур. Однако текущие характеристики промышленных оптических ситаллов далеко не всегда отвечают постоянно ужесточающимся требованиям к минимизации теплового расширения и стабильности значений ТКЛР изделий. Улучшение технологичности,

предотвращение расслоения материалов в процессе кристаллизации из-за критической разницы ТКЛР выделяющихся кристаллов и остаточной стеклофазы, а также получение материала с близким к нулю значением ТКЛР, не меняющим знак в диапазоне температур – $-100^{\circ}\text{C} \div +500^{\circ}\text{C}$, остается актуальной задачей. Современные разработки в области оптически прозрачных стеклокристаллических материалов с близким к нулю ТКЛР направлены на корректировку известных составов, которая позволила бы снизить температуру варки ЛАС стекол, составляющую $1620 - 1650^{\circ}\text{C}$ для применяемых составов.

Настоящее исследование направлено на расширение потенциальных сфер применения прозрачных термостойких ЛАС ситаллов в устройствах оптики и фотоники путем нахождения условий лазерной записи в ситалле канальных волноводов. Объектом исследования стало стекло на основе ЛАС системы, особенности состава и технологии синтеза которого подробно описаны в работе [2]. С помощью рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Bruker D2 Phaser) и дифференциально-термического анализа (ДТА) – (асинхронный термоанализатор Netzsch STA 449 F3 Jupiter) установлено, что в результате термообработок ЛАС стекла в области температур $650 - 800^{\circ}\text{C}$ в его объеме выделяются нанокристаллы β -эвкрипитоподобных твердых растворов, а их размеры, форма и количество в зависимости от режимов термообработки исследованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Температурные зависимости ТКЛР, записанные в диапазоне от -80 до 500°C , позволили определить режимы термообработки для тонкой регулировки ТКЛР вблизи нуля [3].

Большой интерес представляет исследование возможности формирования в объеме ЛАС ситалла канальных волноводов и других интегральных оптических элементов в материалах с нулевым или около-нулевым ТКЛР, поскольку геометрические параметры таких элементов будут обладать высокой стабильностью, а сам материал – высокой прочностью и термостойкостью, что критически важно для разработки прецизионных интегральных оптических устройств, работающих в широко варьирующихся условиях окружающей среды, например, бортовых приборов беспилотных летательных аппаратов. В последние годы для формирования интегральных оптических компонентов в объеме прозрачных диэлектриков разработаны и успешно применяются методы прямой лазерной записи.

Для экспериментов по записи аморфной оболочки волноводов в прозрачных термостойких ЛАС ситаллах использовалась фемтосекундная (ФС) лазерная установка Pharos SP (Light Conversion Ltd), излучающая импульсы длительностью 180 фс на длине волны 1030 нм.

Лазерное микромодифицирование образцов проводилось при частоте следования импульсов 10 кГц, при которой не наблюдается эффекта аккумуляции тепла, так как ранее было показано, что лазерная запись с высокой частотой следования импульсов до 500 кГц индуцирует знакопеременное изменение показателя преломления, тогда как воздействие на 10 кГц приводит к локальному понижению показателя преломления на величину до 0,005 [4].

Лазерный луч фокусировался в объем образца при помощи объектива Olympus LCPLN IR 50X (N.A. = 0,65) с изменением глубины фокусировки от прохода к проходу, что позволило в объеме ситалла сформировать каналные волноводы различного диаметра с почти круглым поперечным сечением сердцевины, центрированным на глубине 150 мкм, путем записи оболочки с пониженным показателем преломления, состоящей из серии параллельных треков – так называемый волновод III типа (рис. 1).

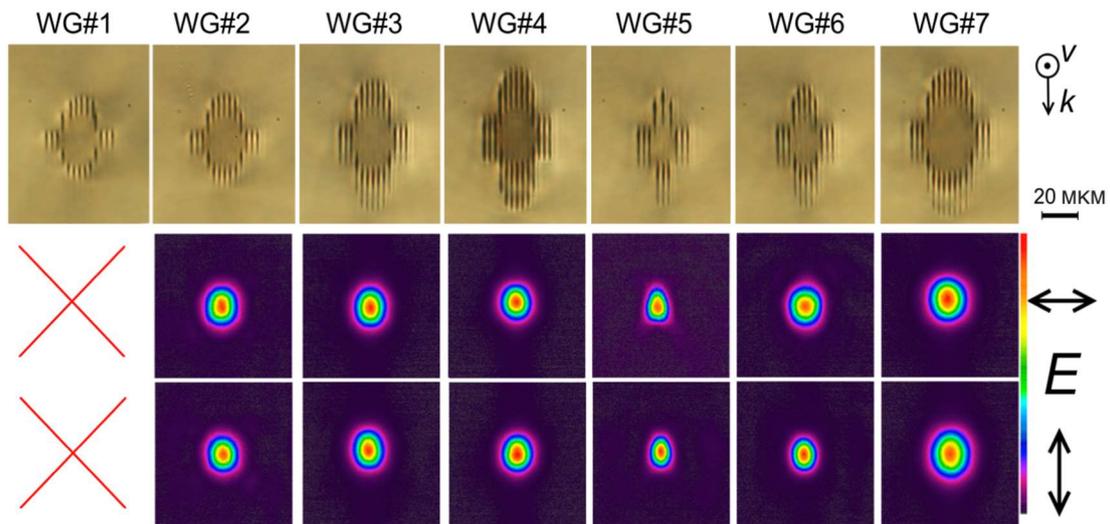


Рисунок 1 – Оптические микрофотографии поперечного сечения волноводов с различным диаметром сердцевины, записанных в ЛАС ситалле (вверху) и профили распределения интенсивности света в ближнем поле на выходе из волновода. Векторы k, v and E показывают направления волнового вектора, записи оболочки и ориентацию плоскости поляризации света в волноводе

Конфокальная КР спектроскопия показала приближение КР спектров модифицированных лазером областей ситалла к спектру стекла, что указывает на частичную аморфизацию нанокристаллов в его объеме, по всей видимости и послужившую причиной уменьшения показателя преломления. Характеристики сформированных волноводов были оценены путем измерения распределения интенсивности в ближнем и дальнем поле и оценки потерь при распространении света на длине

волны 1064 нм, которые для наиболее удачных волноводов не превышают 2,4 и 2,7 дБ/см для вертикально или горизонтально поляризованного света. В ряде случаев удалось сформировать одномодовые волноводы.

Еще одной актуальной проблемой, решить которую можно с помощью термостабильных ситаллов, является создание устойчивых к внешним условиям среды люминесцирующих материалов со свойствами кристаллофосфоров в матрице стекла. Это проблема затрагивает как материалы для светодиодного освещения, так и для лазерных сред ближней ИК области.

Известно, что светодиодные источники белого света на основе кристаллов нитрида галлия, покрытые люминофором на основе церия, обладают высокой эффективностью и широко распространены в промышленности. Однако полимерное связующее, используемое для связи люминофора и кристалла, плавится при рабочих температурах источника, в результате чего диод быстро выходит из строя. В качестве возможного решения этой проблемы исследователи предлагают использование ЛАС ситаллов с экстремально низким значением ТКЛР и достижения максимальной термостабильности среды [5].

Результаты работы говорят о перспективности создания подобных светоизлучающих сред. Однако изучение механизма формирования наноразмерных кристаллических фаз в стеклообразующих системах с редкоземельными активаторами имеет принципиальное значение. В зависимости от типа вхождения активатора в среду – в кристаллическую фазу, либо в аморфную фазу, значительно меняются спектральные свойства материала.

В рамках работы было исследовано влияние оксида Nd_2O_3 на условия синтеза, кристаллизацию, и спектральные свойства термостойких ситаллов ЛАС системы.

Оксид неодима вводили сверх 100% состава в диапазоне концентраций 0,1 – 3,0 мол. % (0,4 – 10,9 мас. %). Расчетная концентрация ионов неодима в синтезированных стеклах составляет $4,21 \cdot 10^{19}$ – $1,24 \cdot 10^{21}$ ион/см³, что на порядок превышает значения для промышленных составов лазерных неодимовых стекол (для стекла марки ГЛС 22 – $N_{\text{Nd}^{3+}} = 2,0 \cdot 10^{20}$ см⁻³). Были записаны спектры светоослабления исходных и люминесценции термообработанных стекол.

Полученные результаты позволяют говорить, что введение до 1 мол.% оксида неодима не влияет на кристаллизационные свойства и выделение основной кристаллической фазы β -эвкрипититоподобных твердых растворов $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ ЛАС ситаллов, но дальнейшее увеличение содержания оксида неодима снижает склонность стекла к кристаллизации и

приводит к появлению дополнительных экзоэффектов на термограммах стекол в области 870 °С.

На начальном этапе работ показана возможность синтеза оптических ситаллов со значением ТКЛР, близким к нулю, активированных ионами неодима для получения термостабильных светоизлучающих сред в ближней ИК области.

Полученные результаты работы открывают новые перспективы применения прозрачных термостабильных стеклокристаллических материалов на основе ситаллообразующей ЛАС системы для повышения эффективности и расширения функциональных возможностей устройств интегральной оптики и фотоники.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 19-19-00613).

Литература

1. Müller, G. Structure, composition, stability, and thermal expansion of high-quartz and keatite-type aluminosilicates / G. Müller // *Low Thermal Expansion Glass Ceramics*. Berlin: Springer, 1995. – P. 13 – 24.

2. Способ получения оптического ситалла: патент РФ 2 569 703 С1 МПК С03С 10/12. / В. Н. Сигаев, В. И. Савинков, Е. Е. Строганова, А. Н. Игнатов. опубл. 27.11.2015.

3. О возможности прецизионного управления температурным коэффициентом линейного расширения прозрачных литиево-алюмосиликатных ситаллов вблизи нулевых значений / В. Н. Сигаев [и др.] // *Стекло и керамика*. – 2019. – № 12. С. – 11 – 16.

4. Фемтосекундное лазерное модифицирование прозрачного литиево-алюмосиликатного ситалла и исходного стекла, содержащего сурьму / В. Н. Сигаев [и др.] // *Стекло и керамика*. – 2019. – № 10. – С. 9 – 13.

5. Structural characteristics and spectral properties of novel transparent lithium aluminosilicate glass-ceramics containing (Er, Yb) NbO₄ nanocrystals / O. S. Dymshits [et al.] // *J Lumin.* – 2015. – V. 160. – P. 337–345.

Р. О. Алексеев, аспирант
Н. А. Романов, магистрант
В. И. Савинков, канд. техн. наук, гл. специалист МЦЛТ
В. Н. Сигаев, д-р техн. наук, проф.
(РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)

**«ЛЕГКИЕ» ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА
С ВЫСОКИМИ ЗНАЧЕНИЯМИ ПОКАЗАТЕЛЯ
ПРЕЛОМЛЕНИЯ, НЕ СОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДА СВИНЦА**

Номенклатура высокопреломляющих оптических стекол весьма ограничена, а хорошую стеклообразующую способность обнаруживают как правило составы, содержащие оксиды свинца, которые и обеспечивают высокие значения показателя преломления. Однако свинецсодержащие стекла характеризуются большими значениями плотности, что в совокупности с токсичностью соединений свинца обуславливает необходимость разработки, так называемых, «легких» (бессвинцовых) высокопреломляющих оптических стекол для применения в современных отраслях оптического приборостроения [1, 2].

В данной работе рассмотрены две системы:

- четырехкомпонентная лантан-алюмоборосиликатная система с фиксированным содержанием La_2O_3 27 мол.%;
- трехкомпонентная система $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ с высокими концентрациями нестеклообразующих оксидов.

Изучение стеклообразующей способности в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (LABS) показало, что стекла могут быть получены в широком диапазоне составов, при граничных концентрациях компонентов матрицы: SiO_2 (7–30 мол.%), Al_2O_3 (8–25 мол.%), B_2O_3 (32–50 мол.%) [3].

Применение данной системы в качестве основы для получения высококачественных оптических стекол дает возможность с помощью модифицирования их составов значительно расширить номенклатуру стекол с высокими значениями показателя преломления и коэффициента дисперсии.

Нами установлено, что введение в состав LABS матрицы оксидов титана, ниобия, бария и галлия позволяет достигнуть более высоких значений оптических постоянных, и в то же время значительно улучшить технологические параметры синтеза.

На рис. 1 представлена диаграмма в координатах $n_D\text{--}v_D$ всего спектра разработанных стекол.

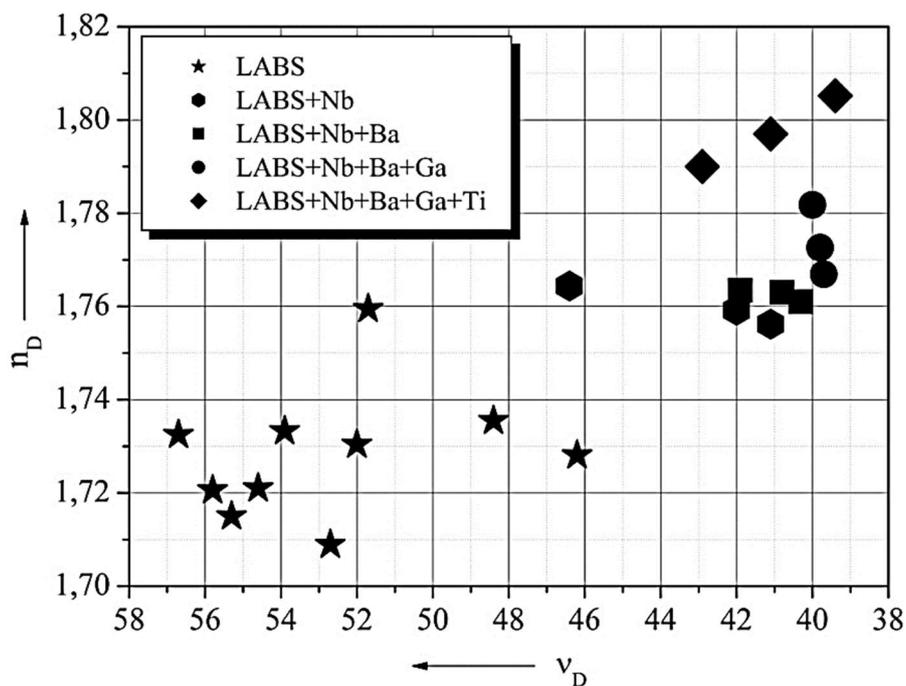


Рисунок 1 – Диаграмма разработанных составов стекол системы LABS в координатах n_D - v_D

В трехкомпонентной системе La_2O_3 - Nb_2O_5 - B_2O_3 (LNB) был осуществлен ряд лабораторных варок и установлены границы устойчивого стеклообразования (в мол.%): (22,5–30) La_2O_3 ; (0–32,5) Nb_2O_5 ; (78–47,5) B_2O_3 . Установлено также соответствие области стабильной ликвации в исследуемой системе с литературными данными [4–5].

Показатель преломления в LNB стеклах возрастает по мере увеличения содержания оксида лантана и ниобия от минимальных значений 1,69 (22 La_2O_3 -78 B_2O_3) и 1,73 (28 La_2O_3 -72 B_2O_3), указанных авторами работы [5], до максимального показателя преломления 1,99 для стекла с мольным соотношением компонентов 22,5 La_2O_3 – 32,5 Nb_2O_5 – 47,5 B_2O_3 . Коэффициент дисперсии с увеличением содержания оксида лантана и ниобия уменьшается.

В области содержаний компонентов (мол.%): (20–25) La_2O_3 , (15–25) Nb_2O_5 , (57,5–67) B_2O_3 по данным ДТА наблюдается максимум значений температурного интервала между температурой стеклования и температурой начала кристаллизации до 159 °С, что свидетельствует о наименьшей склонностью к кристаллизации стекол этих составов.

Таким образом, в системах LABS и LNB определены составы стекол, которые характеризуются высокими показателями преломления $n_D > 1,7$ в совокупности с малыми значениями плотности $\rho \leq 4,5$ г/см³, определяющие перспективность их применения в современном оптическом приборостроении.

На основе данных составов планируется осуществлять разработку целого ряда бессвинцовых, «легких» высокопреломляющих стекол с различным сочетанием оптических характеристик как путем варьирования содержания основных компонентов, так и модификацией составов высокополяризуемыми компонентами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (грант FSSM-2020-0003)

Литература

1. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (recast) // Official Journal of the European Union. 8 June 2011.

2. Optical glass and glass ceramic historical aspects and recent developments: a Schott view / P. Hartmann [et al.] // Applied optics. – 2010. – Vol. 49, № 16. – P. 157–176.

3. Алексеев, Р. О. Исследование стеклообразования и свойств стекол в лантан-алюмоборосиликатной системе с высоким содержанием оксида лантана / Р. О. Алексеев, В. И. Савинков, В. Н. Сигаев // Стекло и керамика. – 2019. – № 2. – С. 3–7.

4. Fragoso, W. D. A structural model of $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ glasses based upon infrared and luminescence spectroscopy and quantum chemical calculations / W. D. Fragoso, C. de Mello Donegá, R. L. Longo // Journal of non-crystalline solids. – 2005. – Vol. 351, № 37–39. – P. 3121–3126.

5. Chakraborty, I. N. Properties and structure of lanthanum borate glasses / I. N. Chakraborty, J. E. Shelby, R. A. Condrate // Journal of the American Ceramic Society. – 1984. – Vol. 67, № 12. – P. 782–785.

Г. В. Лисачук, д-р техн. наук, проф.
Е. Ю. Федоренко, д-р техн. наук, проф.
Р. В. Кривобок, канд. техн. наук, доц.
А. В. Захаров, канд. техн. наук
В. В. Волощук, аспирант
Е. В. Чефранов, аспирант
М. С. Майстат, аспирант

(НТУ «Харьковский политехнический институт», Харьков)

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА СВОЙСТВА ЦЕЛЬЗИАН-СЛАУСОНИТОВОЙ КЕРАМИКИ

Несмотря на значительные мировые достижения в развитии технологических подходов получения кварцевой, литий и магний-алюмосиликатной керамики с высоким уровнем радиотехнических характеристик, разработанные к настоящему времени керамические материалы имеют температуры эксплуатации, не превышающих 1100 °С.

С развитием скоростей и маневренности летательных аппаратов нужны более совершенные радиопрозрачные материалы, обладающие низкой диэлектрической проницаемостью и малыми диэлектрическими потерями, высокой температурой эксплуатации (>1400 °С), высокой механической прочностью, эрозионной стойкостью к воздействию дождя, пыли и газов при полетах на гиперзвуковых скоростях [1].

В связи с этим, в последние годы большое внимание привлекают керамические материалы на основе систем $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, содержащих кристаллические фазы моноклинного цельзиана и стронциевого анортита или их твердые растворы [2]. Эти фазы характеризуются высокими температурами плавления (> 1700 °С), низкими значениями диэлектрической проницаемости (<10 до 1400 °С), большими прочностными свойствами, невысокой плотностью (до 3 г/см³) и достаточно низкими значениями ТКЛР, что делает их весьма перспективными для создания высокотемпературных радиопрозрачных материалов.

Одной из важнейших задач при изготовлении деталей спецтехники является выбор радиопрозрачных материалов, удовлетворяющих ряд жестких требований по устойчивости радиотехнических характеристик во всем диапазоне температур эксплуатации, устойчивости к тепловому удару, эрозионной устойчивости к воздействию

пыли и газов при полетах на гиперзвуковых скоростях, низкой теплопроводности и теплоемкости, высокой прочности и низкой плотности, а также

Создание радиопрозрачных материалов с комплексом высоких эксплуатационных характеристик и разработка технологических параметров изготовления деталей различных форм и размеров является насущной необходимостью современной авиакосмической промышленности. Решение этой задачи позволит улучшить управляемость летательных аппаратов и сократить расходы на их ремонтное обслуживание.

В работе в качестве основных фаз выбраны слаусонит и цельзиан, которые по уровню электрофизических свойств удовлетворяют требованиям к радиопрозрачным материалам, их синтез в составе керамики позволит получить материалы с низким коэффициентом отражения радиоволн и высокой термостойкостью. Фигуративные точки составов, которые соответствуют их стехиометрическому соотношению для слаусонита мас. %: SrO – 31,81; Al₂O₃ – 31,30; SiO₂ – 36,89, для цельзиана, мас. %: BaO – 40,84; Al₂O₃ – 27,16; SiO₂ – 32,00.

В качестве исходных сырьевых материалов использовали: глинозем Г-00, кварц Вишневецкий, карбонат бария и карбонат стронция. Для создания образцов цельзиан-слаусонитовой керамики способом шликерного литья было выбрано следующее соотношение кристаллических фаз SrAl₂Si₂O₈ : BaAl₂Si₂O₈ – 75:25 [3].

В лабораторных условиях подготовку сырья осуществляли путем помола в шаровой мельнице сырьевых материалов и прохождением их сквозь сито № 0063. Далее полученный пресс-порошок увлажняли раствором карбоксиметилцеллюлозы до влажности 8%. Формирования брикетов с размерами 50 × 10 × 50 мм осуществляли полусухим методом прессования смеси на ручном гидравлическом прессе ПГР-10 под давлением 20 МПа. Сушка брикетов происходила в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 3 часов. Синтез проводили в муфельной печи при максимальной температуре 1200 °С с выдержкой – 2 часа. Измельчение и помол синтезированного вещества проводили в планетарной мельнице в течении 10 минут, с последующим пропуском через сито № 0063 до остатка на нем не более 1,0%.

Шликер из синтезированного вещества получали в шаровой мельнице при соотношении вещество: керамические шары 1:3, с добавлением дефлокулянта Dolapix PC 67. Готовый шликер заливали в гипсовую форму. Сушку сырца проводили в сушильном аппарате при температуре 110 °С в течение 3 часов. Обжиг высушенного сырца проводили в силитовой печи при скорости набора температуры 15 град/мин, максимальных температурах обжига 1250°С, 1350°С, 1400°С с выдержкой в 2 часа.

Результаты исследований физико-механических свойств, полученных лабораторных образцов цельзиан-слаусонитовой керамики, представлены в таблице.

Физико-механические свойства образцов цельзиан–слаусонитовой керамики, полученной способом шликерного литья

Температура обжига, °С	Свойства материала		
	водопоглощение, %	открытая пористость, %	кажущаяся плотность, г/см ³
1250	5,9	14,8	2,42
1350	5,8	14,7	2,47
1400	4,7	12,0	2,56

Как видно из полученных данных (табл. 1) при увеличении температуры обжига водопоглощение и открытая пористость уменьшаются до значений 4,7% и 12,0% соответственно. Кажущаяся плотность при увеличении температур с 1250 до 1400 °С повышается с 2,42 г/см³ до 2,56 г/см³.

Структурно-фазовые особенности полученной керамики исследованы методами РФА и сканирующей электронной микроскопии. Результаты качественного рентгенофазового анализа показали, что при температурах обжига свыше 1250 °С во всех образцах присутствует только фаза Ba_{0.25}Sr_{0.75}Al₂Si₂O₈ (рис. 1), что говорит о полноте протекания реакций образования основной фазы.

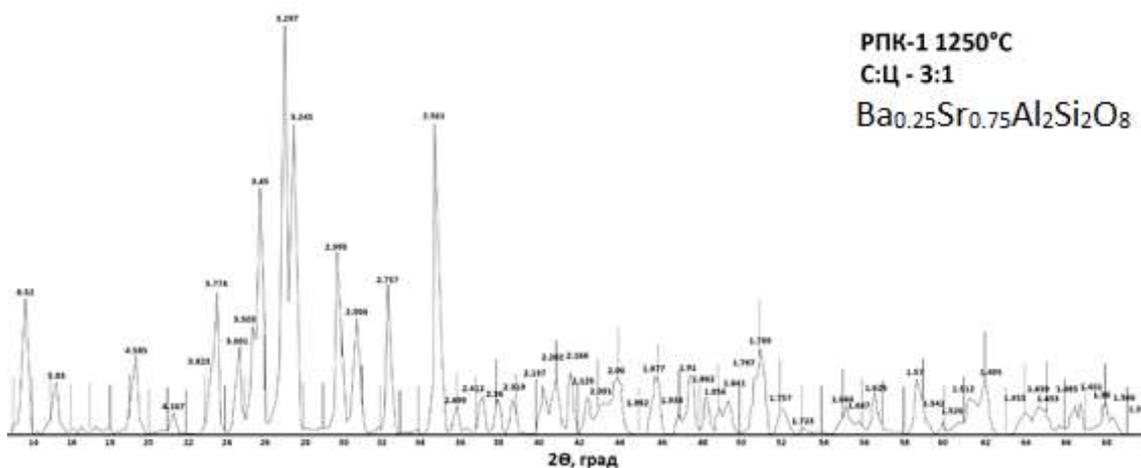
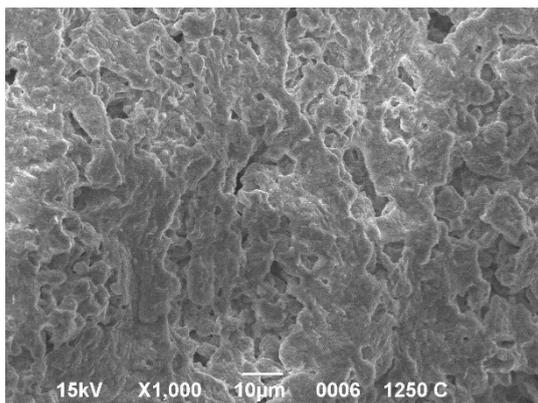
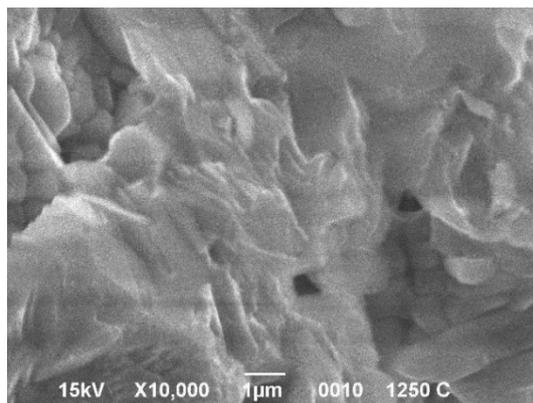


Рисунок 1 – Рентгенограмма образца цельзиан-слаусонитовой керамики, обожжённого при температуре 1250 °С

Микрофотоснимки излома образцов, полученных при разных температурах обжига, представлены на рис. 2–4.

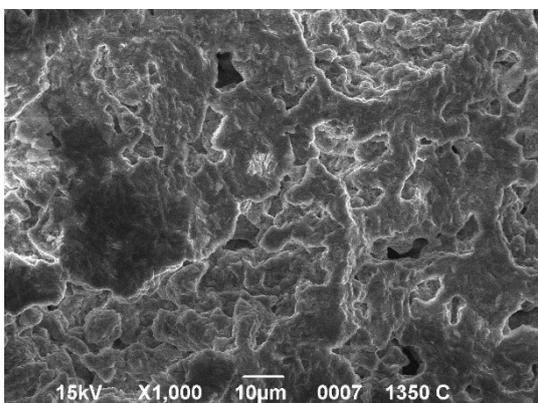


а) при увеличении в 1000 раз

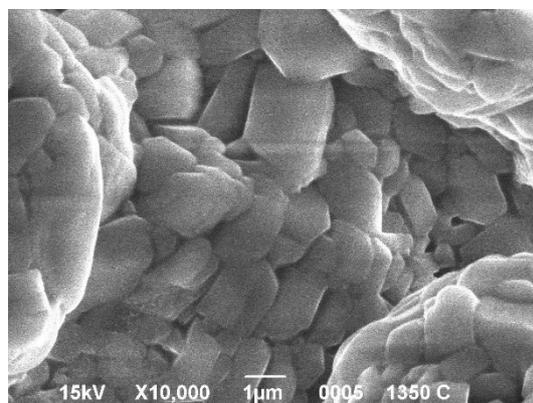


б) при увеличении в 10000 раз

Рисунок 2 – Микроструктура образца, синтезированного при 1250 °С

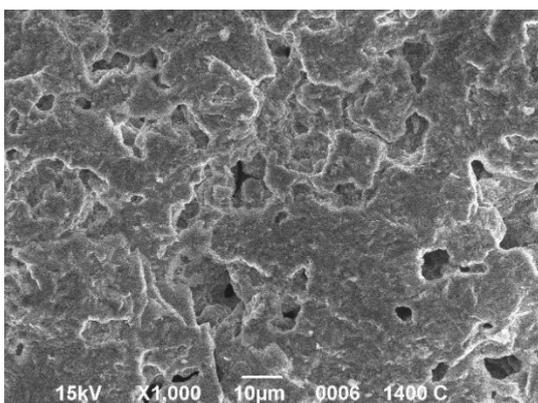


а) при увеличении в 1000 раз

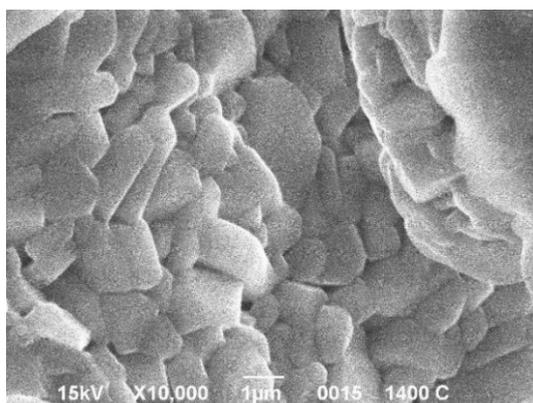


б) при увеличении в 10000 раз

Рисунок 3 – Микроструктура образца, синтезированного при 1350 °С



а) при увеличении в 1000 раз



б) при увеличении в 10000 раз

Рисунок 4 – Микроструктура образца, синтезированного при 1400 °С

Как показали результаты электронной микроскопии (рис. 2–4), структура образца керамики является однородным твердым раствором, без дефектов и трещин.

Снимки с увеличением $\times 1000$ (рис. 2(а), 3(а), 4(а)) позволяют оценить естественную шероховатость поверхности скола, пористость образца и однородность структуры материала.

На SEM-снимках с увеличением ($\times 10000$) (рис. 2(б), 3(б), 4(б)) представлены отдельные участки керамики. Видим, что при повышении температуры от $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинается активный рост кристаллов твердого раствора.

Для образца цельзиан-слаусонитовой керамики, обожженного при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, определялась огнеупорность инструментальным методом в соответствии с ГОСТ 4069-69. По результатам испытаний огнеупорность составила $1670 \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Погрешность измерений огнеупорности рассчитывали в соответствии с ДСТУ-Н РМГ 43:2006.

Установлено, что с увеличением температуры обжига физико-механические свойства цельзиан-слаусонитовой керамики улучшаются за счет образовавшейся кристаллической структуры и роста кристаллов.

По результатам проведенных исследований лучшими свойствами обладает керамика состава $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - 75:25$, обожженная при температуре $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ со следующими характеристиками: водопоглощение – $4,7\%$, открыта пористость – $12,0\%$, кажущаяся плотность – $2,47\text{ г / см}^3$, огнеупорность керамики – $1670\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Литература

1. Електродинамічні характеристики кераміки на основі системи $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в мікрохвильовому діапазоні / В.І. Григорук [та ін.] // Журнал нано- та електронної фізики. – 2017. – № 5 (9). – С. 05014-1–05014-5.

2. Structure of the $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system (review) / G. N. Shabanova [et al.] // Glass and Ceramics. – 2003. – V. 60. – № 1–2. – P. 43–46.

3. Разработка радиопрозрачной керамики на основе композиций системы $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / Г.В. Лисачук [и др.] // Вісник НТУ «ХП». – 2016. – № 22 (1194). – С. 112–115.

А. И. Белова, магистрант
Л. И. Сычева, канд. техн. наук, проф.
 (РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва)

ВЛИЯНИЕ ВОДОГИПСОВОГО ОТНОШЕНИЯ НА СВОЙСТВА ФОРМОВОЧНЫХ ГИПСОВЫХ СМЕСЕЙ

В настоящее время гипсовые вяжущие находят широкое применение не только в строительстве, но и ряде других отраслей промышленности. Одной из областей их использования является керамическая промышленность. Гипсовые формовочные смеси используют для отливки моделей, капов и форм в фарфорофаянсовой промышленности [1]. Основными требованиями, предъявляемыми к гипсовым формам, являются достаточно высокая прочность и пористость. Эти свойства в первую очередь обеспечивают длительный срок службы гипсовых форм, их высокую оборачиваемость и качество получаемых керамических изделий [2]. Одним из способов управления структурой и свойствами гипсовых форм может быть изменение водогипсового отношения и использование пластифицирующих добавок. Целью данного исследования является оценка возможности управления свойствами формовочных гипсовых смесей путем изменения водогипсового отношения и использования пластифицирующих добавок.

Материалы и методы исследования. В работе был использован высокопрочный гипс (α -ПГ) ЗАО «Самарский гипсовый комбинат». Фазовый состав вяжущего представлен полугидратом сульфата кальция. Свойства вяжущего представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Технические характеристики используемых материалов

Свойства	α -ПГ
Нормальная плотность, %	38
Предел прочности образцов при сжатии, МПа	
– в возрасте 2-х часов	10
– высушенных до постоянной массы	30
Сроки схватывания, мин	
– начало	9–30
– конец	15–50

Для повышения пластичности гипсового теста и прочности гипсового камня были выбраны пластифицирующие добавки: Melment F15G (Melment) и Sika ViscoCrete-G2 (Sika). Melment F15G – это сульфонируемый порошковый продукт поликонденсации на основе

меламина, полученный методом распылительной сушки. Sika ViscoCrete-G2 – это суперпластификатор на основе поликарбоксилатных эфиров. Добавки применялись в количествах 0,2 и 0,5 мас. %.

Результаты и их обсуждение. На первом этапе работы было изучено влияние различного водогипсового (В/Г) отношения на свойства гипсового камня. В/Г отношение изменялось в интервале от 0,35 до 0,65 с шагом 0,05. Выбор такого интервала обусловлен, с одной стороны, удобоукладываемостью гипсового теста и ожиданием увеличения пористости затвердевших образцов. С другой стороны, увеличение значений В/Г приведет к снижению прочностных характеристик образцов. При увеличении В/Г увеличиваются сроки схватывания. Такое продолжительное время схватывания для гипсового теста объясняется тем, что концентрация гипсового вяжущего в единице объема становится меньше при увеличении В/Г, и, как следствие, уменьшается пересыщение в системе, и замедляется скорость кристаллообразования (табл. 2).

Таблица 2 – Сроки схватывания гипсового вяжущего при различном В/Г отношении

№ п/п	В/Г	Сроки схватывания, мин-сек	
		начало	конец
1	0,35	12–30	19–30
2	0,38*	12–00	20–30
3	0,40	20–00	27–30
4	0,45	22–00	36–00
5	0,50	25–30	48–30
6	0,55	29–00	49–00
7	0,60	32–00	54–30
8	0,65	34–30	60–00

*Значение В/Г соответствует нормальной густоте гипсового теста

При увеличении В/Г отношения прочностные характеристики гипсового камня ухудшаются. Снижение В/Г отношения до 0,35 ведет к увеличению прочности на сжатие через 2 часа с 10,6 МПа (при НГ=38%) до 13,4 МПа. При увеличении В/Г отношения до 0,65 прочность на сжатие образцов, высушенных до постоянной массы, составила уже 12,2 МПа (рис.1). Образцы, в составе которых увеличенное В/Г имеют большие значения пористости и водопоглощения. Пористость образцов определялась методом керосинонасыщения. Для гипсового камня, полученном при НГ пористость и водопоглощение составили 18,8 и 14,7% соответственно. При увеличении В/Г до 0,60 пористость и водопоглощение составили уже 37,2 и 28,9 %.

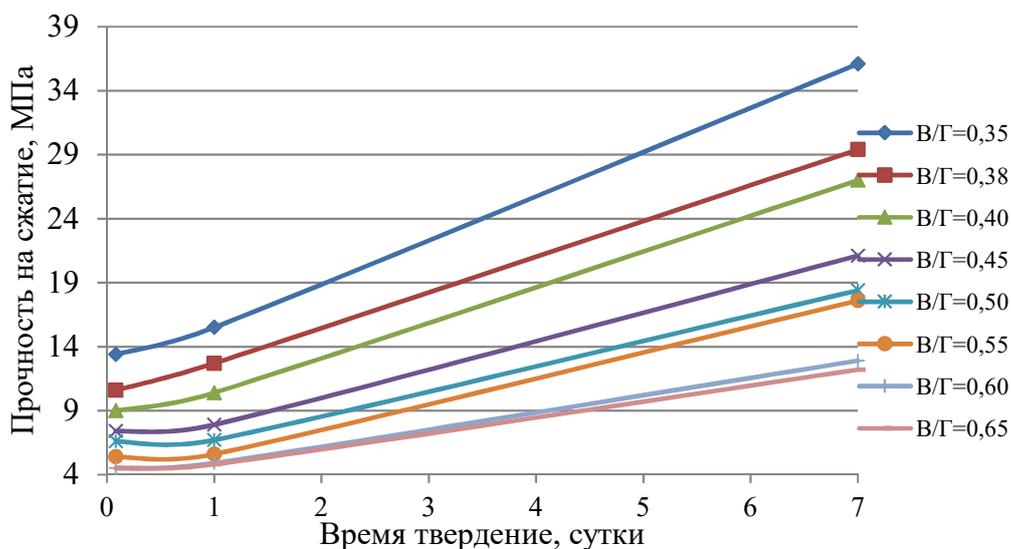


Рисунок 1 – Прочность на сжатие гипсового вяжущего

Выбран интервал В/Г отношения: 0,55–0,65, так как по экспериментальным данным было определено, что необходимый параметр – водопоглощение – достигается при В/Г=0,60 и составляет 28,9% [2,3].

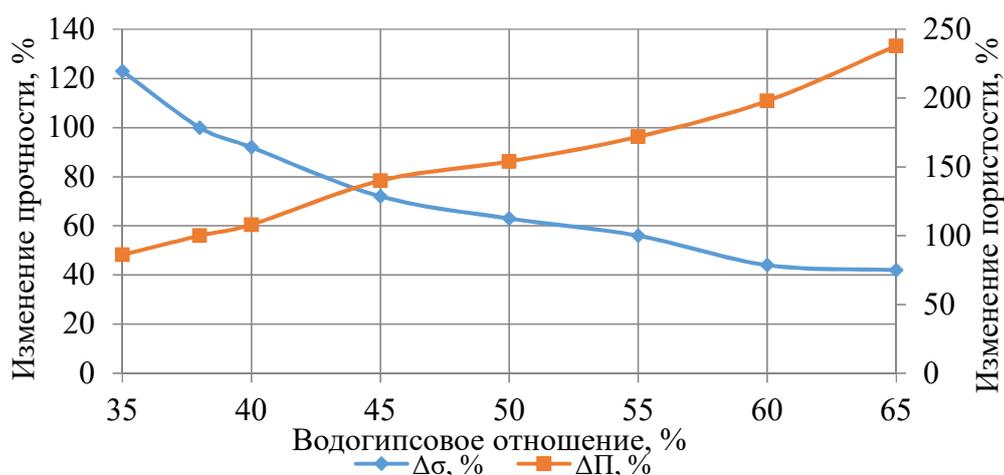


Рисунок 2 – Зависимость изменения прочности и пористости гипсового камня от водогипсового отношения

Прочность образцов снижается при увеличении В/Г. Так, для образцов заформованных при НГ прочность высушенных образцов составила 29,4 МПа, а пористость – 18,8 %, в то время как для образцов с В/Г = 0,60 прочность упала до 12,9 МПа, но пористость при этом увеличилась в два раза и составила 37,2 %. Зависимость изменения пористости гипсового камня от водогипсового отношения носит линейный характер. На втором этапе работы были проведены исследования свойств гипсового вяжущего с пластифицирующими добавками

Melment F15 и Sika Visco Crete G-2, которые вводились в количествах 0,2 и 0,5 мас. %. Sika сделана на основе поликарбоксилатных эфиров и имеет более разветвленную структуру и обладает большим редуцирующим эффектом по сравнению с Melment (табл.3).

Таблица 3 – Нормальная густота гипсового вяжущего при введении добавок Melment и Sika

Пар-р \ Доб.	Melment				Sika			
	0,2	0,3	0,4	0,5	0,2	0,3	0,4	0,5
С _{доб} , %	0,2	0,3	0,4	0,5	0,2	0,3	0,4	0,5
НГ, %	33	31	29	26	30	29	28	24

Так, при введении Melment в количестве 0,5 мас.% НГ снизилась с 38% до 26%, но при введении Sika в таком же количестве – до 24% за счет строения её молекулы [4]. На третьем этапе работы были проведены исследования свойств гипсового вяжущего с пластифицирующими добавками.

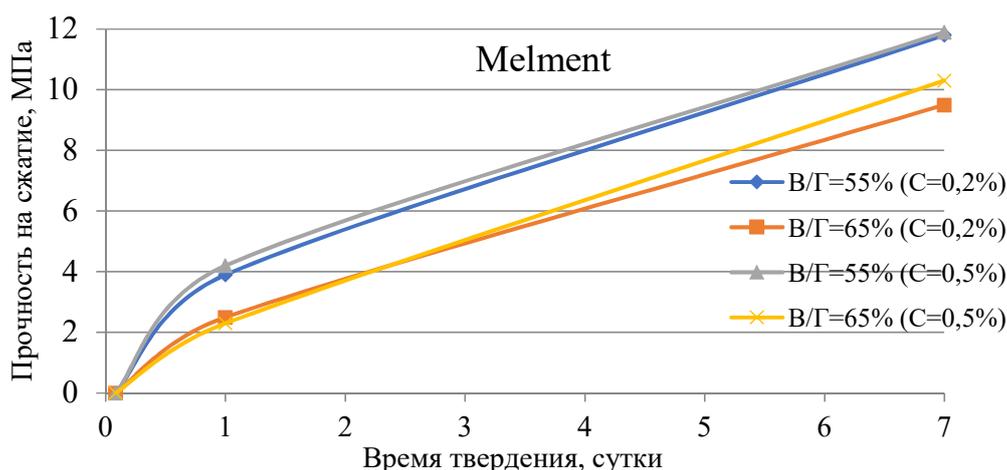


Рисунок 3 – Прочность на сжатие гипсового камня при введении добавки Melment

Увеличение содержания добавки Melment увеличивает прочностные характеристики даже при увеличении В/Г. Введение пластификатора значительно улучшает прочностные характеристики, но при этом снижает пористость гипсового камня, что приводит к низкому водопоглощению. Посредством введения пластификатора и повышения В/Г отношения можно повлиять сразу на два параметра, требуемых для формовочных смесей. Так, для α-ПГ значения водопоглощения изменились с 14,7% для бездобавочного состава до 9,6% и 8,5% при введении добавок Melment и Sika соответственно.

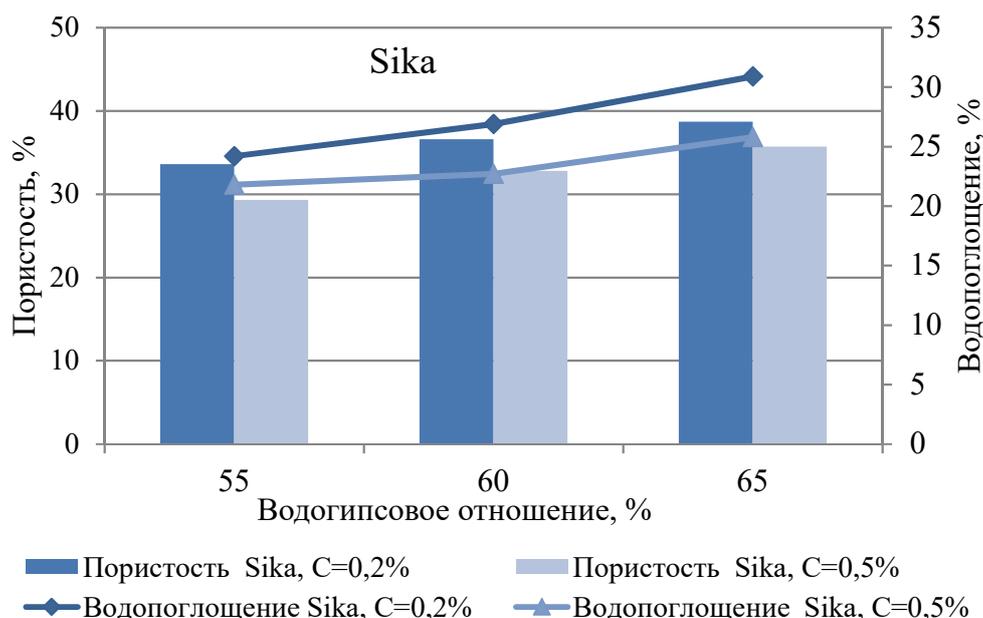


Рисунок 4 – Пористость и водопоглощение гипсового камня при различных концентрациях суперпластификатора

Достигнуть необходимого водопоглощения и требуемой прочности можно путем введения этих добавок в количестве 0,2 мас.% при В/Г отношении 0,60–0,65. При этом образцы с добавкой Melment в количестве 0,2 мас.% будут иметь прочность 9,5–10 МПа.

Установлено, что при увеличении В/Г от 35 до 60 % прочность высушенных гипсовых образцов снижается с 36,1 до 12,9 МПа. Определили оптимальный состав гипсового раствора для формовочных смесей: при В/Г 0,60 и введении пластифицирующих добавок в количестве 0,2 мас.%. гипсовые образцы обладают прочностью при сжатии 9-10 МПа и водопоглощением 29%.

Литература

1. Ферронская, А. В. Гипсовые материалы и изделия. Производство и применение. Справочник / А. В. Ферронская. – М.: АСВ, 2004. –488 с.
2. Химическая технология керамики: учебное пособие для вузов / Н. Т. Андрианов [и др.]; под ред. Проф. И. Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2012 – 496 с.
3. Effect of preparation variables of plaster molds for slip casting of sanitary ware / Rafael E. Ochoa [et all] // Cement & Concrete Composites. – 2010.
4. Влияние пластифицирующих добавок на прочностные характеристики формовочного гипса / В. В. Федорова [и др.] // Стекло и керамика. – 2020. – №5. – С.47–50.

ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА КОМПОЗИТНЫХ ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ

С увеличением численности населения, сопряженным с увеличением техногенных загрязнений растёт потребность в сорбентах. Наряду с практикой применения существующих сорбентов, активно изучаются возможности использования сорбционного потенциала широкого спектра материалов.

В связи с чем, перспективно изучение сорбционных свойств пеностеклокристаллических материалов (пеностекло), изготовленных по стандартной, высокотемпературной технологии (около 950°C), обладающих следующими преимуществами: химическая инертность, плавучесть, экологичность, нетоксичность, пожаро- взрывобезопасность, долгий срок хранения, возможность многократного использования. При этом, перспективна тенденция к использованию в качестве компонентов стеклокомпозитов материалов широкого спектра техногенных отходов. Так, например, в работе [1] показана возможность использования золошлаковых отходов для получения пеностекла по стандартной высокотемпературной методике (900 °C).

В настоящее время разработана более экономичная, экологичная, менее трудоемкая технология получения пеностеклокристаллических материалов методом простой сушки, при температурах, не превышающих 100 °C. В связи с чем актуальна апробация золошлаковых отходов в качестве компонента пеностеклокристаллических материалов, изготавливаемых по новой низкотемпературной технологии (менее 100°C). Однако технология холодного вспенивания, в которой в качестве связующего используется жидкое стекло, не позволяет получить водостойкие пеностеклокристаллические материалы [2]. Повышение водостойкости является важным показателем для сорбентов, осуществляющих сорбцию с водной поверхностью. В связи с чем необходимо введение добавок, обеспечивающих снижение водорастворимости материала – отвердителей.

Согласно [3] в качестве активных компонентов – отвердителей жидкого стекла, могут применяться окиси цинка, алюминиевые пудры, карбонаты магния, доломит, охра глинистая. Ввиду широкого использования в строительной практике, доступности и относительной

дешевизны, биологической совместимости, в качестве отвердителя был выбран порошок оксида цинка по ГОСТ 12601-76 марки ЧДА. Для определения целесообразности использования материала в качестве сорбента необходимо выявление закономерностей измерения свойств в зависимости от содержания добавки.

В эксперименте в исходную смесь наряду с оксидом цинка была добавлена зола в количестве 3 мас. %. Незначительное количество золы обусловлено возможным снижением прочности образцов в связи с не смачиваемостью золы жидким стеклом. Эмпирически установлено, что добавление более 20 мас. % ZnO по данной методике приводит к снижению размера пор до размеров менее 0,1 мм, формированию практически монолитной формы, отличной от пеностекла и не пригодной для эффективной сорбции в реальных условиях. В связи с чем, на рис. 1–3 представлены зависимости изменения параметров пено-стекла при добавлении ZnO в пределах до 20 мас. %.

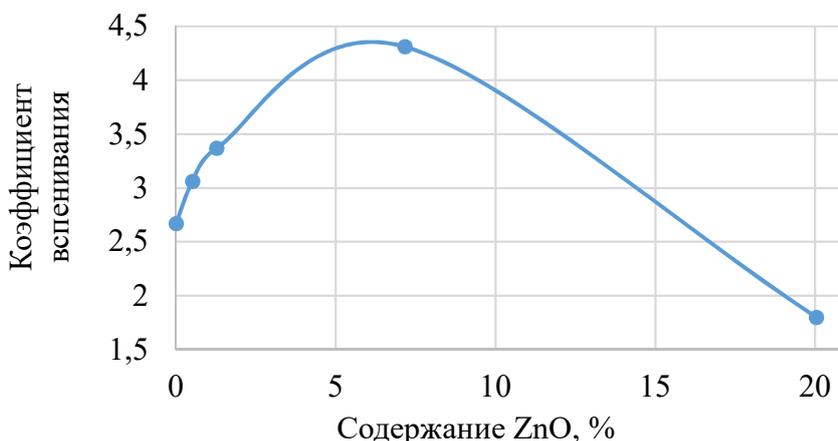


Рисунок 1 – Зависимость коэффициента вспенивания от содержания ZnO

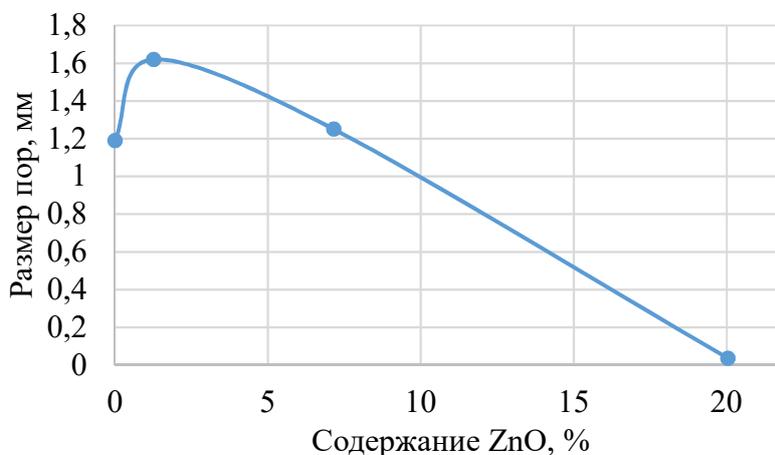


Рисунок 2 – Зависимость размера пор от содержания ZnO

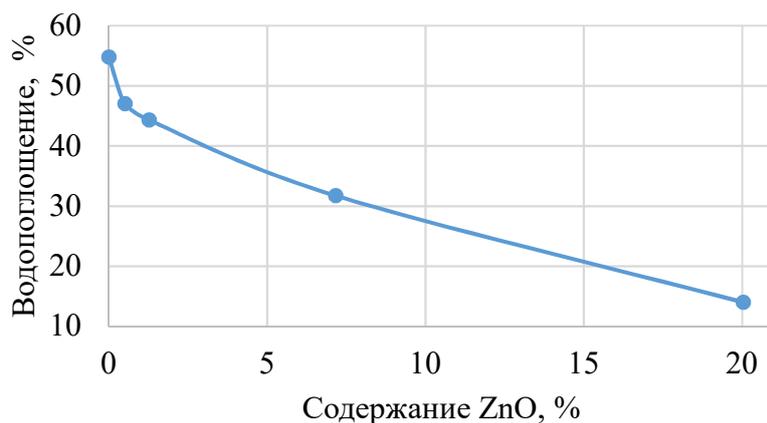


Рисунок 3 – Зависимость водопоглощения от содержания ZnO

Кроме того, для лучшего понимания процессов сорбции необходимо изучение микроструктуры образцов (таблица).

Фотографии микроструктуры образцов при увеличении в 800 раз

Содержание ZnO, %	0	0,5	1,25	7,15	20,0
Фото					

Кроме, того субъективно установлено снижение прочности при содержании ZnO в пределах 3–6% с последующим повышением при 9% и более. В результате анализа установленных зависимостей можно сделать вывод о наилучших показателях материала, при содержании оксида ZnO в диапазоне $10 \pm 2\%$. В результате эксперимента полностью инертный материал получить не удалось (установлено газообразование в среде 0,1 н. HCl, 0.5 н. H₂SO₄ при $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Необходимо дальнейшее изучение, разработка технологии и состава исходной смеси.

Литература

1. Получение пеностекляных материалов на основе золошлаковых отходов тепловых электростанций / О. В. Казьмина [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – №3. – С. 52–56.
2. Semenova, V. I. Synthesis and properties of silicon-carbide-modified porous glass composite / V. I. Semenova, V. A. Kutugin, O. V. Kaz'mina // Glass and Ceramics. – 2020. – №77. – С. 127–134.
3. Корнеев В. И. Растворимое и жидкое стекло / В. И. Корнеев, В. В. Данилов. – Санкт-Петербург: Строй-издат., СПб., 1996. – 216 с.

Г. Б. Талипова, магистрант
А. Ш. Ульмасбаев, магистрант
З. А. Акбарходжаев, А. А. Артыков
(ТХТИ, г. Ташкент)

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ВОДОПОДГОТОВКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ

Вряд ли стоит много говорить о важности проблемы качества питьевой воды. Однако, только по данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) ежегодно в мире из-за низкого качества воды умирает около 5 млн. человек. Инфекционная заболеваемость населения, связанная с водоснабжением, достигает 500 млн. случаев в год. Это даёт основание назвать проблему водоснабжения доброкачественной водой в достаточном количестве одной из главных проблем человечества.

Системный анализ водоподготовки основан на системном анализе процесса ультрафиолетового обеззараживания. Надо представить систему водоподготовки как объект, состоящий из двух компонентов, в первой компоненте находятся физические элементы объекта – его подсистемы очистки, а другая компонента, это процесс, протекающий в системе.

Очистка воды с применением ультрафиолета является эффективными удобным способом, поскольку обладает очень важным качеством – в процессе очистки не происходит изменение химических и физических характеристик воды даже при чрезвычайно высоких дозах излучения. Ультрафиолетовые (УФ) лучи – это часть электромагнитных волн, которые невозможно заметить человеческим глазом.

Следует заметить, что у ультрафиолета энергии намного больше, чем у видимого обычного фиолетового света. Ультрафиолетовое излучение находится в диапазоне от 100 до 400 нанометров следует заметить, что только некоторая часть ультрафиолетового излучения, которая находится в диапазоне от 205 до 315 нм, обладает обеззараживающим (бактерицидным) эффектом. Обеззараживающий эффект ультрафиолета, в первую очередь, базируется на фотохимических реакциях, которые под его воздействием происходят изменения в структуре молекул РНК и ДНК. Воздействие ультрафиолета во время ультрафиолетовой дезинфекции воды приводит к тому, что в структуре клеточных стенок микроорганизмов и мембран вызываются нарушения, которые способствуют

их гибели. При этом такие реакции приводят к необратимым повреждениям молекул вредных веществ.

Строение и принцип работы установки ультрафиолетового обеззараживания воды.

Промышленная установка ультрафиолетового обеззараживания (рис. 1) состоит из стальной камеры с вмонтированными лампами ультрафиолетового излучения внутри, помещенных в защитные чехлы из прочного кварца.

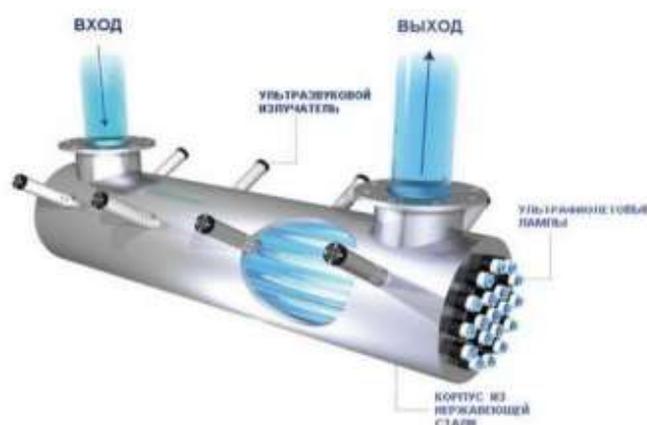


Рисунок 1 – Вид ультрафиолетовой установки

Они спроектированы таким образом, чтобы исключить прикосновение к воде. Водный поток, пропускаемый по трубе, омывает со всех сторон кварцевую трубку, в которой расположена ультрафиолетовая лампа, которая непрерывно облучает ультрафиолетом, что дает возможность устранить пребывающих в воде бактерии. Некоторые модели ультрафиолетовых установок оборудованы ультразвуковым излучателем. Принцип работы установки основан на особенности ультрафиолета, в зависимости от длины волны, разрушать вредоносные клетки вирусов и болезнетворных бактерий. Оптимальная длина волны, которая уничтожает практически все вредные микроорганизмы – 260 нм.

Системный анализ водоподготовки с применением ультрафиолетового обеззараживания.

На основе системного многоступенчатого анализа определена последовательность и взаимосвязь объектов очистки и обеззараживания воды при участии ультрафиолетовой установки излучения на примере водоочистительного комплекса (рис. 2).

1. Сетчатый фильтр – устанавливается на входных отверстиях трубопроводов, так как выполняет функцию первичной фильтрации воды от наиболее крупных загрязняющих частиц. Фильтрационные системы сетчатой конструкции служат главным барьером в процессе

прохода жидкости из основных источников забора в водопровод и фильтруется от ила, песка, камней и органических элементов, попадая в систему уже без наличия крупных элементов грязи и повышает эффективность работы ультрафиолетовой установки.

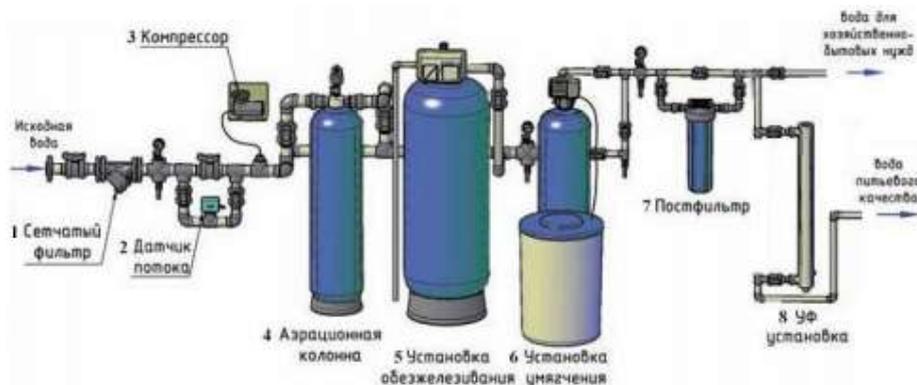


Рисунок 2 – Структурная схема водоочистительного комплекса

2. Датчики потока жидкости – предназначены для индикации потока жидкого вещества, определения скорости и измерения уровня расхода.

3. Компрессор – устройство для повышения давления (сжатия) и перемещения газообразных веществ в аэрационную колонну.

4. Аэрационная колонна – принцип работы основан на том, что при взаимодействии растворенного в воде кислорода происходят процессы окисления железа, марганца и сероводорода, а в итоге – выпадение их в осадок. Их присутствие в воде нежелательно из-за их опасности и вреда для человеческого организма, а также для корректной и долговечной эксплуатации оборудования.

5. Установка обезжелезивания воды – представляет собой напорный фильтр очистки воды от железа с зернистым фильтрующим материалом для удаления двухвалентного железа. Она активно применяется для очистки воды от присутствующего железа в системах коммунального и производственного водоснабжения.

6. Установка умягчения воды – умягчение воды на установках осуществляется методом натрий-катионирования при фильтровании исходной воды через слой ионообменной смолы. В установках используются сильнокислотные катионообменные смолы, которая при контакте с водой обеспечивает замещение ионов магния и кальция на ионы натрия и водорода. В результате вода смягчается, становится безопасной для использования в питьевых и хозяйственных целях.

7. Постфильтр с угольным фильтром – применяется для предфильтрационной очистки воды в системах очистки воды, перед тем как вода

попадет в ультрафиолетовую установку. Необходим для устранения постороннего привкуса и запаха, которые также могут появиться при длительном хранении воды в накопительном баке.

8. Ультрафиолетовая установка обеззараживания воды – использует ультрафиолетовое излучение для воздействия на воду и устранения патогенных организмов.

На весь процесс очистки воды оказывает важное влияние параметров, которые условно можно разбить на входные, выходные.



Входные параметры: расход воды, консистенция примесей в воде, температура, давление.

Выходные параметры: расход воды, консистенция примесей в воде, температура, давление.

Расход воды – $G_{\text{вода}}$

Для правильной работы ультрафиолетовой лампы необходимо определить характер потока воды. Знать его минимальный и максимальный уровень расхода. Ведь под изменения потока воды адаптируется работа ультрафиолетового фильтра. Это служит для эффективной работы всей очистительной системы.

Консистенция воды – $G_{\text{кон}}$

В воде содержатся различные элементы и живые организмы, от тяжелых металлов и солей, до болезнетворных бактерий и вирусов.

Уровень температуры воды – $T_{\text{воды}}$

Существуют два разных вида ламп, которые отвечают колебаниям температуры по-разному. Они реагируют на изменения тепла извне своей внутренней температурой. На работу ультрафиолетовых ламп среднего давления не оказывает влияние температура до 85 °С, а 16–20 °С отлично подходит для ламп с низким давлением.

При снижении или увеличении тепла необходимо контролировать поток воды. Определяя входные и выходные параметры всей системы, можно проанализировать подсистемы станции очистки воды и процесс, улучшить ее работу и создать условия для лучшей работы всей станции и её подсистем.

Эффективность ультрафиолетового обеззараживания. Здесь, мы рассмотрим эффективность ультрафиолетового обеззараживания, в частности ультрафиолетовой лампы с рабочей длиной волны в 260 нм, так как именно это значение является самым оптимальным для обеззараживания воды и её воздействие на микробов. Эффективность обеззараживания ультрафиолетовым излучением отражается в уничтожении различных бактерий, вирусов, пропорциональна мощности излучения и продолжительности воздействия на обрабатываемую воду и не зависит от её рН.

При использовании ультрафиолетовой установки и выборе их режима работы обязательно должно учитываться наличие взвесей, так как они заслоняют собой целевые загрязнения и поглощают собой часть излучения, для этого нужно применять предочистку воды фильтром. К тому же от этого зависит не только эффективность обеззараживания, но и экономические показатели процесса: чем выше прозрачность воды для УФ-лучей, тем меньше надо затратить энергии на обеспечение одной и той же дозы для эффективного УФ-обеззараживания.

На рисунках 3 и 4, приведены результаты имитационного моделирования мощности УФ-лампы на численности бактерий, содержащихся в потоке ультрафиолетовой установки.

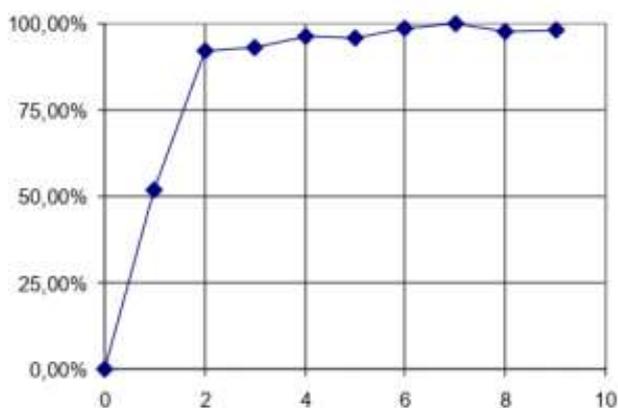


Рисунок 3 – ИзлучениеУФ-лампы

За основу мощности УФ-лампы возьмем оптимальное значение в 260 нм для обеззараживания воды и применим её как пиковое рабочее значение в 100% (рис. 3).

При моделировании и симуляции процессов обеззараживания воды, как мы видим, при излучении УФ-лампы в значении 260 нм и времени работы УФ-излучения, численность бактерий (рис. 4) идет на спад к нормам питьевого качества для использования в пищевых производствах, где крайне необходимо соблюдать санитарные нормы.

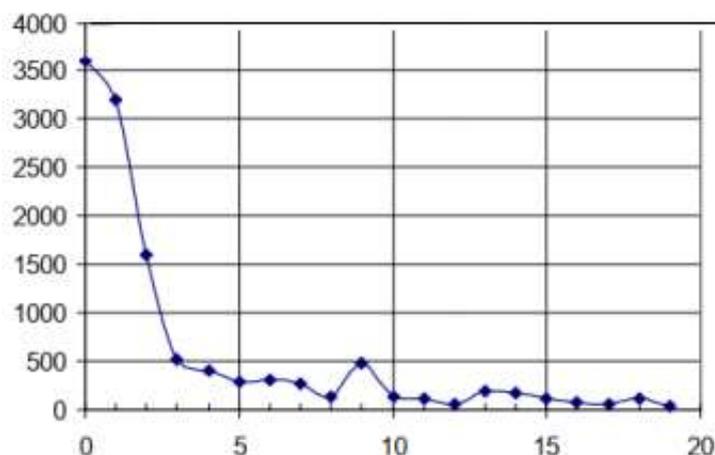


Рисунок 4 – Численность бактерий в потоке

Применив системный анализ, установили высокой эффективностью обеззараживания воды с помощью ультрафиолетовой установки. Комплекс по водоочистке подвергнут к процедурам системного структурирования. В результате комплекса водоочистки разделены элементы и вкратце описана их роль в системе очистки воды и их взаимодействие с ультрафиолетовой установкой обеззараживания воды.

Полученные результаты формируют основу для рационального выбора использования ультрафиолетовой установки в очистных комплексах водоочистки и затронут общий интерес к качеству используемой воды в производстве, где необходима вода питьевого качества с минимальным содержанием в ней бактерий, солей и тяжелых металлов.

Литература

1. Современные направления развития источников УФ-излучения бактерицидного диапазона / А. С. Бугаев [и др.] / Вестник Московского государственного областного университета. Серия. Физика. Математика. – 2017. – № 4. – С. 24–38.

2. Технология УФ обеззараживания / Лит. Ультрафиолетовые технологии // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.lit-uv.com/ru/technology>. – Дата доступа. 11.10.2020.

Д. И. Алимджанова, доц., канд. хим. наук
 Ш. М. Шамуратова, доц., канд. техн. наук
 (ТХТИ, г.Ташкент)

САНИТАРНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ФАЯНС ИЗ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ УЗБЕКИСТАНА

Независимое экономическое развитие Республики Узбекистан по законам рынка открыло большие возможности по изысканию, разведке и изучению новых и уже известных видов местного керамического сырья. Освоение и рациональное использование их в народном хозяйстве позволит не только производить импортозамещающую и конкурентоспособную продукцию, но и укрепить экономическую базу страны и по многим видам продукции выйти на мировой рынок.

С целью получения санитарно-технических изделий на фаянсовой основе нами были разработаны составы опытных масс с использованием следующих местных сырьевых материалов: ангреноского первичного каолина марки АКФ-78; ангреноской черной каолиновой глины; ангреноского каолина марки АКТ-10; лейкократового гранита проявления Каттасай II. Предварительно были изучены химико-минералогический состав и поведение при обжиге каждого компонента путем сравнения их со свойствами широко известных представителей керамического сырья. Химический состав сырьевых материалов приводится в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав сырьевых материалов

Наименование сырья	Химический состав, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	R ₂ O	RO	П.п.п.	Сумма
Каолин марки АКС-78	46,80	36,90	0,51	0,36	0,40	0,49	13,9	99,36
Каолин марки АКТ-10	77,60	13,70	1,00	0,31	0,56	0,53	5,90	99,62
Каолиновая черная глина	41,51	23,25	0,60	0,25	1,41	0,73	32,25	100
Лейкократовый гранит проявления Каттасай II	76,80	11,8	0,62	0,02	7,67	1,36	1,42	99,69

Сравнение химического состава каолина марки АКФ-78 с химическим составом просяновского каолина показывает, что они весьма близки друг другу по содержанию основных компонентов, однако содержание хромогенных оксидов в каолине марки АКФ-78 чуть выше, он также

содержит несколько меньшее количество MgO и CaO. Содержание частиц менее 1 мкм в каолине марки АКФ-78 существенно выше (54,70%), но огнеупорность несколько ниже (1730 °С). Согласно результатам рентгенографического, термического и электронно-микроскопического анализов каолин марки АКФ-78 является мономинеральным сырьем, где главной и единственной глинистой субстанцией является минерал каолинит со средней степенью окристаллизованности, а кварц является примесью.

На электронно-микроскопических фотографиях каолина видны хорошо различимые шестиугольные чешуйки в виде псевдогексагональных пластинок, наряду с крупными имеются мелкочешуйчатые частицы с размерами от 1 до 2 мкм. Спекание каолина до 2% водопоглощения происходит при 1450 °С, кристаллическими продуктами изменений при этом являются муллит и кристобалит. Муллитовая фаза на электронно-микроскопических снимках проявляется в виде изометричных и короткопризматичных частиц размером до 10 мкм, а кристобалит в виде крупных единичных кристаллов размером 25–30 мкм [1]. Сравнительно высокая пластичность (9–10 по методу Васильева), тонкая дисперсность, высокая степень белизны (80) и более тугоплавкий состав делают эту марку более предпочтительным сырьем для получения санитарно-технического фаянса.

Химический состав ангреной черной глины выгодно отличается от химического состава веселовской глины значительно меньшим содержанием TiO₂, а по содержанию красящих оксидов они близки друг другу. Содержание фракции менее 2 мкм у глины доходит до 60%, число пластичности по методу Васильева достигает 16. Огнеупорность на 50°С ниже, чем у веселовской глины.

Спекание глины до 2% водопоглощения происходит при относительно высокой температуре (1300°С), видимо за счет пониженного содержания плавней и присутствия угля в её составе, что является главным и единственным её недостатком. Основным минеральным составляющим черной глины является каолинит, кварц присутствует в виде примеси. При насыщении глины глицерином выявляются следы монтмориллонита и хлорита с появлением небольших рефлексов в районе 1,76 нм и 1,53 нм.

На электронно-микроскопических фотографиях видны частицы с нечетко выраженной формой шестиугольных чешуек, преимущественно изометричной формы, грани чешуек не очень правильные, а иногда их гексагональные очертания смутны. При нагревании глины уже наблюдаются явные признаки спекания при 1300 °С, где водопоглощение снижается до 1,1%, а при 1350 °С происходит максимальное уплотнение черепка с кажущейся плотностью равной 2400 кг/м³. На рентгенограмме

при 1350 °С присутствуют только рефлексы муллита, линии кварца исчезают, а при 1400 °С интенсивность рефлексов муллита заметно растет, и они становятся четкими. На растр-электронно-микроскопических снимках отчетливо видны единичные короткопризматичные кристаллы, в некоторых из них имеются округлые отверстия размером до 1 мкм, некоторые из частиц являются короткостолбчатыми.

Проявление лейкократовых гранитов Каттасай II является новым изученным нами представителем полевошпатового сырья для керамической промышленности. В составе породы сумма оксидов железа достигает до 0,7%, в большинстве случаев содержание FeO превышает над содержанием Fe₂O₃, иногда значительно. Калиевый модуль заметно выше 1, что является благоприятным фактором при обжиге.

Химический состав лейкократового гранита очень близок к стандартному микроклин-плагиоклазовому пегматиту Мурманской области России.

На дифрактограмме лейкократового гранита Каттасай II обнаружены рефлексы β-кварца, микроклина, олигоклаза и анортклаза.

ИК-спектры поглощения лейкократового гранита показали, что в области длины волн 700–800 см⁻¹ отмечаются две диффузионные полосы, принадлежащие низкотемпературной форме микроклина. Наличие дублета при 1020 и 1050 см⁻¹ также подтверждает присутствие микроклина. Интенсивная полоса в области длин волн 1000–1100 см⁻¹ и дублет с максимумами при 720–770 см⁻¹ и полоса поглощения при 540 см⁻¹ указывают на присутствие α-кварца. При 1200 °С процесс плавления полевых шпатов на дифрактограмме сопровождается появлением новой кристаллической фазы в виде β-кристобалита.

При нагревании при 1350 °С порода лейкократового гранита превращается в глухое молочно-белое опокovidное стекло, переполненное пузырьками размером до 1 мм, в некоторых местах оно содержит темные и синеватые точечные загрязнения. При этой температуре на рентгенограмме сохраняются слабые рефлексы β-кварца. Таким образом, лейкократовый гранит проявления Каттасай - II при нагревании ведет себя так же, как и традиционное полевошпатовое сырье.

По химическому составу каолин марки АКТ-10, кварцсодержащий отход от обогащения первичного ангреноского каолина в СП «Каолин», заметно отличается от известных кварцсодержащих отходов каолиновых комбинатов и не может быть рассмотрен в качестве прямого заменителя кварцевых песков в керамических массах. Значительное содержание каолина делает необходимым использовать его в качестве комплексного каолин-кварцевого сырья в составе керамических масс. На дифрактограмме каолина АКТ-10 наглядно вырисовываются рефлексы β-кварца и каолинита, степень окристаллизованности каолинита низкая.

На электронно-микроскопических снимках видны чешуйки с плохо выраженной шестиугольной формы, грани которых являются неправильными, их гексагональные очертания приближенные. При 1350 °С появляются рефлексы β-кristобалита с большой интенсивностью и линии, свойственные муллиту. Характер полос поглощения на ИК-спектрах при 1350 °С также свидетельствует о разрушении структуры каолинита и образовании муллита и модификаций кварца.

Более строгие требования к литейным массам при отливке санитарного фаянса требует серьезного подхода к выбору сырьевых компонентов особенно глинистых, учитывая их структурно-реологические и технологические свойства и показатели [2].

Использование каолина марки АКФ-78 в качестве основного глинистого компонента связано с тем, что по содержанию Al_2O_3 именно эта марка каолина полностью соответствует требованиям к каолину для получения санитарно-технического фаянса. Ангренская черная глина, обладающая высокой пластичностью, будет обеспечивать литейной массе необходимую текучесть при формовке.

Использование лейкократового гранита вместо полевого шпата оправдано его химическим и минералогическим составами и характером поведения при обжиге. Каолин марки АКТ-10, являясь комплексным каолинит-, кварцсодержащим сырьем будет вводиться в состав массы в качестве кварцевого компонента с учетом содержания каолина, имеющегося в его составе.

Для придания опытным массам необходимые литейные свойства и для регулирования их текучести и загустеваемости в их состав в качестве электролита вводили 0,3% растворимого стекла (сверх 100% в расчете на сухие материалы). При определении количества добавляемого в шликер электролита строго учитывалось количество электролита, введенного в каолины марки АКФ-78 и АКТ-10 при их обогащении.

В таблице 2 приведены свойства литейных шликеров и обожженных опытных масс при 1250°С, изготовленных на основе опытных масс. В таблице 3 дана сравнительная характеристика оптимальной массы М-3 со свойствами производственной массы М-Э (ООО «Кошин»).

Таблица 2 – Свойства литейных шликеров и обожженных опытных масс при 1250 °С

Свойства	Индексы масс, %				
	М-1	М-2	М-3	М-4	М-5
Тонина помола по остатку на сите 10000 отв/см ²	11,2	10,7	10,3	9,0	11,0
Влажность, %	28	28	27	29	30

Свойства	Индексы масс, %				
	М-1	М-2	М-3	М-4	М-5
Текучесть, с:					
первая	15	15	12	13	13
вторая	27	27	22	25	28
Коэффициент загустеваемости	2,5	2,6	2,2	2,2	2,2
Воздушная усадка, %	3,9	3,8	4,1	4,8	5,1
Общая усадка, %	7,2	6,8	7,3	7,5	7,7
Водопоглощение, %	11,5	11,3	10,5	10,3	9,8
Кажущаяся плотность, кг/м ³	1900	1890	1990	1950	1960
Механическая прочность, МПа:					
при изгибе	33	35	44	42	39
при сжатии	120	117	132	130	128

Таблица 3 – Сравнительная характеристика образцов из исследуемых масс

Свойства	Опытные образцы		
	М-Э	М-3 (оптимальная)	Требования технических условий
Температура обжига, °С	1230	1250	
Водопоглощение, %	11	10,5	10–12
Кажущаяся плотность, кг/м ³	1940	1990	1920–1960
Предел прочности, МПа:			
при сжатии	98	132	100
при изгибе	32	44	15–30

Анализируя полученные результаты, можно сделать заключение о том, что наиболее высокими технологическими показателями обладает масса М-3, она наиболее прочная и плотная. По значению водопоглощения она соответствует требуемым нормам. Исходя из этого, данную массу можно выбрать как оптимальную.

Свойства оптимальной массы по всем технологическим параметрам отвечают требованиям технических условий и заметно выше показателей производственной массы.

Исследование фазового состава обожженной оптимальной массы показало, что на дифрактограмме при 1250 °С помимо рефлексов кварца, анортита и муллита с достаточно высокой интенсивностью выявляются рефлексы, свойственные кристобалиту.

Дифракционные максимумы муллита более отчетливы. Следовательно, фазовый состав фаянсового материала, полученного на основе оптимальной массы отличается от фазового состава производственной

фаянсовой массы наличием ещё одной дополнительной фазы, то есть кристобалита.

Формированию кристобалита способствует как химико-минералогический состав опытной массы, так и условия, и температура её обжига. Образование муллита и кристобалита оказывает положительное влияние на механические показатели масс и способствует упрочнению и уплотнению фаянсового черепка.

Разработанный оптимальный состав массы для получения санитарно-технических изделий опробован в производственных условиях ООО «Кошин».

Литература

1. О составе и свойствах Ангренского первичного обогащенного каолина марки АКФ-78 / Д. И. Алимджанова [и др.] // Композиционные материалы. Узбекский научно-технический и производственный журнал. – 2007. – №1. – С.12– 15.

2. Химическая технология керамики / Под ред. И. А. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с.

Ж. З. Шерматов, канд. техн. наук
М. С. Пайзуллаханов, д-р техн. наук
О. Т. Ражаматов, мл. науч. сотр.

Ш. З. Шерматов, техник
(Институт Материаловедения НПО «Физика-Солнце»
АН РУз, Узбекистан)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГОРНЫХ ПОРОД УЗБЕКИСТАНА ДЛЯ ВЫПУСКА ИЗДЕЛИЙ СИЛИКАТНОЙ ОТРАСЛИ

В последнее время Президентом Республики Узбекистана Ш. М. Мирзиёевым и правительством Республики уделяется большое внимание развитию промышленного потенциала страны, а также малому бизнесу и предпринимательству.

При выполнении поставленной задачи перед учёнными и предпринимателями первым вопросом стоит изыскание местных сырьевых материалов, пригодных для выпуска силикатных изделий, комплексное изучение их, а также рекомендации производственным предприятиям. Вопрос организации малого бизнеса и предпринимательства в производстве силикатных композиционных материалов стоит особенно остро в связи с дальнейшим развитием машиностроительной, химической, горнообогатительной и металлургической отраслей промышленности.

В этом плане особый интерес и актуальность представляют изыскания природных сырьевых ресурсов для производства фарфора, износостойкой и термостойкой керамики и других изделий стекольной и керамической промышленности.

В Республике имеется более 40 месторождений кварцево-силикатного сырья (из них более 30-ти изучены всесторонне и готовы к освоению), пригодного для производства огнеупорных и кислотоупорных изделий типа шамота и динаса. Их освоение и использование требуют срочных дополнительных изысканий, в том числе сооружения путей к ним и обогащения, что сопряжено с большими финансовыми затратами.

Таковыми недефицитными, широко распространенными и недостаточно изученными сырьевыми материалами в Узбекистане являются горные породы – базальты и диабазы, расположенные в Каракалпакской Республике, Бухарской, Наваийской, Джизакской и других областях Узбекистана, Паркентская глина, фарфоровый камень Байнаксайского месторождения и алюминийсодержащие отходы полиэтиленового производства Шуртанского газохимического комплекса (Кашкадаринская область).

Важным направлением, повышающим физико-химические свойства синтезируемых изделий, является применение принципов изо- и гетеревалентного изоморфизма атомов и перевод составов разрабатываемых масс из двух-, трех- и четырехфазового состояния в монофазовый. Этим создаются условия для синтеза изделий монофазового состава, позволяющих заранее прогнозировать и регулировать их основные эксплуатационные характеристики.

Горные породы основного состава, содержащие SiO_2 48–52 %, Al_2O_3 12–15 % изучены в качестве сырья каменного литья. Так, габбро-диабазы (средний химический состав пород: 47,75–47,94 SiO_2 , 2,15–2,52 TiO_2 , 11,90–12,93 Al_2O_3 , 6,66–10,52 Fe_2O_3 , 6,56–9,27 FeO , 6,07–6,42 MgO , 8,34–8,41 CaO и 2,50–2,70 ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) рекомендованы для получения силикатного кирпича, керамических плит, огнеупорных изделий, стекломатериалов.

При получении перечисленных изделий большую роль играет соотношение катионов-модификаторов ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) и ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$). Так, при отношении сумм катионов железа к сумме щелочноземельных катионов более 40% составы являются оптимальными для получения кислотоупорного порошка (кислотостойкость более 90%), а также для производства мелко- и среднегабаритного каменного литья.

Среди нетрадиционных заменителей компонентов массы, так называемые «фарфоровые камни» следует отнести в отдельную группу, поскольку по химической природе они не могут быть отнесены не к пластичным и не к отошающим материалам [1].

Известно использование фарфорового камня в производстве фарфора в Китае и Японии. Широко известны месторождения Гусевских фарфоровых камней, используемых в производстве фарфора. Изучены Джаны-Джольские фарфоровые камни кварц-серицитового состава, с целью получения керамических материалов различного назначения.

Открытые месторождения фарфоровых камней Байнаксай, расположенные в Кашкадаринской области являются важным сырьем для силикатной промышленности. В месторождении Байнаксай имеются пять разновидностей фарфорового камня, которые отличаются по химическому и минералогическому составу, в основном по содержанию щелочных и красящих металлов.

Две разновидности – кварц-серицитовые и кварц-пиррофил-литовые породы, по химическому и минералогическому составу близки к массе хозяйственного фарфора [2]. С развитием всех отраслей народного хозяйства ежегодный объем потребления огнеупоро-кислотоупоров возрос, что привело к увеличению количества завозимых за валюту материалов.

Следовательно, возросли также затраты на доставку их. Обеспеченность промышленности огнеупоро-кислотоупорами значительно уступает потребностям. Ряд ведущих предприятий Республики (Навоинский и Алмалыкский горно-металлургические комбинаты, Узбекский металлургический комбинат, Узбекский комбинат тугоплавких и жаропрочных металлов, производственное объединение «Оникс», Куvasайское стекольное предприятие «Кварц», Ташкентские совместные предприятия «Фармгласс» и «Асл ойна», цементные предприятия в г.г. Ахангаран, Бекабад, Куvasай и Навои, Чирчикский «Электрохимпром» и др.) ежегодно испытывают острый дефицит в высококачественных огнеупоро-кислотоупорных материалах.

Одним из путей, способным обеспечить решение этой проблемы является утилизация шамотных отходов с целью частичной или полной замены ими составляющих керамической массы. В этом плане особенно актуально использование твердых отходов производств, в том числе отходов Узбекского комбината тугоплавких и жаропрочных металлов, алюминийсодержащих отходов Шуртанского газохимического комплекса и др. [3].

Использование твердых отходов промышленности в качестве отошителей и плавней керамических масс оказывает положительное влияние на состояние окружающей среды и себестоимость выпускаемой продукции.

Литература

1. Исмаатов, А. А. Фазовый состав и свойства хозяйственного фарфора с использованием фарфоровых камней Байнаксай / А. А. Исмаатов, Д. И. Алимджанова, М. М. Ганиева // Узб. хим. журн. – 1998. – №6. – С. 6–9.

2. Алимжанова, Д. И. Байнаксайский фарфоровый камень-новый вид тонкокерамического сырья Узбекистане / Д. И. Алимжанова, А. А. Исмаатов, М. М. Ганиева // Труды международной научно-практической конф. – 2003. – С.111–119.

3. Шерматов, Ж. З. Синтез высокопрочной керамики на основе техногенного отхода, содержащего оксид алюминия / Ж. З. Шерматов, М. Х. Арипова, М. С. Пайзуллаханов // Химия и химическая технология – 2020. – №3. – С. 8–11.

Д. С. Кадырова, канд. техн. наук
Ш. М. Абдусаттаров, канд. техн. наук
(ТХТИ, г.Ташкент),
Н. А. Максудова, ст. препод.
(ТГТУ, г.Ташкент).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

Керамические краски представляют собой окрашенные минеральные вещества, стойкие не только к световым, атмосферным и химическим воздействиям, но и к высоким температурам (1000 °С и выше). Основой производства керамических красок служат синтетические жаростойкие пигменты в виде окрашенных оксидов металлов и их сочетаний на основе различных кристаллических структур. Керамические пигменты классифицируются на основе их структуры, цвета и основного носителя цвета-хромофора [1–3]. Для декорирования облицовочных строительных материалов используются керамические краски, которые состоят из керамических пигментов и флюсов. В качестве флюсов используются легкоплавкие стёкла.

Цветом называется характеристика зрительного восприятия, позволяющая наблюдателю распознавать качественные различия излучений, обусловленные различием спектрального состава света. Визуальное определение цвета окрашенных изделий считается субъективным из-за несовершенства глазного аппарата и воздействия побочных переменных факторов, например, освещения, фона и т.д. Объективный метод определения цвета основан на использовании специальных приборов (спектрофотометров, колориметров), которые позволяют получить данные не только о цвете изделия, но и выявить его зависимость от различных факторов. Цвет керамических пигментов определяется следующими параметрами: цветовым тоном, яркостью или светлотой, насыщенностью цвета [4]. Керамические краски должны отвечать следующим основным требованиям:

- быть устойчивыми к воздействию высоких температур в процессе обжига и к растворяющему действию флюсов и глазурей;
- обладать высокой стойкостью к воздействию света и агрессивной среды; легко наноситься на керамические изделия, не проявлять токсичных свойств в процессе эксплуатации;

- иметь близкий коэффициент термического расширения с черепком и глазурью, не давать брака изделий в виде трещин и сборок;
- иметь яркую, насыщенную окраску различных цветовых тонов.

Главное отличительное свойство пигментов – способность интенсивно поглощать и преобразовывать энергию электромагнитных излучений (световую энергию) в определенной части спектра. Пигменты преобразуют поглощенную световую энергию в тепловую и в виде теплоты передают в окружающую среду. В результате в спектре отраженного света появляются пробелы, обуславливающие при воздействии отраженных лучей на зрительный аппарат человека ощущение цвета. Окраска пигментов обычно создается благодаря оксидам переходных и редкоземельных элементов и обусловлена поглощением света либо за счет d-d-переходов электронов, либо за счет переноса заряда. Для соединений переходных элементов характерны d-d-переходы, окраска которых весьма разнообразна по оттенкам и степени интенсивности. Однако среди сине-зеленых цветов, возникающих за счет поглощения света в длинноволновой части видимого спектра, преобладают бледные тона, что связано с малой интенсивностью d-d-переходов. В соединениях переходных элементов насыщенную окраску имеют только те из них, которые окрашены в красно-желтые цвета. Это связано с тем, что полосы переноса заряда, характерные для ультрафиолетовой области, распространяются лишь на часть видимого спектра [4]. В настоящее время разработано большое количество разнообразных керамических пигментов на основе переходных и редкоземельных металлов, содержащих в своём составе ионы Ca, Mg, Sr, Si, Ti и др. на основе алюминатов и силикатов типа шпинелей, виллемитов, гранатов, твердых растворов типа корундов, силлиманитов или прочных соединений фосфатов, молибдатов, вольфраматов и ванадатов.

Целью данной работы является спектрофотометрическое определение цвета керамических пигментов для разработки технологии производства высококачественных керамических красок широкой цветовой палитры для декорирования строительной керамики, фарфоровых и фаянсовых изделий.

Алюмосиликат кальция – анортит широко применяется в различных областях техники благодаря своим высоким физико-техническим свойствам, таким как химическая устойчивость, термостойкость, высокие показатели светопреломления. В связи с этим, пользуясь принципами гетеровалентного изоморфного замещения атомов в кристаллах были спроектированы составы керамических пигментов на основе

производных анортита, содержащих в качестве хромофоров переходные элементы, имеющие общую формулу

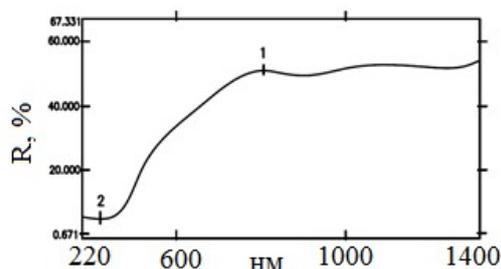
$\text{Ca}_{1-x}\text{Me}_x\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$, где была проведена замена ионов кальция и кремния на алюминий и переходный элемент, Me – Co, Fe.

Для синтеза составов были использованы как химикаты CaCO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , Co_2O_3 , Fe_2O_3 , марки «хч», так и природное сырьё: самаркандский мел, Навойский кварцевый песок. Оксид алюминия вводился с отходом Шуртанского газохимического комплекса [5].

В качестве минерализатора была использована борная кислота в количестве 2% сверх 100. Синтез пигментов осуществляется путём реакции в твердой фазе в электрической печи при температуре $750\text{--}950\text{ }^\circ\text{C} \pm 25\text{ }^\circ\text{C}$ в зависимости от состава, с изотермической выдержкой при максимальной температуре 2 часа. Обожженные материалы измельчали в шаровых мельницах до остатка на сите 0056 1–2%. Полученные пигменты наносили на ангобированные облицовочные плитки после уфельного обжига Ташкентского комбината строительных материалов в количестве 5–10% по сухой массе. Плитки после политого обжига имели сине-фиолетовую (Co), коричневую (Fe) окраску. Цветовые характеристики были сняты на спектрофотометре UV-2600 с программным обеспечением «UV Probe». Измерение длин волн в интервале 220–1400 нм, интервал быстрой выборки – 1,0, режим сканирования – одиночный. Режим измерения: коэффициент отражения при ширине щели – 5,0. время накопления: 0,1 с. Результаты измерений в виде кривых, а также длины волн, яркости и волновых чисел приведены в таблицах 1–2. Разнообразие окраски соединений железа зависит не только от различных типов оптического поглощения комплексов, но также от d-d -переходов и $0^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ – переносов заряда. Красный, коричневый и бурый цвета в основном определяются интенсивной полосой переноса заряда. Такая же окраска характерна для Fe^{3+} с тетраэдрической координацией, хотя в этом случае она будет обусловлена d-d-переходом. [1]. В данном случае длины волн поглощения образцов соответствовали 758–283 нм. Цвет – коричневый.

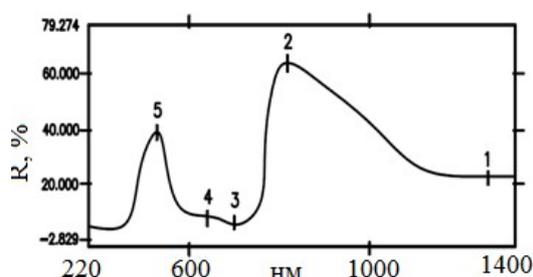
Степень окисления кобальта 2+ соответствует тетраэдрической координации. Для Co^{2+} характерно координационное число, равное четырём. Соединения, в которых ион кобальта связан с 4 лигандами, образцы окрашены в сине-фиолетовый цвет. Длина волны поглощённого цвета равна 1328, 776, 625, 551, и 408 нм. При этом яркость изменяется в пределах от 5 до 64%. (таблица 2). В результате проделанной работы получены керамические пигменты на основе алюмосиликата кальция–анортита, синтезированные методом реакции в твердой фазе. В качестве хромофоров использованы ионы Fe, Co.

Таблица 1 – Цветовые характеристики керамических пигментов на основе ионов железа



№	Длина волны, λ	Волновое число, γ см^{-1}	Яркость R, %
1	758.00	25974	51.428
2	283.00	35335	4.398

Таблица 2 – Цветовые характеристики керамических пигментов на основе ионов кобальта



№	Длина волны, λ , нм	Волновое число, γ см^{-1}	Яркость R, %
1	1328.00	7530	23.487
2	776.0	12886	64.484
3	625.0	16000	5.987
4	551.0	18148	8.549
5	408.0	24509	38.388

Полученные пигменты были добавлены в бесцветную глазурь облицовочных плиток Ташкентского комбината строительных материалов, обожжены в производственных условиях при максимальной температуре 1080°C. Полученные цветные плитки имели сине-фиолетовую (Co), коричневую (Fe) окраску. Пигменты имели хорошую совместимость с заводской глазурью и не вызывали брака изделий.

Литература

1. Масленникова, Г. Н. Керамические пигменты / Г. Н. Масленникова, И. В. Пищ. – М.: РИФ Стройматериалы, 2009. – 221 с.
2. Синтез пигментов на основе кальциево-силикатной системы / И. В. Пищ [и др.] // Стекло и керамика. – 2010. – №12. – С. 14–16.
3. Ковальченко, Н. М. Декоративные глазури для фасадной керамики с использованием отходов / Н. М. Ковальченко, З. И. Павленко // Стекло и керамика. – 2006. – №1. – С.125–126.
4. Самченко, С. И. Технология пигментов и красителей / С. И. Самченко, О. И. Земскова, И. В. Козлова. – М.: НИУ МГСУ, 2015. – 151с.
5. Кадилова, Д. С. Керамические красители на основе отходов производства и минерального сырья Узбекистана / Д. С. Кадилова, Ф. Гиясова // Химия и химическая технология. – 2015. – №4. – С.20–21.

Ж. З. Шерматов, канд.техн.наук

Ш. З. Шерматов, техник

(Институт Материаловедения НПО «Физика-Солнце»
АН РУз, Узбекистан)

ЛЁСС ПАРКЕНТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

Основная цель наших исследований – выяснение условий накопления (генезиса) и закономерностей распространения различных генетических типов лёссовых пород, изучение физико-механических свойств и вещественного состава, определение зональности лёссовых пород Паркентской области и пригодности для керамической промышленности. Для этого проводился комплекс исследований, в который входили геоморфологические, геологические, почвенные, петрографические, гранулометрические, минералогические, физико-механические, физико-химические.

Климатические условия оказывают непосредственное влияние на развитие физико-геологических явлений и инженерно-геологических процессов, в одном случае усиливая их, в другом замедляя. Климат и географическое положение в значительной мере определяют характер изменения мощности лёссовых пород, их состава и свойств. Поэтому изучение образования и накопления мелкоземистых лёссовых пород с учётом климатической обстановки и географического положения является наиболее правильным.

Для определения вещественного состава и физико-механических свойств различных генетических типов лёссовых пород в области их развития были заложены шурфы.

В шурфах через каждые 0,25 м определяли естественную влажность, а через 0,50 м – объёмную массу, а также изучали изменение с глубиной литологического состава и пористости породы. Устанавливались: мощность, характер залегания отложения, структура (форма и размер зёрен), характер расположения, размер отдельных включений обломочных пород, их ориентация, типы пор и их количество на 1 см² площади, присутствие органических остатков, текстура (наличие трещин, размер, направление их генетических типов), содержание, типы, состав и форма, размеры конкреций и т. д. Одновременно через каждый метр для лабораторного исследования брали монолиты размером 20х20х20 см и образцы к ним. Монолиты сразу же парафинировали, а также отмечали их положение в пространстве (верх и низ). Это помогло

изучению просадочности и коэффициента фильтрации лёссовых пород в горизонтальном и вертикальном направлениях. В лабораторных условиях определяли:

- 1) объёмную массу естественно влажного и сухого грунта;
- 2) естественную влажность;
- 3) коэффициент насыщения;
- 4) удельный вес;
- 5) пористость и коэффициент пористости;
- 6) гранулометрический и минералогический состав;
- 7) валовой химический состав;
- 8) карбонатность;
- 9) набухаемость;
- 10) размокаемость;
- 11) коэффициент фильтрации;
- 12) компрессионные свойства породы;
- 13) сопротивление сдвигу и т. д.

Кроме того, провели спектральный, рентгенографический и термический анализы.

Объёмная масса лёссовых пород естественной влажности и структуры определяли через 0,5 м методом режущих колец, с внутренним диаметром 54 мм, высотой 55,7 мм и объёмом 127,5 см³, а там, где грунт сильно комковатый и рассыпчатый – методом парафинирования. Определялся объёмный вес двукратно или до получения разницы между параллельными замерами не более 0,02–0,03 г/см³.

Для определения объёмного веса сухого грунта (скелета) при естественной структуре пользовались расчётным методом по общепринятой формуле (Ломтадзе, 1952).

Удельный вес пород определялся при помощи пикнометра через каждый метр; пробу грунта рассыпали слоём на бумаге, а затем из разных мест слоя брали навески весом около 15 г. После высушивания навески в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 100–105° грунт всыпали через воронку в пикнометр и наливали до половины дистиллированную воду. Содержимое несколько раз взбалтывали и кипятили в течение 1 ч, чтобы удалить адсорбированным воздух и расчленили агрегаты. После кипячения пикнометр охлаждали и доливали дистиллированную воду до метки, а затем ставили в кристаллизатор на 15–20 мин. до получения постоянной (20°) температуры, при которой нижний край мениска суспензии устанавливался до метки, пикнометр вынимали из кристаллизатора и, обтерев досуха фильтровальной бумагой, взвешивали. Определения производили в двух пикнометрах параллельно, расхождение между ними допускалось не более 0,02 – 0,03 г/см³.

Пористость и коэффициент пористости определяли расчетным путём, используя величины объёмной и удельной массы по общеизвестным формулам (Приклонский, 1949; Чаповский, 1958; Ломтадзе, 1952).

Влажность грунта устанавливали, как в полевых, так и в лабораторных условиях трехкратным взвешиванием, высушивая его в сушильном шкафу до постоянной при температуре 105°. Для этого брали пробу грунта в два бюкса. Определяли массу влажного грунта и массу сухого (после высушивания), а затем весовую влажность по формуле (Чаповский, 1958).

Коэффициент водонасыщения, характеризующий степень заполнения пор водой, т. е. содержание воды в грунте по отношению к объёму пор, определяли расчётным путём (Приклонский, 1949).

Гранулометрический состав лёссовых пород определяли, комбинируя метод ситового и пипеточного анализов с дисперсным и микроагрегатным.

При дисперсном методе легкорастворимые соли, агрегирующие элементарные частицы пород, растворяли под действием 3%-ной соляной кислоты, а продукты разрушения отмывали подогретой дистиллированной водой. Из высушенной бескарбонатной части породы путём квартования брали навеска 25 г и помещали в колбу с обратным холодильником, заливали десятикратным количеством воды; для пептизации добавляется 1 см³ 25%-ного аммиака и кипятили в течение часа. После охлаждения суспензия пропускали через сита с отверстиями 0,5 мм, 0,25 мм и 0,10 мм в фарфоровую чашку.

Прошедшую через сито суспензия без потерь переносили в цилиндр объёмом 1000 мл и заливали водой до метки. Через определенный промежуток времени с определенной глубины (в зависимости от температуры) брали пробу с фракциями 0,10–0,05 мм, 0,05–0,01 мм, 0,001–0,005 мм, 0,005–0,001 мм и менее. Скорость падения частиц подсчитывали по формуле Стокса. Все выделенные фракции высушивали, взвешивали, а затем определяли их процентное содержание в бескарбонатной части породы.

Карбонатность определяли путем обработки в стакане определенной навески (40 г) породы 3%-ной соляной кислотой до исчезновения пузырьков выделяющейся при этом углекислоты. После этого породу переносили на воронку с фильтром и отмывали от ионов хлора и кальция слегка подогретой дистиллированной водой. После высушивали и взвешивали бескарбонатную часть породы путем сопоставления её массы с исходной навеской определяется количество растворившихся солей – карбонатность породы в процентах.

Минералогический состав лёссовых пород отдельных фракций исследовали в иммерсионных препаратах, а также методами М. Ф. Викуловой (1952) и Н. Е. Веденеевой (1947, 1950). Тяжелые и лёгкие минералы разделяли на фракции более 0,005 мм, полученные в результате гранулометрического анализа в тяжелой жидкости с удельным весом 2,75 г/см³ при помощи центрифуги.

Минералогический состав глинистых фракций (менее 0,005 мм) определялся комплексом методов: окрашиванием органическими красителями (Веденеева, 1947, 1950; Викулова, 1952), термическим (Горбунов и др., 1952; Гинзбург и др., 1952), рентгеновским и электронно-микроскопическим (Седлецкий, 1955) [1].

Количественный и качественный состав воднорастворимых солей определяли методом суточных вытяжек при соотношении грунта и воды 1:20. Суспензию периодически взбалтывали в течение суток, отфильтровывали и фильтрат анализировали (Гейдройц, 1955).

Нижний предел пластичности находили методом раскатывания, а верхний – методом балансирного конуса (Чаповский, 1958). Показатель уплотненности определяли по формуле В. А. Приклонского (1949), применяя показатели пластичности или пористости и приведенной пористости.

Набухаемость лёссовых пород определяли методом А. М. Васильева (1953) и А. К. Ларионова (1950). Испытываемый образец доводили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, после чего из него вырезали кольцо, а затем приборы заряжались. Образцы насыщались через капилляры. Продолжительность опыта у всех образцов – до 4 суток.

Размокание также определяли на воздушно-сухих образцах. Для этого вырезали кубик размером 3х3х3 см³ из монолитов с сохранением структуры, доводили до воздушно-сухого состояния, помещали в дистиллированную воду на сетку с квадратными ячейками в 1 см². После этого вели наблюдение за характером процесса размокания.

Компрессионные свойства изучали на приборах системы Гидропроекта с высотой кольца 25 мм, диаметром 87,4 мм, объёмом 150 см³. Отбор колец производили при помощи пресса. Величину относительной просадочности определяли с учётом природного давления методом трёх кривых, а природное давление по формуле:

$$P = (\delta_{\text{скл}} + W_0)/10 \cdot h$$

где P – природное давление, кг/см²; $\delta_{\text{скл}}$ – средний объемный вес скелета вышележащей толщи; W_0 – вес воды при определенной водонасыщенности, h – глубина взятия монолитов, м; 10 – переходный коэффициент от т/м³ в кг/см².

По нашим данным, значение коэффициента водонасыщенности в первой десятиметровой толще колеблется от 0,9 до 0,8, а во второй – от 0,8 до 0,7, для глубины более 20 м – от 0,7 до 0,6;

Определение величины относительной просадочности в компрессионном приборе методом 3 кривых заключалось в следующем. Из каждого монолита вырезали по 3 образца.

Первый образец при естественной влажности по ступеням нагрузки доводили до максимального давления (0,8–1,0 МПа), при котором его и замачивали. Второй и третий образцы замачивали при природном давлении. При стабилизации по ступеням нагрузку продолжали до максимального давления и затем прибор разгружали.

Коэффициент пористости первого образца изменялся от 0 до 8 кг/см², второго и третьего – среднеарифметические величины коэффициента пористости после замочки, начиная от природного и кончая максимальным давлением [3].

По полученным величинам строили графики зависимости коэффициента пористости от давления и определяли коэффициент относительной просадочности пород. Расхождение в значениях между параллельными кривыми допускается до 6–7%.

Цвет различных генетических типов лёссовых пород определяли в воздушно-сухом состоянии. Для этого при проходке шурфов через каждые 0,25 м изменением литологической разности отбирали образцы по 10–15 кг и на дневной поверхности создавали искусственные разрезы шурфов в виде ленты.

Из полученных результатов следует подчеркнуть, что изученные и испытанные лёссовые породы Паркентского района пригодны для получения строительных керамических материалов.

Литература

1. Викулова, М. Ф. Электронно-микроскопические исследования глин / М. Ф. Викулова. – М.: Госгеолиздат, 1952.
2. Мавлянов, Г. А. Генетические типы лёссов и лёссовидных пород центральной и южной частей Средней Азии / Г. А. Мавлянов – Ташкент: Издательство Академии наук УзССР, 1958.
3. Шерматов, М. Ш. Инженерно-геологические свойства лёссовых пород Чаткальской горной области / М. Ш. Шерматов. – «Фан», «УзССР». – С. 192.

**З. А. Мухамедбаева, канд. техн. наук, доц.
Э. И. Курбанов, Х. Гулямназирова, Б. Х. Арипова**
(ТХТИ, г. Ташкент)

ВЫЯВЛЕНИЕ ГИДРАТАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ПРИРОДНОГО ВОЛЛАСТОНИТА ПРИ ТВЕРДЕНИИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И БЕТОНА

В современных условиях приоритетное развитие получает производство цемента, характеризующиеся пониженной ресурсо- и энергоёмкостью, относительно простой технологии и возможностью выпуска их на действующих производствах. Имеются потенциальные сырьевые возможности для повышения качества цемента и экономии клинкера. В связи с этим введение минеральных добавок в портландцемент является одним из актуальных направлений решения проблем ресурсо- и энергосбережения и экологии в производстве и применении строительных материалов. Расширение сырьевой базы минеральных добавок может быть достигнуто за счет использования натуральных пуццоланов. Минеральные добавки (гипс, диопсид, волластонит, золы, шлаки и т.д.) в состав цемента вводят для регулирования свойств цементного теста и характеристик цементного камня.

Целью исследования является использование инертных в химическом отношении к минералам цементного камня кристаллических минералов, которые при очень тонком измельчении могут оказывать положительный эффект на твердение цемента. В связи с этим нами исследовалась минеральная добавка на волластонитовой породе, способная оказать влияние на формирование C-S-H геля цементного камня. Для реализации отмеченной цели объектами исследования выбраны портландцемент АО «Бекабадцемент» марки 400 и волластонит Койташского месторождения.

Работа выполнена с использованием современных методов физико-химического анализа – рентгенофазовый, микроскопический. Процесс твердения цемента исследовали микроскопическим методом на микроскопе типа NSI-810 с камерой типа Motic Live Imaging Module. Идентификацию образцов проводили на основе дифрактограмм, которые снимали на аппарате XRD-6100 (Shimadzu, Japan), управляемом компьютером. Применяли CuK_α -излучение (β -фильтр, Ni, 1.54178 режим тока и напряжения трубки 30 mA, 30 kV) и постоянную скорость вращения детектора 4 град/мин с шагом 0,02 град ($\omega/2\theta$ -сцепление), а угол сканирования изменялся от 4 до 80°. На Международных

Центрально-Азиатских конференциях «Цементная промышленность и рынок», отмечалось, что одним из актуальных задач современной строительной индустрии Узбекистана является «... разработка и внедрение энергосберегающих технологий, повышение качества продукции и др.». Все это повлекло за собой изменения структуры предложения строительной продукции. Имеются потенциальные сырьевые возможности для повышения качества цемента и экономии клинкера. Наиболее перспективным районом по запасам волластонита является Средняя Азия, где насчитывается более 50 месторождений. Крупнейшие из них – Койташское и Кураминское. Запасы Койташского месторождения составляют 13,8 млн. т.

На рентгенограмме (рис.1) были отмечены характерные линии волластонита с межплоскостным расстоянием $d = 0,385; 0,352; 0,329, 0,272, 0,254; 0,174; 0,161$ нм, кальцита $d = 0,303; 0,210; 0,191$ нм, альбита $d = 0,248; 0,197; 0,188$ нм.

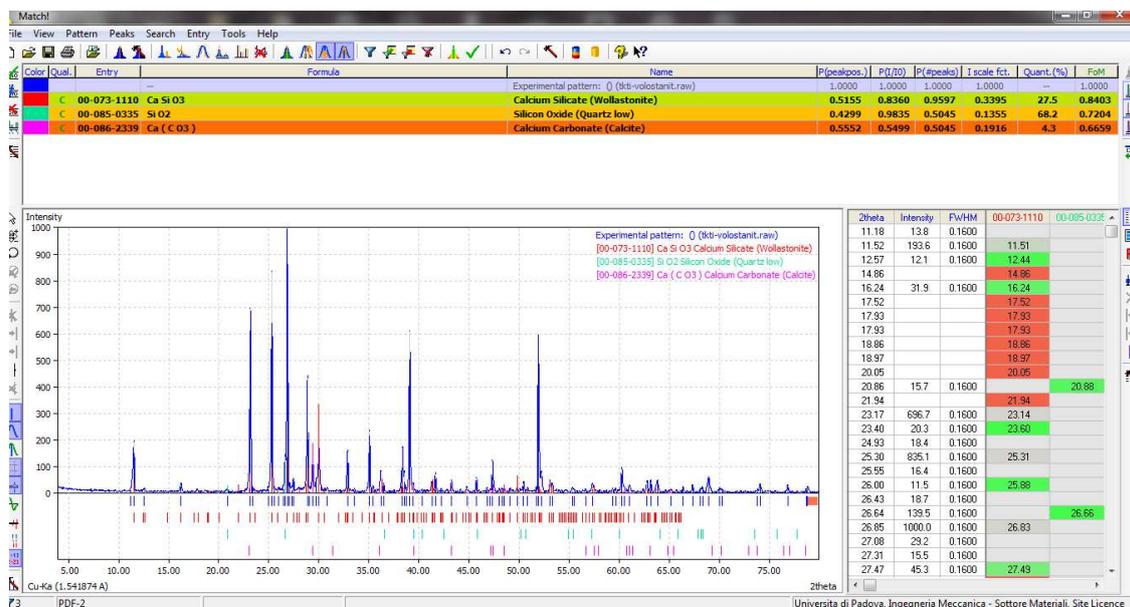


Рисунок 1 – Рентгенограмма волластонита Койташского месторождения

На термограмме были отмечены два эндотермических эффекта, соответствующие разложению $MgCO_3$ и $CaCO_3$ (при 800 °C, 900 °C) и один экзоэффект (при 525°C), соответствующий модификационным превращениям кварца. На микрофотографии (рис.2 а) волластонита четко очерчена игольчатая его структура. При внимательном рассмотрении под микроскопом создается впечатление скопления большого количества сноповидных образований.

Размер иголок невелик – до 2 мм.

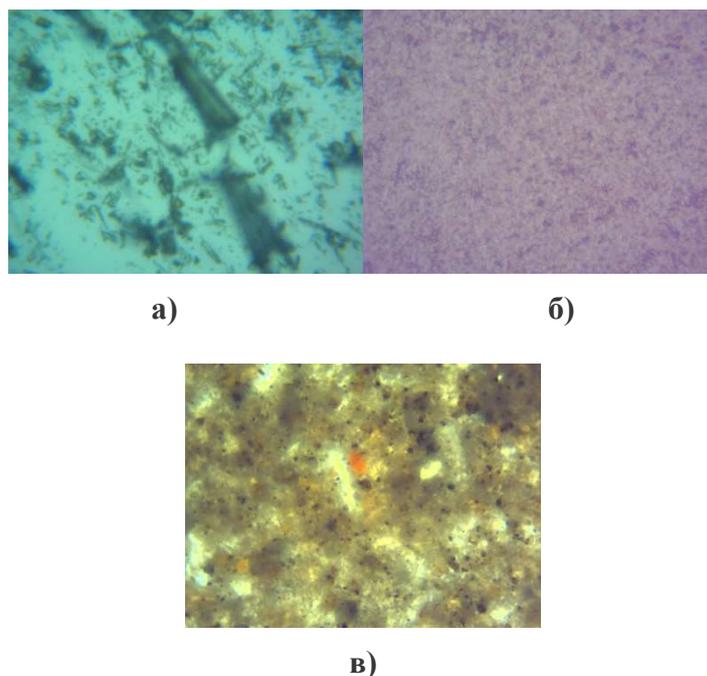


Рисунок 2 – Микрофотографии: а) волластонита б) портландцемента в) цемента с 25% ой добавкой волластонита. Увеличение x40

На микрофотографии (рис.2 б) поверхность портландцемента однородная, мелкозернистая имеет отчетливую, равномерно зернистую структуру. Разнообразная морфология и размеры кристаллов свидетельствуют об их росте на различных стадиях гидратации и наличии гетерогенности в составе жидкой фазы. Наблюдается чрезвычайно большое количество мельчайших округлых частиц, которые срастаясь между собой и образуют кристаллогидраты на фоне гелеобразных соединений.

Выделяются сплошные кольца достаточной интенсивности, что характерно для гидросиликатов кальция, представляющих собой поликристаллы со слабой закристаллизованностью. Эти образования хаотически распределены и ориентированы. На рентгенограммах, гидратированных образцов цементного камня были обнаружены основные линии принадлежащие портландиту – $d = 0,49; 0,1924; 0,178$ нм; – этрингиту – $d = 0,560; 0,388; 0,276; 0,269; 0,222$ нм; остаточному содержанию алита – $d = 0,301; 0,276; 0,272; 0,217; 0,175$ нм и белиту – $d = 0,272; 0,222; 0,175$ нм. Основной фазой (50–70%) является фаза C-S-H.

Для выявления гидратационной активности выше указанной добавки были приготовлены 6 смешанных портландцементных композиций. Ниже приведены результаты прочности при сжатии образцов при введении волластонита 10 % – 52 МПа и при 25 % – 74 МПа, обеспеченные 180 суточном твердении цементного камня.

Таблица 1 – Прочность образцов на сжатие

Состав, мас. %		Водоцементное отношение, В/Ц	Прочность образцов на сжатие МПа, сутки	
волластонит	цемент		180	360
10	90	107	65	76
25	75	125	74	87

В дальнейшем проводили опыты при введении в состав цемента 25% волластонита, так как в этом случае соответственно значительно уменьшаем содержание клинкера и расход топлива. Для исследования фазового состава оптимального состава полученного цемента с добавкой природного волластонита использовали рентгенофазовый и микроскопические методы анализа.

На микрофотографии (рис.2 в) видно, что при гидратации минералов клинкера образуются различные по составу и структуре кристаллы гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроалюмоферритов кальция, их твердые растворы комплексных соединений, при этом часть названных соединений выделяется в скрытокристаллическом – гелевидном состоянии. На рентгенограмме цементного камня через 28 суток водного хранения появляются линии, характерные для гидросиликата кальция: $CSH (V) - CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O (V)$ с $d = 0,303; 0,182$ нм; C_3AH_6 с $d = 0,353; 0,327; 0,206$ нм и линии, характеризующие наличие в портландцементе $Ca(OH)_2$ с $d = 0,492; 0,263; 0,198$ нм.

Количество $\beta-C_2S$ значительно ниже. Наличие $Ca(OH)_2$ свидетельствует о гидролизе и гидратации трёхкальциевого силиката и в дальнейшем связывание их в гидросиликаты различной основности.

Таким образом природный волластонит проявляет положительный эффект при твердении портландцемента. Этот эффект объясняется воздействием поверхности волластонита на формирование фазового состава камня. Волластонит проявляет способность связывать в пуццолановой реакции известь цементного камня. В результате такой реакции образуется дополнительное количество фазы C-S-H, что повышает прочность цементного камня.

На основе полученного цемента разработали рецептуру бетонной смеси. Использовали щебень гравийный, отвечающий ГОСТ 8267 93; песок в соответствии с Межгосударственным стандартом ГОСТ 8736-2014 «Песок для строительных работ. Технические условия», относится к категории «средней крупности» с модулем крупности (M_K) находящимся в пределах от 2,0 до 2,5 единиц.

Плотность бетона составляет $1300 - 1800$ кг/м³, удельный вес $2,55 - 2,65$ кг/м³. Определение и оценка эффективности бетона была изучена на образцах размером 10x10x10 см.

Из таблицы 2 видно соответствие бетона к классу В20, марке 250.

Таблица 2 – Состав и свойства бетонных образцов

Добавка	От массы цемента		Бетонная смесь		Экономия цемента %	Расход материалов на 1 кг/м ³				Плотность кг/м ³		Прочность при сжатии, МПа (кгс/см ²)	
	%	кг	подвижность	В/Ц		цемент	песок	щебень	воллстонит	вода	7-сут	28-сут	7-сут
Контрольные М-250В20	–	–	15	0,37	–	18,94	40,8	33,0	–	7,15	2385 2380	21,8 (235) 85%	24,9 (268) 97%
Волластонит М-250В20	25	112	15	0,58	–	13,50	39,7	34,3	4,44	7,94	2280 2275	14,9 (160) 57%	17,4 (187) 67%
Волластонит М-250В20 Добавка супер пластификатор СП-1	0,6	5,7	18	0,50	–	13,50	39,7	34,3	4,44	7,15	2350 2360	17,2 (185) 67%	24,2 (260) 94%
Волластонит М-300 В25Ахангаран 400 Д20 ПЦ	10	45	15	0,56	10	16,2	38,4	34,2	0,18	9,25	2350 2360	27,4 (295) 85%	33,2 (357) 104%

Проведенными исследованиями показана возможность применения природного волластонита в роли минеральной добавки, способной связывать в пуццолановой реакции известь цементного камня.

В результате такой реакции образуется дополнительное количество фазы С-S-H, так как основной фазой (50–70%) твердеющего цементного камня является фаза С-S-H, в структуре которых выделяются диортосиликатные или пентамерные образования из кремнекислородных анионов.

Получен бетон марки 250 с большой экономией вяжущего и высокими технологическими свойствами. Этот эффект объясняется воздействием волластонита на формирование структуры цементного камня и бетона

Литература

1. Садрашева А. О. Волластонит как активная добавка / А. О. Садрашева // Ползуновский альманах. – 2016. – №3. – 189 с.
2. Бердов, Г. И. Влияние волластонита на прочность цементного камня из длительного хранившегося портландцемента / Г. И. Бердов, Л. В. Ильина // Строительные материалы. – 2011. – № 1. – С. 48–49.
3. Siddigye, R. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete / R. Siddigye, I. Klaus // Applied Clay Science. – 2009. – Vol. 43, No. 3–4. – P. 392–400.
4. Badogiamics, S. Metacaolin as supplementary cementitious material. Optimization of kaolin to metakaolin conversion / S. Badogiamics, G. Kakali, S. Tsivilis // J. Therm. Anal. Calorim. – 2005. – Vol. 81, №2. – P. 457–462.
5. Clay content of argillites influence on cement based mortars / D. Guillame [et al.] // Applied Clay Science. – 2009. – Vol. 43. №3–4. – P. 322–330.

Ж. З. Шерматов, канд. техн. наук
(Институт Материаловедения НПО «Физика-Солнце»
АН РУз, Узбекистан)

**СИНТЕЗ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА БОЛЬШОЙ СОЛНЕЧНОЙ ПЕЧИ
ДЛЯ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РЕСУРСОВ**

Обжиг силикатных материалов: износо- и термостойкой керамики, цемента, строительного кирпича, фарфора, шамотного огнеупора и др., является очень ответственным и энергоёмким процессом. Обжиг износостойкой корундовой керамики производят при температурах 1750–2000 °С, термостойкую керамику обжигают при 1500 °С и выше, цемент – при температурах 1450–1500 °С, строительный кирпич – при 1000–1050 °С, фарфор – при 1250–1375 °С и шамотный огнеупор – при 1450–1500 °С. Иногда до 50 и более процентов производственных расходов при производстве приходится на долю одной этой операции, а операций при производстве различных изделий насчитывает до 10 и более.

Приближение стоимости энергоносителей в странах СНГ к мировым ценам остро поставили вопрос о приоритетном развитии технологий, обеспечивающих получение качественной продукции при минимальных затратах топлива и энергии. С другой стороны, истощение газо-угольных месторождений остро ставит вопрос о необходимости изыскания альтернативных, более дешёвых и мало истощаемых источников энергии. Одним из таких источников является солнечная энергия, концентрируемая различными установками.

Благодаря наличию в институте Материаловедения НПО «Физика-Солнце» АН РУз Большой Солнечной Печи (БСП) с концентрированным солнечным излучением на фокусе при мощности потока в фокальном пятне от 50 до 750 Вт/см² при постоянной скорости ввода потока, где размер рабочей зоны шапки Солнечной печи 450x250 мм, возможно проведение аналогичных экспериментальных исследований. БСП представляет собой вогнутую подложку, выполненную из дюралюминия с быстро скоростным холодным водяным охлаждением. В течении одного солнечного дня (8ч) в зависимости от тугоплавкости материала, можно проплавит от 10 до 1000 кг природного сырья. Рабочая температура БСП достигает 3000 °С, этот показатель можно регулировать.

Регулировку мощности падающего концентрированного солнечного потока осуществляем путём перестановки гелиостата [1].

Эффективность работы БСП зависит как от метеорологических условий и конструкций применяемых установок, так и от температурного режима, в котором он работает. Концентрирующая способность зеркальной системы такой экспериментальной печи зависит от конфигурации отражающей поверхности гелиостата, которая в нашем случае имеет плоскую форму.

Также одним из перспективных путей улучшения экономно-эксплуатационных характеристик солнечных энергоустановок является использование концентраторов солнечного излучения, применение которых позволяет в несколько раз уменьшить площадь солнечных установок без потери мощности установки, снизить её удельные массоэнергетические и стоимостные показатели, в некоторых случаях – увеличить ресурс за счёт самоотжига радиационных дефектов [2].

Например, по технологии гелиоматериаловедения, смесь составов износо- и термостойких масс для плавки в БСП осуществляли тщательный помол и перемешивание компонентов.

После методом полусухого прессования приготовили образцы-таблетки длиной 175 мм, шириной 50 мм и толщиной 20 мм. Образцы-таблетки устанавливались на фокальную плоскость БСП, нагрев шихты осуществляли воздействием на неё концентрированного потока солнечного излучения, со значением плотности потока от 50 до 750 Вт/см² и получаем расплав [3].

Образующийся расплав сливали с быстрой скоростью (10^3 град/с) в поддон с ёмкостью 40 л холодной воды.

Полученный расплав поместили в фарфоровые барабаны с корундовыми шарами размером $d = 6-8$ мм и мокрым способом перемещивали в течение 3 ч, сушили, распределяли формовочную массу в пресс-форме, формовали и обжигали в хромит-лантановых печах марки «ЭМИТРОН-1700» при температуре 1550 °С и выдерживали 2 ч с последующим естественным охлаждением в самой печи. Измерение температуры в БСП проводилось с использованием тепловизора FLIR A655sc.

На рис. 1 показан снимок плавления износо- и термостойкой керамической массы и температурная зависимость [4].

Сделанные расчёты синтезированного на БСП шихты для износо-стойкого состава показали, что по технологии гелиоматериаловедения при потоке выше 350 Вт/см² температура образцов достигает 2450 °С (рис. 1), что превышает температуру плавления корунда Al_2O_3 ($T_{пл} = 2054 \pm 6$ °С). Охлаждение производили выливанием расплава в воду, со скоростью 10^3 град/с.

Такие условия позволили зафиксировать высокотемпературные устойчивые состояния при данной температуре.

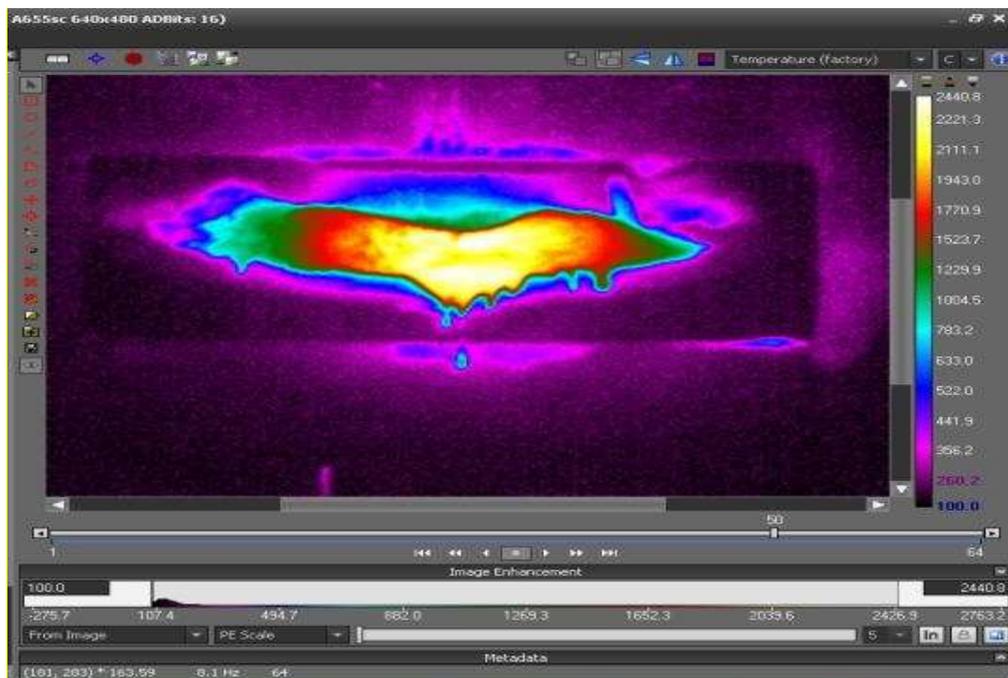


Рисунок 1 – Снимок на тепловизоре FLIR A655sc процесса плавления опытных масс на БСП

Вышеописанные особенности технологии гелиоматериаловедения обуславливают экономический эффект (39,9 %) и понижение себестоимости продукции (13,9 %) от применения плавленого на БСП материала в производстве износостойких и термостойких материалов. Технико-экономический эффект, также достигается за счёт получения материалов с высокими физико-механическими показателями, недостижимыми при синтезе традиционными технологиями [4].

Из снимка видно, что на БСП можно осуществлять высокотемпературный синтез, что даёт возможность исследования и изучения новых видов тугоплавких материалов.

Тепловизор – это цифровой фотоаппарат, матрица которого улавливает инфракрасное, то есть тепловое излучение, и преобразует его в изображение, где каждой температуре соответствует свой цвет.

Таким образом, на изображении чётко видны все холодные или тёплые области. Используя программу обработки тепловизионных изображений, можно узнать температуру в каждой точке.

Также измерение плотности в фокусе проводилось датчиком Ф0А0 13-07, температура контролировалась оптическим пирометром типа ПРОМИНЬ по ГОСТ 8335-81. Значение мощности светового

потока, соответствующей необходимой температуре определяли согласно формуле:

$$E = \varepsilon E_0 = \varepsilon C_0 (T/100)^4$$

где $C = \varepsilon \cdot C_0$ – коэффициент излучения абсолютно чёрного тела, $C_0 = \sigma_0 \cdot 10^8 = 5,67 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$, T – температура (К).

Полученные экспериментальные данные на БСП при обжиге силикатных материалов показали целесообразность и эффективность использования концентрированного солнечного излучения высокой плотности. Это также актуально в плане развития и изыскания альтернативных путей развития технологий, в процессе обжига силикатных материалов при минимальных затратах и снижении финансовых затрат.

Литература

1. Atabaev, I. G. Solar energy use for Syntheses of functional ceramics / I. G. Atabaev, M. Payzullakhanov // International Science Index Materials and Metallurgical Engineering. 2015. – Vol. 2, № 12.

2. The Properties of Pyroceramic Materials Syntheses by Concentrated Solar Energy / T. T. Riskiev [et all] // International Journal of Mining Science (IJMS). – 2015. – Vol. 1, № 2. – P. 1–5.

3. Шерматов, Ж. З. Особенности получения многофункциональной керамики на базе минерального сырья Узбекистана / Ж. З. Шерматов, И. Г. Атабаев, М. С. Пайзуллаханов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2015. – №1–2. – С.77–81.

4. Стеклокерамические материалы высокой прочности, синтезированные на большой солнечной печи / И. Г. Атабаев [и др.] // Гелиотехника. – 2015. – №3. – С.56–59.

Н. А. Босак, канд. физ.-мат. наук, вед. научный сотр.

А. Н. Чумаков, зав. лаб.

(Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск)

Е. М. Дятлова, канд. техн. наук, доц.

О. А. Сергиевич, канд. техн. наук

(БГТУ, Минск)

Л. В. Баран, канд. физ.-мат. наук

(Белорусский государственный университет, Минск)

А. Г. Кароза

(Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск)

А. А. Шевченко, канд. техн. наук, доц.

(БНТУ, Минск)

В. В. Малютина-Бронская

(ГНПО “Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника”, Минск)

Я. А. Канзельский

(Военная академия Республики Беларусь, Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПЛЕНОК МОДИФИЦИРОВАННОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В данной работе проведены исследования тонких пленок феррита висмута, осажденных в вакууме на кремниевую и стеклянную подложки при многоимпульсном высокочастотном лазерном воздействии [1]. Изучена морфология полученных тонких пленок с помощью атомно-силовой микроскопии, выявлены особенности спектров пропускания в ближней, средней ИК-области, отражения в видимой и ближней ИК-области, исследованы вольт-амперные (ВАХ) и вольт-фарадные (ВФХ) характеристики.

Пленки феррита висмута BiFeO_3 осаждались методом высокочастотного лазерного распыления металлической мишени в вакууме ($p = 2,2 \text{ Па}$). Экспериментальная лазерная установка ($\lambda = 1,06 \text{ мкм}$) с регулируемой частотой повторения лазерных импульсов от 5 до 50 кГц содержала: источник лазерного излучения, оптическую систему транспортировки лазерного излучения к распыляемой мишени, вакуумную камеру и измерительно-диагностический модуль.

Частота повторения лазерных импульсов изменялась за счет варьирования уровня накачки лазера и оптической плотности затвора из радиационно облученного кристаллического фторида лития LiF с F_2^- -центрами окраски; длительность лазерных импульсов на полувысоте составляла $\tau \sim 85 \text{ нс}$. Осаждение макроскопически однородных тонких

пленок достигалось при плотности мощности лазерного излучения $q = 44 \text{ МВт/см}^2$ и частоте повторения импульсов $f \sim 8\text{--}10 \text{ кГц}$.

Морфология поверхности образцов исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47-Pro (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме. Пропускание оптического излучения тонкими пленками в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне спектра измерялось на спектрофотометре Cary 500 Scan. Спектры пропускания в средней инфракрасной области регистрировались с помощью ИК-Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Измерения ВФХ и ВАХ проводились с помощью автоматизированного измерителя иммитенса E7-20 при комнатной температуре.

В качестве мишени для формирования пленочного покрытия использован модифицированный ортоферрит висмута, который является мультиферроиком. Это материал, одновременно сочетающий в себе свойства сегнетоэлектриков и ферромагнетиков.

Связь между электрической и магнитной подсистемами (магнито-электрический эффект) дает возможность управлять магнитными свойствами мультиферроиков электрическим полем и, наоборот, изменять их электрические свойства в магнитном поле. Это определяет их перспективность для практического применения [2].

Опытные образцы мультиферроика синтезированы методом высокотемпературного спекания. В качестве исходных компонентов использованы химически чистые оксиды Bi_2O_3 и Fe_2O_3 в стехиометрическом соотношении. Для расширения и стабилизации электрофизических характеристик материала в состав смеси вводился оксид-модификатор La_2O_3 в количестве 0,1–0,2 мол. доли (взамен Bi_2O_3). Опытные смеси подвергались помолу в микрошаровой мельнице до удельной поверхности $7000\text{--}8000 \text{ см}^2/\text{г}$. Образцы формовались на гидравлическом прессе при давлении 15–20 МПа, в качестве связки использовался клей ПВА. Спекание образцов проводилось в электрической печи при температуре 875–925 °С, с выдержкой при максимальной температуре 1 час. Определены физико-химические, электрофизические и магнитные характеристики синтезированных мультиферритов, а также исследованы их фазовый состав и структура. Материал оптимального состава, модифицированного оксидом La_2O_3 , характеризуется следующими свойствами: водопоглощение – 1,39 %; плотность – 4040 кг/м^3 ; пористость – 6,8 %; водостойкость – 99,15 %, максимальное значение диэлектрической проницаемости 2210, тангенс угла диэлектрических потерь – 0,034, коэрцитивная сила – 64 кА/м, остаточная индукция – 1400 э. при исследовании структуры и фазового состава установлено что, поверхность образцов зернистая, зерна неправильной формы, поры распределены равномерно

и имеют небольшой размер [3]. Фазовый состав синтезированного материала представлен в основном ортоферритом висмута (BiFeO_3) с небольшим количеством примесной фазы $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$.

Методом атомно-силовой микроскопии установлена нанокристаллическая структура тонких пленок феррита висмута на кремниевой подложке (рис. 1): средняя высота рельефа поверхности пленок не превышает 431 нм, а средняя арифметическая шероховатость – 126 нм. На поверхности пленок наблюдается незначительное количество крупных образований высотой до 2 мкм (рис. 1, а, б).

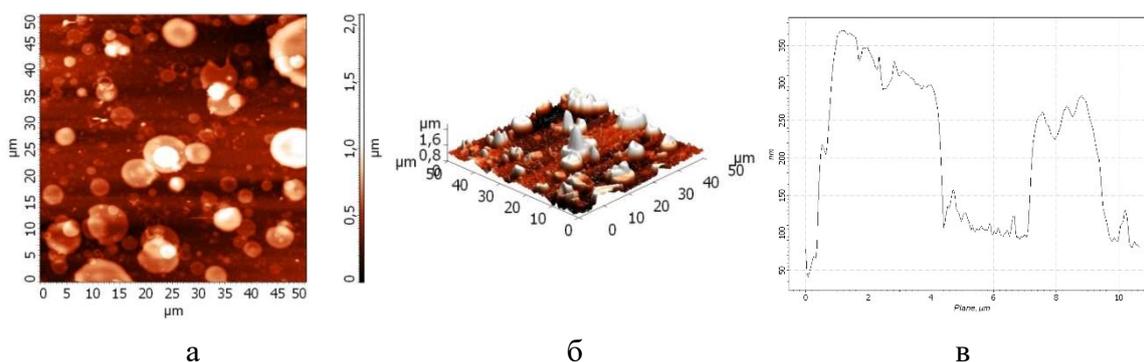


Рисунок 1 – АСМ-изображения поверхности лазерно-осажденной тонкой пленки феррита висмута на кремнии (а, б) и профиль сечения рельефа поверхности пленки (в)

Установлена нанокристаллическая структура тонких пленок феррита висмута на стеклянной подложке (рис. 2): средняя высота рельефа поверхности пленок не превышает 436 нм, а средняя арифметическая шероховатость – 156 нм. На поверхности пленок наблюдается незначительное количество крупных образований высотой ~ 1 мкм (рис. 2, б).

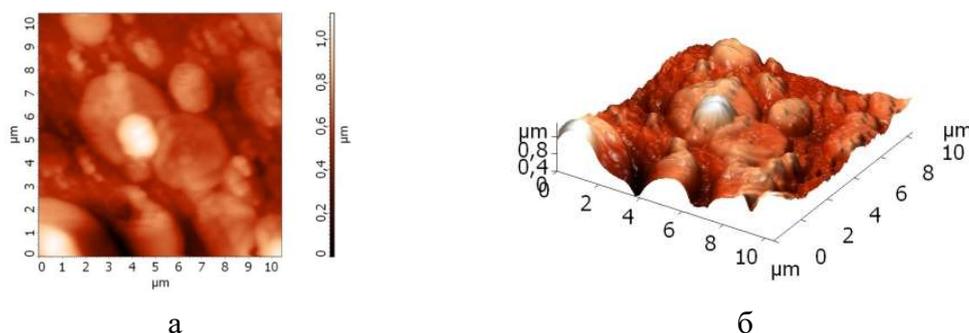


Рисунок 2 – АСМ-изображения поверхности лазерно-осажденной тонкой пленки феррита висмута на стеклянной подложке (а, б)

В видимой и ближней ИК-области спектра лазерно-осажденной пленки феррита висмута BiFeO_3 на кремнии наблюдается резкое

увеличение пропускания в диапазоне от 1000 нм до 1150 нм (рис. 3, а), затем рост пропускания замедляется, достигая $T_{\text{макс}} = 1,9\%$ на длине волны $\lambda = 2655$ нм. Пропускание в средней ИК-области спектра (рис.3, б) уменьшается с $T = 22\%$ на частоте $\nu = 401$ см^{-1} до $T = 12,8\%$ на частоте $\nu = 611$ см^{-1} (узкая полоса поглощения) с выходом на постоянное значение $T = 2,4\%$ в области частот $\nu = 3500$ см^{-1} . В спектре отражения пленки на кремниевой подложке (рис. 3, в) наблюдается осциллирующий характер поведения коэффициента отражения с максимумами $R_{1\text{макс}} = 9,3\%$ на длине волны $\lambda = 194$ нм, $R_{2\text{макс}} = 8,4\%$ на длине волны $\lambda = 291$ нм, $R_{3\text{макс}} = 6,8\%$ на длине волны $\lambda = 482$ нм, $R_{4\text{макс}} = 8\%$ на длине волны $\lambda = 1002$ нм.

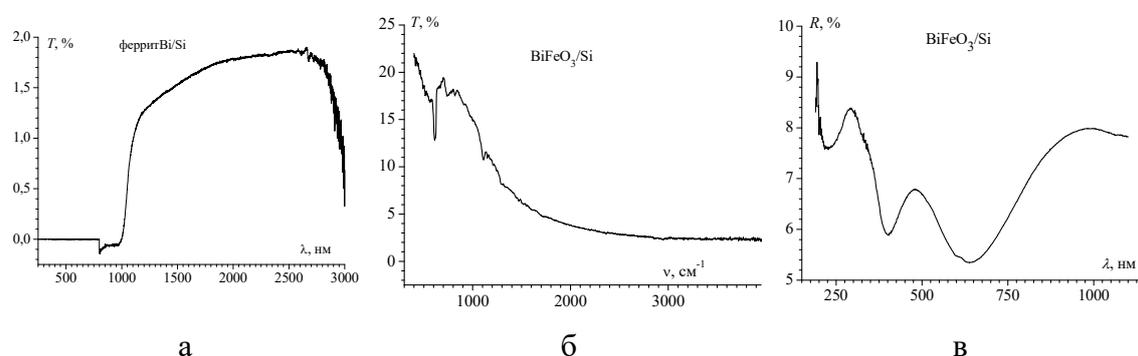


Рисунок 3 – Спектр пропускания лазерно-осажденной пленки феррита висмута на кремниевой подложке в видимой и ближней ИК-области (а), в средней ИК-области (б). Спектр отражения пленки на кремниевой подложке

В видимой и ближней ИК-области спектра лазерно-осажденной пленки феррита висмута BiFeO_3 на стеклянной подложке наблюдается увеличение пропускания от $T = 0,1\%$ до $T = 8,1\%$ в диапазоне длин волн от 310 нм до 2635 нм (рис. 4, а).

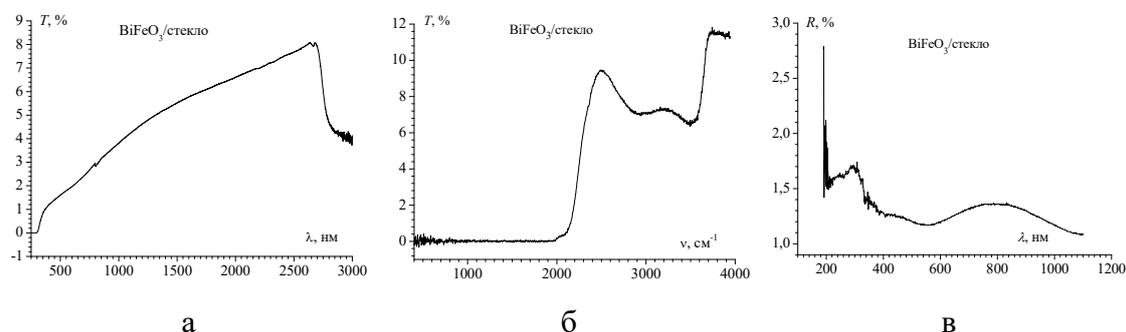


Рисунок 4 – Спектр пропускания лазерно-осажденной пленки феррита висмута на стеклянной подложке в видимой и ближней ИК-области (а), в средней ИК-области (б). Спектр отражения пленки на стеклянной подложке (в)

Пропускание в средней ИК-области спектра (рис. 4, б) резко возрастает с $T = 0,5\%$ на частоте $\nu = 2116 \text{ см}^{-1}$ до $T_{I_{\text{макс}}} = 9,5\%$ на частоте $\nu = 2489 \text{ см}^{-1}$, второй максимум $T_{2_{\text{макс}}} = 7,3\%$ на частоте $\nu = 3221 \text{ см}^{-1}$ и третий максимум $T_{3_{\text{макс}}} = 11,8\%$ на частоте $\nu = 3741 \text{ см}^{-1}$. В спектре отражения пленки на стеклянной подложке (рис. 4, в) наблюдается пульсирующий характер поведения коэффициента отражения с максимумами $R_{I_{\text{макс}}} = 2,8\%$ на длине волны $\lambda = 190 \text{ нм}$, $R_{2_{\text{макс}}} = 1,7\%$ на длине волны $\lambda = 308 \text{ нм}$, $R_{3_{\text{макс}}} = 1,4\%$ на длине волны $\lambda = 787 \text{ нм}$.

ВАХ в области положительных напряжений не представлена на графике ввиду маленьких значений тока, меньше разрешенного предела прибора – 10^{-8} А (рис. 5, а), ток при положительных значениях напряжения начинал измеряться прибором только после 30 В.

При отрицательном потенциале на электроде к пленке можно выделить два участка, которые описываются степенной зависимостью тока от напряжения (характерно для тока, ограниченным пространственным зарядом (ТОПЗ) в пленке окисла с глубокими ловушками): $I \sim U^m$; $J \sim U^m$, где $m=3,3$ от -1В до -4 В и $m=2,3$ от -4В до -16В.

Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) имеют вид ВЧ характеристик МОП – структуры на р-Si (рис. 5, б) с ростом частоты сигнала емкость в области обогащения уменьшается и напряжение плоских зон смещается в сторону отрицательных напряжений.

Возможно, такой вид ВФХ связан с тем, что в процессе напыления пленки или при хранении пленки на воздухе произошло поверхностное окисление феррита висмута.

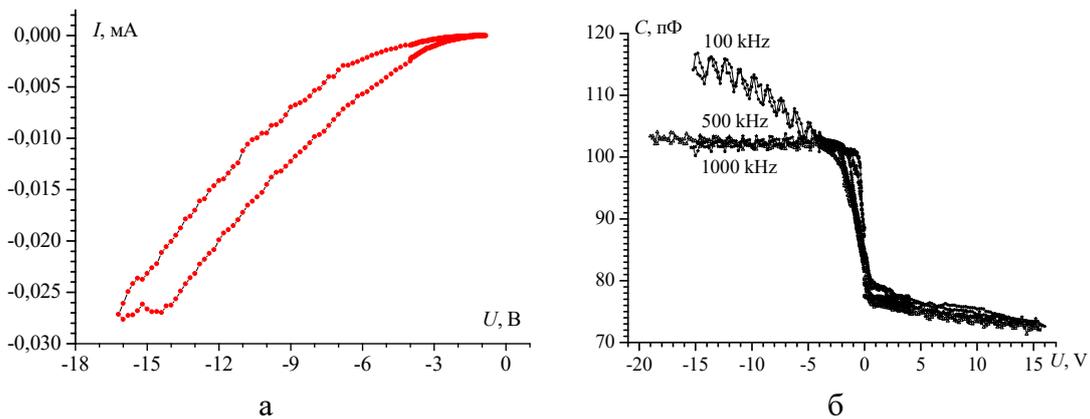


Рисунок 5 – Вольт-амперная (а) и вольт-фарадная (б) характеристики тонкой пленки феррита висмута на кремнии

При 500 кГц наблюдается незначительный гистерезис порядка 0,3 В. Причем после 500 кГц емкость обогащения по величине не изменяется. Так же в области модуляции емкости ВФХ наблюдаются

особенности в виде небольших максимумов, обусловленных наличием встроенных дискретных состояний на границе раздела и строением самой пленки феррита висмута.

Получены тонкие пленки модифицированного феррита висмута с достаточно однородной структурой поверхности. Средняя высота рельефа поверхности пленок на кремнии не превышает 431 нм, а средняя арифметическая шероховатость – 126 нм.

На стеклянной подложке средняя высота рельефа поверхности пленок не превышает 436 нм, а средняя арифметическая шероховатость – 156 нм.

В видимой и ближней ИК-области спектра лазерно-осажденной пленки феррита висмута на кремнии наблюдается резкое увеличение пропускания в диапазоне от 1000 нм до 1150 нм, затем рост пропускания замедляется, достигая $T_{\text{макс}} = 1,9\%$ на длине волны $\lambda = 2655$ нм.

В видимой и ближней ИК-области спектра пленки на стеклянной подложке наблюдается увеличение пропускания от $T = 0,1\%$ до $T = 8,1\%$ в диапазоне длин волн от 310 нм до 2635 нм.

Показано, что основным механизмом проводимости является ток ограниченный пространственным зарядом при наличие глубоких ловушек, а ВФХ имеет вид характерный для МОП - структуры.

Литература

1. Минько, Л. Я. / Л. Я. Минько, А. Н. Чумаков, Н. А. Босак // Квантовая электроника. – 1990. – Т.17, №11. – С. 1480–1484.
2. Макоед, И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков: Монография / И. И. Макоед. – Брест, БрГУ, 2009. – 181 с.
3. Головач, Р. В. Нитрат-цитратный метод синтеза нанодисперсного ортоферрита висмута / Р. В. Головач, Е. М. Дятлова, О. А. Сергеевич // Огнеупоры и техническая керамика. – 2018. – №3. – С. 31–35.

А. С. Ковчур, доц., канд. техн. наук
А. В. Гречаников, доц., канд. техн. наук
(ВГТУ, г. Витебск)

П. И. Манак, директор
(ОАО «Обольский керамический завод», г. Оболь)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ ПРЕДПРИЯТИЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ СТРОИТЕЛЬНО-ОТДЕЛОЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Рациональное использование природных ресурсов в настоящее время приобретает особое значение. Решение этой актуальной народнохозяйственной проблемы предполагает разработку эффективных безотходных технологий за счёт комплексного использования сырья, что одновременно приводит к ликвидации значительного экологического ущерба. Техногенные продукты представляют собой отходы (осадки) различных видов производств, пригодные по своему качественному и количественному составу для дальнейшего промышленного использования [1]. Большинство отходов промышленного производства и топливно-энергетического комплекса могут заменить природные ресурсы, а во многих случаях по своим качественным показателям являются уникальным сырьём. Наиболее рациональным направлением их переработки является использование отходов как техногенного сырья при получении продукции строительного назначения.

Ежегодно на теплоэлектроцентралях (ТЭЦ) и станциях обезжелезивания образуются тысячи тонн отходов, которые состоят в основном из нерастворимых оксидов, гидроксидов, карбонатов железа, кальция, магния и являются ценным химическим сырьём. Вопрос переработки отходов, образующихся после водоподготовки на станциях обезжелезивания и ТЭЦ, в Республике Беларусь до сих пор не решён. Согласно данным Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды, ежегодно на ТЭЦ, входящих в состав РУП «Минскэнерго», образуется 3700–3800 тонн железосодержащих отходов (Минские ТЭЦ № 3, № 4, № 5).

По данным Витебского областного комитета природных ресурсов и охраны окружающей среды на территории области накопилось около 7000 тонн железосодержащих отходов, имеющих 3 класс

опасности. Данные о количестве железосодержащих отходов по областям Республики Беларусь показывают следующее: Гомельская область – 1176,89 тонн; Витебская область – 114 138,54 тонн; Минская область – 3910,54 тонн; г. Минск – 7193,85 тонн. Указанные данные получены по всей республике по следующим видам отходов: шлам железосодержащий, код 3551800; шлам оксида железа в восстановительных процессах, код 3551801; осадки химводоподготовки, код 8410500; осадок после промывки фильтров обезжелезивания, код 8420300; обезвоженный осадок станций обезжелезивания, код 8420500. Максимальное количество отходов накоплено в Витебской области [2].

Исследуемые осадки химической водоподготовки на ТЭЦ в естественном виде, представляют собой влажную массу тёмно-коричневого цвета. В зависимости от времени года и места образования они могут содержать от 5 до 35 % влаги [3]. Фазовый состав определяли рентгеновским методом на дифрактометре D8 Advance (Германия) с использованием характеристического излучения медного анода рентгеновской трубки CuK_α и конфигурации съемки Брэгга-Брентано Θ - 2Θ . Порошки исследуемых образцов осадков химической водоподготовки прессовались в плоские кюветы. Сканирование проводили при комнатной температуре в интервале углов 2Θ от 10° до 120° с шагом $0,05^\circ$ и временем интегрирования рентгеновских квантов в каждой точке 3 с.

Выполненный анализ осадков показал наличие кварца SiO_2 и кальцита CaCO_3 в количественном соотношении 16 мас. % и 84 мас. % соответственно (проба осадков химической водоподготовки ТЭЦ взята летом); наличие кварца SiO_2 – 2 мас. %; $\text{FeO}(\text{OH})$ – 16 мас. %; кальцита CaCO_3 – 82 мас. % (проба осадков химической водоподготовки ТЭЦ взята зимой) [3]. В таблице 1 приведен усреднённый оксидный состав осадков химической водоподготовки теплоэлектростанций. Результаты исследований показали, что состав неорганических отходов химической водоподготовки варьируется в зависимости от времени года и метеорологических условий.

Оксидный состав техногенных продуктов химической водоподготовки ТЭЦ был определен в испытательном центре Государственного предприятия «Институт НИИСМ» в соответствии с требованиями ГОСТ 2642-97, ГОСТ 21216-2014. При проведении исследований применялось следующее оборудование: весы AR-2140; сушильный шкаф SNOL 67/350; муфельная печь SNOL 7,2/1100; пламенный фотометр PFP7; комбинированный прибор testo [3].

Таблица 1 – Усредненный оксидный состав осадков химической водоподготовки теплоэлектростанций

Компоненты	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	П.п.п.	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Содержание, мас.%	0,24	0,64	1,77	2,85	0,03	н.о.	47,66	2,26	44,15	н.о.	0,20	0,08

По результатам выполнения проекта «Разработка научных основ ресурсосберегающей, импортозамещающей технологии изготовления кирпича керамического с использованием промышленных отходов» в рамках ГПНИ «Строительные материалы и технологии 54» на ОАО «Обольский керамический завод» со второго полугодия 2017 года осуществляется выпуск кирпича керамического методом пластического формования с добавками неорганических отходов химической водоподготовки теплоэлектростанций (ТЭЦ). Для производства керамического кирпича полусухого прессования на ОАО «Обольский керамический завод» применяется глинистое сырьё месторождения «Заполье».

Керамическую массу готовили пластическим способом при влажности 18–20 %, из которой формовали кирпич, высушивали кирпич-сырец до влажности 8 %, затем обжигали при температуре 1050 °С. Состав сырья для изготовления кирпича керамического методом полусухого прессования с использованием железосодержащих отходов водонасосных станций и ТЭЦ разработан в соответствии с требованиями СТБ 1160-99 «Кирпич и камни керамические» [4,5].

Образцы кирпича керамического рядового полнотелого одинарного пластического формования с добавлением железосодержащих отходов соответствуют требованиям СТБ 1160-99 «Кирпич и камни керамические. Технические условия» [4,5].

Результаты выполненной работы имеют практическое значение. На ОАО «Обольский керамический завод» на базе цеха № 2 осуществлена реализация проекта «Изготовление инновационной продукции методом пластического формования» ОАО за счёт средств инновационного фонда Витебского облисполкома и частично за счёт собственных средств предприятия.

Получен патент № 18790 от 20.08.2014 г. на изобретение «Керамическая масса для производства строительного кирпича», на ОАО «Обольский керамический завод» технологический регламент ТР1-2016 для производства кирпича керамического методом пластического формования с добавлением отходов химической водоподготовки в керамическую массу [4].

В настоящее время на ОАО «Обольский керамический завод» планируется расширение ассортимента продукции за счет выпуска керамических клинкерных изделий с использованием техногенных продуктов химической водоподготовки теплоэлектростанций.

В рамках проекта «Инновационная, ресурсосберегающая технология изготовления тротуарной плитки с использованием промышленных отходов», выполняемого по заданию ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», кафедрой экологии и химических технологий совместно с ОАО «Обольский керамический завод» проведены исследования возможности использования техногенных продуктов энергетического комплекса (осадков химической водоподготовки ТЭЦ) в качестве добавки при изготовлении керамических клинкерных материалов.

Проведенный анализ литературных источников показал отсутствие сведений об использовании техногенных продуктов химической водоподготовки ТЭЦ в качестве добавки при изготовлении клинкерных керамических материалов [3].

В соответствии с требованиями СТБ 1450-2010 «Технологическая документация. Рецепт. Общие требования к разработке» разработана рецептура и составы сырья для изготовления опытных экземпляров керамической клинкерной тротуарной плитки с использованием осадков химической водоподготовки ТЭЦ (таблица 2) [3].

Таблица 2 – Составы смеси для формовки керамической клинкерной плитки с добавками осадков химической водоподготовки ТЭЦ

Компоненты	Составы смеси, %		
	№ 1	№ 2	№ 3
Глина месторождения «Рудня-2»	30	25	20
Глина месторождения «Латненское»	40	40	40
Глина месторождения «Заполье»	25	30	35
Шамот	2	3	4
Осадки химической водоподготовки ТЭЦ	3	2	1

На ОАО «Обольский керамический завод» изготовлены опытные образцы керамической клинкерной тротуарной плитки (керамический клинкерный кирпич) с добавками осадков химической водоподготовки в соответствии с разработанной рецептурой (таблица 2). Смешивание всех сырьевых компонентов и формование керамической клинкерной плитки (кирпича керамического клинкерного) осуществлялось с помощью механической мешалки. После смешивания компонентов получена однородная пластичная масса, влажностью 18%.

В ходе эксперимента сформованы образцы керамической клинкерной плитки. Полученная керамическая масса (сырец) высушивался в сушильной камере в течение 48 часов (температура теплоносителя равномерно увеличивалась от 20 °С до 80 °С) до влажности 5%. Затем проводилась термообработка в лабораторной электрической печи при равномерном подъеме температуры от 300 °С до 700 °С. Окончательный обжиг изделий проводился в муфельной печи.

Модификация керамической массы осадками химической водоподготовки ТЭЦ позволила понизить температуру обжига до 1150 °С, что при массовом производстве приведёт к экономии топливно-энергетических ресурсов. Общая длительность процессов термообработки и обжига составила 36 часа, в том числе время выдержки при максимальной температуре 4 часа [3].

В ходе лабораторных испытаний, проведенных отделом технического контроля ОАО «Обольский керамический завод» установлено, что опытные образцы плитки согласно СТБ 1787–2007 «Кирпич керамический клинкерный. Технические условия» соответствуют классу А [6].

Ежегодно на станциях обезжелезивания и ТЭЦ Республики Беларусь образуются тысячи тонн шламов, которые состоят в основном из оксидов, гидроксидов, карбонатов железа, кальция, магния, алюминия и являются ценным химическим сырьём. Их химический, фазовый, дисперсный состав может изменяться в широких пределах в зависимости от состава вод и способов очистки. Образующиеся шламы вывозятся для складирования на специально отведённые полигоны или площадки и практически не утилизируются.

В результате проведённых исследований определён состав неорганических отходов (шлама), образующихся на станциях обезжелезивания и теплоэлектроцентралях.

Установлен состав железосодержащих отходов, образующихся на станциях обезжелезивания и при водоподготовке на теплоэлектроцентралях.

В результате исследований установлена возможность производства на основе глинистого сырья с добавкой неорганических железосодержащих отходов кирпича методом пластического формования.

Разработанные составы для изготовления керамического кирпича с добавками неорганических железосодержащих отходов отвечают насущным задачам получения высококачественных строительных материалов и позволяют значительно улучшить экологическую ситуацию на территории водонасосных станций и ТЭЦ.

Проведенные на ОАО «Обольский керамический завод» исследования физико-механических свойств опытных образцов керамической

клинкерной плитки показали возможность использования техногенных продуктов энергетического комплекса (осадков химической водоподготовки теплоэлектростанций) в качестве добавки при изготовлении керамических строительных материалов общего назначения. Добавка осадков химической водоподготовки позволяет уменьшить температуру обжига изделий, что важно в плане энергосбережения.

Литература

1. Макаров, А. Б. Техногенные месторождения минерального сырья / А. Б. Макаров // Соровский образовательный журнал. – 2000. – т. 6, № 8. – С. 76–80.
2. Логинов, В. Ф. Состояние природной среды Беларуси: экологический бюллетень 2015 г. / В. Ф. Логинов. – Минск, 2016. – 363 с.
3. Техногенные продукты химической водоподготовки теплоэлектростанций как добавка к клинкерным керамическим материалам / П. И. Манак [и др.] // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2020. – № 1(38). – С. 150.
4. Керамический кирпич с добавлением осадков химической водоподготовки теплоэлектростанций / А. С. Ковчур [и др.] // Труды БГТУ. – 2018. – Серия 2, № 2. – С. 146–158.
5. СТБ 1160-99. Кирпич и камни керамические. Технические условия. – Взамен ГОСТ 530-95, ГОСТ 7484-78 ; Введ. 1999 – 06 – 02. Минск. 1999. 47 с.
6. СТБ 1787–2007 Кирпич керамический клинкерный. Технические условия – Введ. 2007 – 09 – 28 .– Минск : Госстандарт Республики Беларусь, 2007. – 7 с.

Е. Н. Подденежный, д-р хим. наук

А. А. Бойко, д-р техн. наук

О. В. Давыдова, ст. препод.

Н. Е. Дробышевская

(ГГТУ им. П. О. Сухого, г. Гомель)

Н. В. Борисенко, канд. хим. наук

(ИХП им. А. А. Чуйко НАНУ, г. Киев)

**ПОЛИМЕРНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ
НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ
ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА,
АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ ЦЕРИЯ**

Многолетние исследования, увенчавшиеся Нобелевской премией по физике 2014 года, привели к разработке нового класса осветительных приборов на основе полупроводниковой структуры InGaN, покрытой желтым люминофором, излучение которой для глаза воспринимается как белый свет. В качестве желтого люминофора чаще всего используются микрокристаллические порошки иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (YAG:Ce), распределенные равномерно в полимерном компаунде [1–3]. Новая идея удаления люминофора от поверхности InGaN дает возможность более гибких подходов к конструированию фотолюминесцентных преобразователей, которые могут быть изготовлены на основе композиционных полимерных материалов.

Недавно начались разработки принципиально нового метода синтеза YAG:Ce, основанного на процессах взаимодействия азотнокислых солей металлов с различными органическими соединениями (горючими) [4].

Однако, этот метод еще не получил достаточного развития. Целью данной работы является изучение физико-химических основ нового варианта синтеза иттрий алюминиевого граната, легированного ионами церия, с использованием в качестве горючего смеси карбамида и гексаметилентетрамина и их применение для изготовления люминесцирующих композитов на основе полимерных матриц.

В качестве исходных ингредиентов для синтеза YAG:Ce были использованы $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, чда, ТУ 6-09-4676; $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, чда, ГОСТ 3757-75; $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, чда, ТУ 6-09-4081-84; карбамид

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, (ГОСТ 2081-2010); гексаметилентетрамин (ГМТА), $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, (ГОСТ 1381-73).

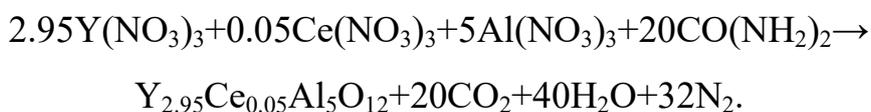
Фазовый состав полученных порошков изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 (Буревестник, Россия). Термическую деструкцию образцов исследовали с помощью дериватографа Q-1500D (Венгрия). Величину удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) измеряли методом низкотемпературной десорбции аргона. Размер частиц оценивали по формуле $d=6/(\rho S_{\text{уд}})$ [5], где ρ – плотность YAG:Ce (4.56 г/см^3). Для изучения морфологии и распределения частиц по размерам использовали растровый электронный микроскоп TESCAN (Чехия). Спектры люминесценции полученных порошков регистрировали с помощью спектрофлуориметра СДЛ-2.

Последовательность процесса синтеза иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия, заключается в смешении расчетных количеств исходных компонентов с добавлением дистиллированной воды, до состояния однородного геля.

Далее следует термическая обработка геля в сушильном шкафу при $80\text{--}120 \text{ }^\circ\text{C}$, где он концентрируется, после чего помещается в муфельную печь. В печи под воздействием быстрого нагрева проходит бурная химическая реакция окисления–восстановления, температура самопроизвольно повышается до $1200\text{--}1300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Далее полученный прекурсор выдерживали в печи при $650 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. За это время удаляется связанная вода и выгорают органические остатки. После остывания печи извлекали губчатый продукт ярко желтого цвета, который размалывали в ступке или на планетарной мельнице. После операции размола прекурсор прокаливали на воздухе при температурах от 650 до $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Суммарная реакция синтеза граната с использованием карбамида в качестве горючего представлена в следующем виде:



Удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) порошков YAG:Ce зависит от температуры прокаливания, причем при нагреве от 650 до $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ она колеблется незначительно – от $0,6$ до $0,7 \text{ м}^2/\text{г}$, а размер агрегированных частиц находится в микронном диапазоне – от $0,98$ до $1,56 \text{ мкм}$.

Микрофотографии порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, до размола и после размола в планетарной мельнице приведены на рис. 1.

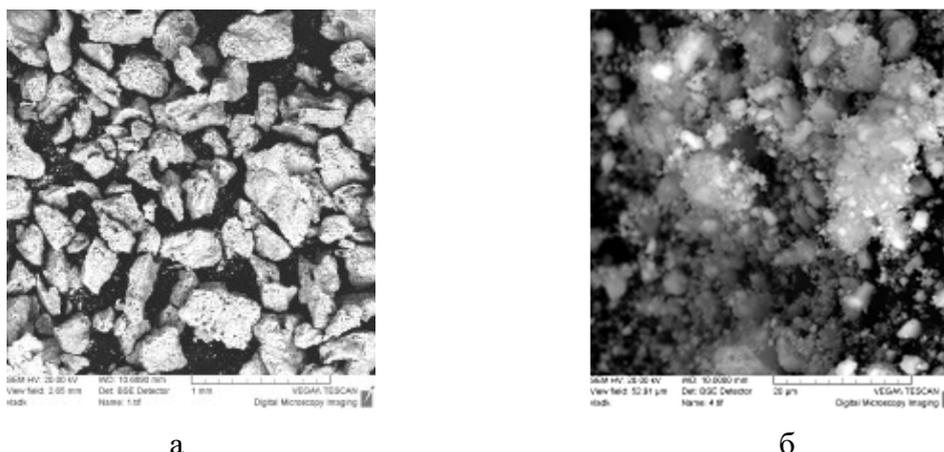


Рисунок 1 – Морфология порошков YAG:Ce, полученных методом горения в смеси карбамида и ГМТА: а – порошок сразу после синтеза; б – после размола в планетарной мельнице

Для уточнения природы физико-химических процессов, проходящих в реакционном сосуде при горении был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) геля, полученного в термошкафу (рис. 2).

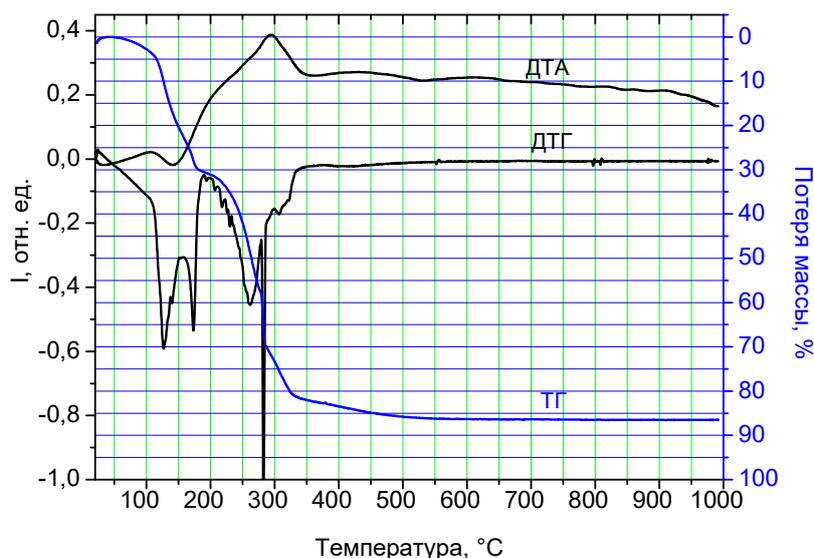


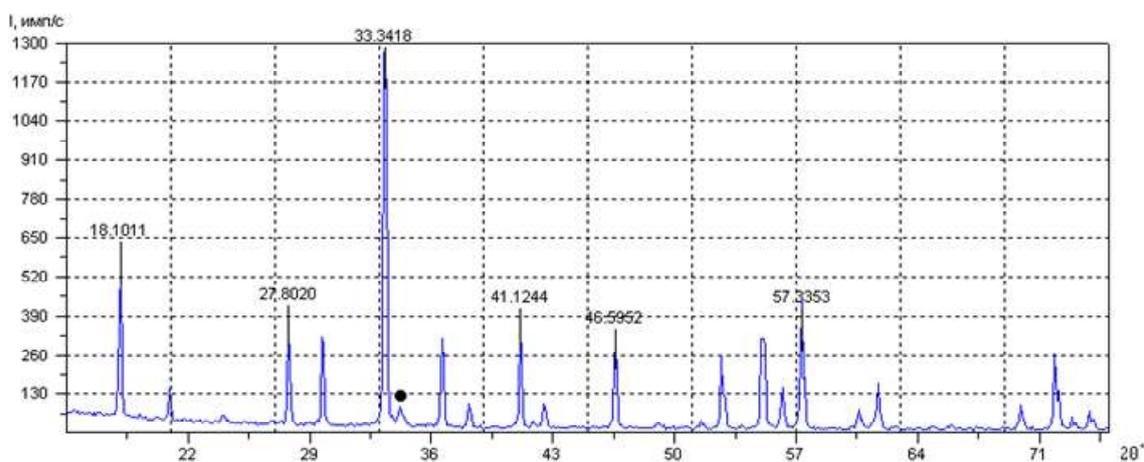
Рисунок 2– Дериватограмма прекурсора-геля

На кривых потери массы имеется четыре ступени, границы которых можно определить на 120, 180, 300 и около 450 °C. На первом участке в интервале 20–120 °C происходит удаление воды (эндотермический процесс), на втором и третьем участке (180–280 °C) – распад карбамид-оксидных комплексов иттрия и алюминия (эндотермический процесс) и далее начинается экзотермическая реакция горения

(экзотермический пик) при 300–350 °С, затем происходит удаление азотнокислых остатков и выгорание органических примесей (350 – 450 °С). Масса образцов при этом резко уменьшается, а после 450 °С остается неизменной, что доказывает отсутствие каких-либо термических эффектов до температуры 1000 °С. Потеря массы гелевой смеси составляет более 90%. Таким образом, дериватографические исследования подтверждают формирование алюмо-иттриевого граната.

Рентгенофазовый анализ (РФА) применяли с целью определения фазового состава исследуемых образцов. Дифрактограмма образца порошка YAG:Ce, полученного горением в смеси нитраты иттрия, алюминия и церия – карбамид–ГМТА, при температуре поджига смеси 350 °С, с последующей обработкой при T=650 °С, в течение 1 часа, после размола продукта в фарфоровой ступке с пестиком приведена на рис. 3.

Данные анализа РФА-спектров говорят о том, что в процессе горения формируется основная кристаллическая фаза – иттрий-алюминиевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$ пространственной группы Ia3d кубической сингонии (карточка PDF 33-0040 по каталогу JCPDS- 1996). Имеется также незначительная доля перовскито-подобной примеси $YAlO_3$, которая практически не влияет на свойства получаемых порошков.



● – $YAlO_3$

Рисунок 3 – Дифрактограмма порошка YAG:Ce

Спектрально-люминесцентные исследования проводили при возбуждении образцов синим светом ($\lambda_{\text{возб.}} = 455 \text{ нм}$) при комнатной температуре. На рис. 4 приведены спектры люминесценции образцов, полученных без использования ГМТА и в добавлении инициатора поджига смеси. Очевидно, что порошки, синтезированные методом

горения в карбамиде и смеси карбамид-ГМТА люминесцируют идентичным образом в диапазоне 470–720 нм с максимумом в желто-зеленой области спектра 550–560 нм, однако интенсивность люминесценции для порошков, полученных при использовании ГМТА выше примерно в 2,5 раза.

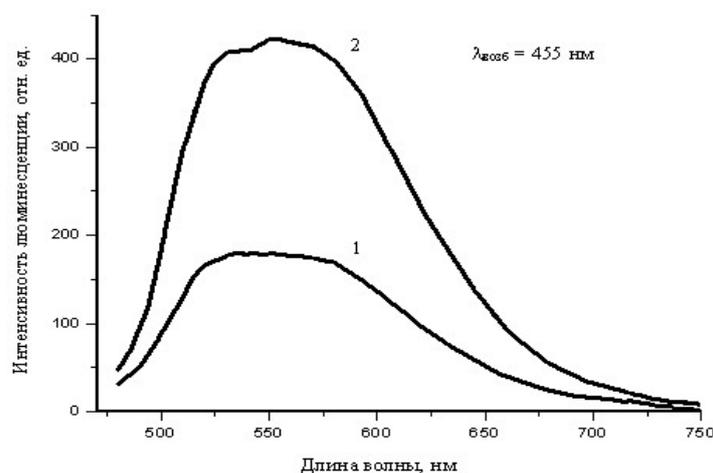


Рисунок 4 – Спектры люминесценции порошкообразных образцов YAG:Ce, полученных методом горения в зависимости от отсутствия или наличия в смеси ГМТА: кривая 1 – порошок YAG:Ce, полученный без ГМТА; кривая 2 – порошок, полученный с добавлением инициатора горения

Этот эффект связан с более высокой температурой, развивающейся при горении азотнокислых солей в смеси карбамида и гексаметилен-тетрамина (выше 1200 °С), чем при наличии в смеси только карбамида (около 1100 °С).



Рисунок 5 – Люминесцирующие полимерно-кристаллические композиты: 1 – без введения светорассеивающих частиц волластонита; 2 – с добавлением 5 мас.% волластонита

чатый – Миволл (Россия). Концентрация порошка YAG:Ce в обоих случаях составляла 20 мас. %.

Люминесцирующие полимерно-кристаллические композиты получены методом экструзии в виде лент при 145 °С (рисунок 5). В качестве прозрачной матрицы был использован полиэтилен высокого давления ПЭВД, в качестве прозрачного светорассеивающего наполнителя применяли волластонит микрористаллический игольчатый

Разработан новый вариант термохимического синтеза ультрадисперсных порошков граната, легированного ионами церия (желтого люминофора), с использованием в качестве горючей смеси карбамида и ГМТА.

Установлено, что при использовании такого комплексного горючего развивается температура, достаточная для синтеза соединения $Y_3Al_5O_{12}$ и вхождения ионов церия в решетку граната, а слабовосстановительная среда, возникающая при горении, способствует формированию ионов Се в трехвалентном состоянии.

Размеры формируемых частиц, рассчитанные по результатам измерений удельной поверхности порошков, находятся в интервале от 0,98 до 1,56 мкм в зависимости от температуры прокаливания (700–1200 °С).

Получены экструзионные ленты люминесцирующих композитов на основе полиэтилена высокого давления, наполненные 20% порошком $YAG:Ce$, которые люминесцируют с максимумом на длине волны 560 нм (желто-зеленое излучение) при возбуждении на длине волны 465 нм. Такие композиционные материалы могут быть использованы для создания плоских источников белого света большой площади.

Литература

1. Серова, В. Н. Нанокompозиты на основе прозрачных полимеров / В. Н. Серова // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 9. – С. 221–227.
2. Полупроводниковая лампа – источник освещения, альтернативный лампам накаливания и электролюминесцентным лампам / В. Н. Гридин [и др.] // Компьютерная оптика. – 2008. – Т. 32, № 4. – С. 375–383.
3. Полимерная люминесцентная композиция для получения белого света, возбуждаемая синим светодиодом: патент 2405804 РФ: МПК С09К11/80, С09К11/78, С09К11/02, С08К3/18 / Т. К. Лазарева, Т. И. Андреева, В. С. Осипчик. – опубл. 2010.
4. Fu, Y.-P. Preparation of $Y_3Al_5O_{12}: Ce$ powders by microwave-induced combustion process and their luminescent properties / Y.-P. Fu // J. Alloys Compd. – 2006. – V. 414, N 1–2. – P. 181–185.
5. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 306 с.

А. А. Бойко, д-р техн. наук
О. В. Давыдова, ст. препод., Н. Е. Дробышевская
Е. Н. Подденежный, д-р хим. наук
(ГГТУ им. П.О. Сухого, г. Гомель)

**ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩАЯ КЕРАМИКА
НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ
ОКСИДА ИТТРИЯ-ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ
ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ**

Нанокристаллические порошки оксида иттрия, легированные ионами европия ($Y_2O_3:Eu^{3+}$) представляет значительный интерес для формирования прозрачной лазерной керамики [1,2].

В работе [3] установлено, что солегирование $Y_2O_3:Eu$ ионами Zn и прокаливание образцов при температурах от 1000 до 1200 °С повышает интенсивность люминесценции таких порошков в несколько раз.

Существует несколько вариантов синтеза нанокристаллических люминесцентных материалов: золь-гель процесс, соосаждение гидроксидов и др. Все эти методы включают в себя смешивание исходных реагентов в жидкой фазе, формирование прекурсоров и последующую термическую обработку при температурах 1100–1200 °С. Недавно начались разработки принципиально нового метода синтеза оксидных люминофоров, основанного на процессах горения азотнокислых солей в различных органических соединениях (горючих) как варианта самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Так, достаточно широко исследованы в качестве восстановителя (горючего) лимонная кислота, карбамид, углеводы [4].

Этот метод привлекателен ввиду своей простоты, низкой стоимости, а также возможности применения для поджига смеси как термической, так и СВЧ-энергии. Целью настоящей работы является поиск и исследование новых вариантов синтеза нанокристаллических порошков $Y_2O_3-ZnO:Eu^{3+}$ и изучение возможности формирования композиционной керамики на их основе.

Получение наноструктурированных порошков оксида иттрия-цинка, легированного ионами европия $Y_2O_3-ZnO:Eu^{3+}$ на основе модифицированной цинком матрицы Y_2O_3 осуществляли методом термохимических реакций (горения) в условиях окисления-восстановления азотнокислых солей иттрия, цинка и европия в присутствии сахарозы в качестве горючего. Концентрация модифицирующего оксида цинка составляла 30 мас.% и была выбрана исходя из литературных данных [3].

Смешивание ингредиентов проводили в стехиометрическом отношении в водном растворе сахарозы, далее помещали смесь в выпарительной чашке в сушильный шкаф, нагретый до температуры 125 °С и выдерживали там до формирования вспененного твердофазного прекурсора (30 мин), состоящего из гидратированного комплекса соответствующих оксидов и органических остатков. Затем прекурсор извлекали, подвергали размолу и прокаливали на воздухе при температурах 700, 900, 1100 и 1200 °С.



Рисунок 1 – Схема двухстадийного термохимического синтеза оксидных ультрадисперсных порошков (M – Y, Zn, Eu)

Для изучения физико-химических, структурных и люминесцентных свойств синтезированных материалов использованы методы рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ДРОН-7), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп TESCAN, Чехия). Исследования параметров пористости и удельной поверхности образцов осуществлялись методом Брюнауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) с использованием эффекта адсорбции аргона в жидком азоте (ИХП НАН Украины).

Спектры люминесценции и ее возбуждения регистрировались с помощью спектрофлуориметра СДЛ-2 (ИФ НАНБ). Результаты измерений удельной поверхности и расчетные данные по величине условного диаметра частиц порошка $Y_2O_3-ZnO:Eu$ в соответствии с формулой [5] в зависимости от температуры прокаливания представлены в таблице 1.

Таблица 1– Результаты измерений удельной поверхности и расчетные данные по величине условного диаметра частиц порошка

№ образца $Y_2O_3-ZnO:Eu$	Температура, °С	Удельная поверхность, м ² /г	Условный диаметр, d , нм
1	170	30	39,76
2	700	28	42,60
3	900	11	108,44
4	1100	3,5	340,81
5	1200	1,9	627,81

Из рассмотрения таблицы следует, что удельная поверхность порошков до 700 °С практически не изменяется, а затем падает с повышением температуры прокаливания, и при температуре 1200 °С уменьшается примерно в 20 раз. Это связано, скорее всего, вначале с удалением примесных групп (ОН, NO, CO₂) с поверхности частиц порошка, а затем с уплотнением кристаллической структуры частиц матрицы Y_2O_3-ZnO и формированием более совершенной кристаллической структуры с увеличением размера агрегатов.

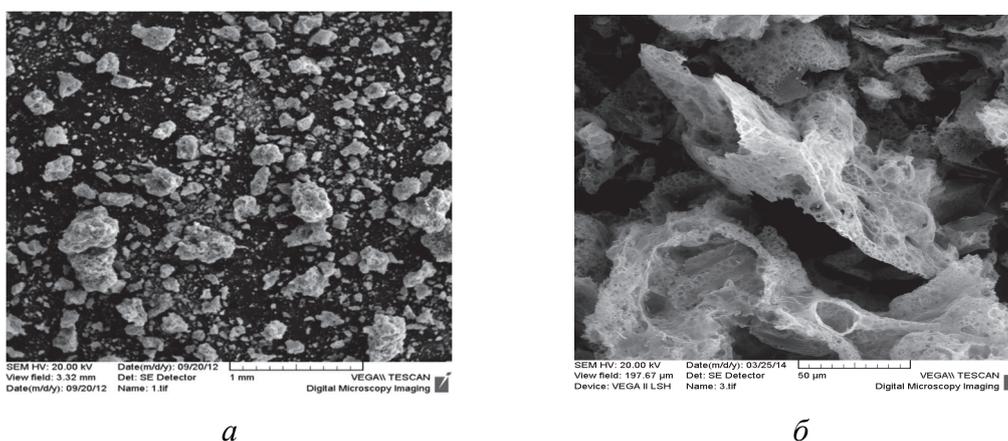


Рисунок 2 – СЭМ-изображение образцов $Y_2O_3-ZnO:Eu$, полученных методом горения, при различном увеличении

Из рассмотрения СЭМ-изображений полученных материалов (рис. 2) можно видеть, что образцы представляют собой рыхлые порошки в виде агломератов от 0,1 до 5 мм с разветвленной поверхностью,

состоящие из нанокристаллических частиц, сросшихся между собой и легко разделяемых механическим способом (в ступке или мельнице).

Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие во всех случаях кристаллической фазы оксида иттрия и фазы оксида цинка в соответствии с данными каталога JCPDS-1996 (карточка № 43-1036) и (карточка № 36-1451).

Анализ спектров люминесценции порошков $Y_2O_3-Zn:Eu$ проведенный в сравнении с литературными данными по фотолюминесценции нанокристаллических порошков $Y_2O_3:Eu^{3+}$ [9] привел к заключению, что интенсивность излучения полученных образцов при возбуждении на 467,7 нм (синяя область спектра) в значительной степени зависит от температуры обработки прекурсора.

Основным пиком при возбуждении люминофора является люминесценция на 612 нм, вызванная сверхчувствительным электрическим дипольным переходом $^5D_0-^7F_2$, что характерно для наноразмерных образцов, а интенсивность люминесценции основного пика при обработке от 700 до 1100 °С возрастает в пять раз (рис. 3).

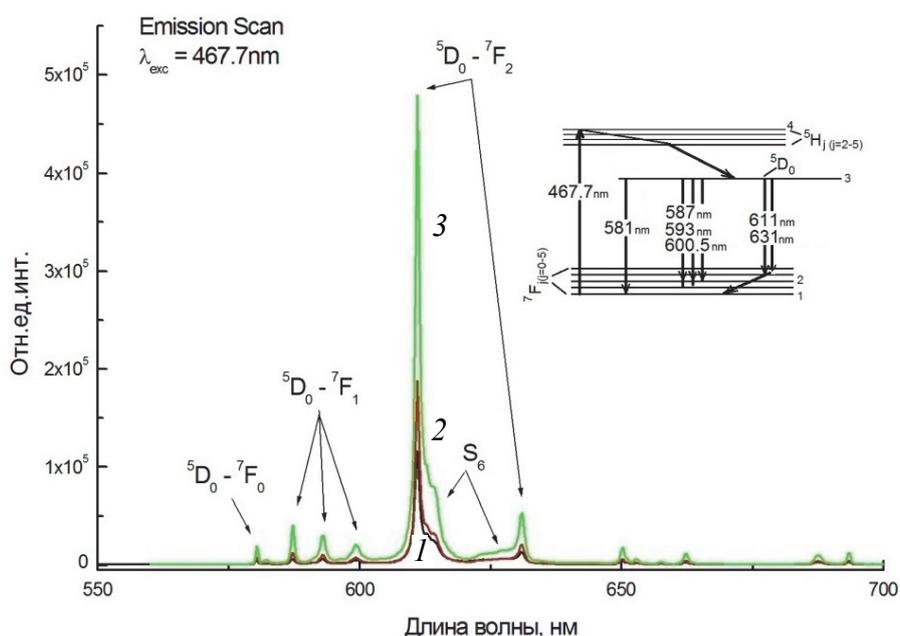


Рисунок 3 – Спектры люминесценции образцов $Y_2O_3-ZnO:Eu$, полученных прокаливанием прекурсора при различных температурах: 1 – 700°С, 2 – 900°С, 3 –1100°С

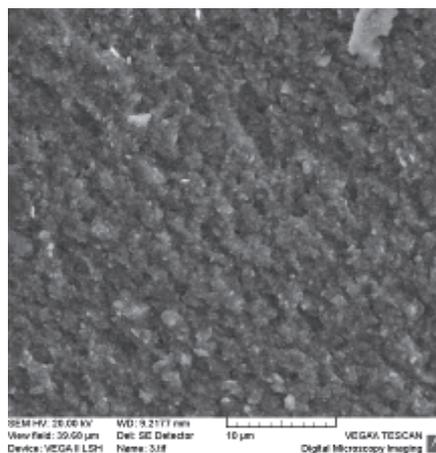
С использованием синтезированных ультрадисперсных порошков были проведены эксперименты по формированию керамики с применением техники сверхвысоких давлений и горячего прессования ($P = 8$ ГПа, $T = 550$ °С).

Керамика оксида иттрия-цинка была сформирована из порошков, размолотых с помощью планетарной мельницы Pulverizette-5 и прокаленных при температурах 700, 900 и 1100 °С на воздухе.

При использовании для прессования керамики порошков Y_2O_3 - $ZnO:Eu$, прокаленных при температуре 700 °С формируется полупрозрачная керамика светло-желтого цвета с размером зерна 2–3 мкм (рисунок 4), а при обработке порошков прекурсоров при температурах 900 и 1100 °С керамика получается менее плотная и непрозрачная с размером зерна 5–10 мкм (таблица 2).

Таблица 2 – Формирование керамики методом горячего прессования

№ образца –ZnO:Eu	T, °С	Параметры формования керамики	Средний размер зерна, мкм	Результат
		Давление 8 ГПа, T =550 °С	–2 мкм	Полупрозрачная керамика
		Давление 8 ГПа, T =550 °С	–5 мкм	Непрозрачная керамика
		Давление 8 ГПа, T =550 °С	–10 мкм	Непрозрачная керамика



a

б

Рисунок 4 – Полупрозрачная композиционная керамика.

a – вид фрагмента полупрозрачной керамики (обр. №1). Ув.200^x;

б – СЭМ – изображение скола керамики (обр. №1)

Полученная керамика демонстрирует излучение фотolumинесценции в красной области (основной пик люминесценции – 610 нм) при возбуждении на длине волны 468 нм.

Такая керамика может быть перспективна в качестве материала твердотельных фотolumинесцентных преобразователей излучения

синего светодиода в красную область спектра и может являться основой светильников красного цвета излучения (световые приборы, тревожная сигнализация).

Проведен синтез нанокристаллических порошков оксида иттрия-цинка $Y_2O_3-ZnO:Eu^{3+}$ методом термохимических реакций (горения) в условиях окисления-восстановления азотнокислых солей иттрия, цинка и европия в присутствии сахарозы в качестве горючего.

Установлено, что в результате реакции получают рыхлые агломерированные порошки, а размеры нанокристаллических первичных частиц составляют от 60,0 нм до 0,1 мкм в зависимости от температуры прокаливания (от 700 до 1100 °С).

Измерение спектров фотолюминесценции выявило максимум в красной области спектра при возбуждении на длине волны 460,7 нм и зависимость интенсивности излучения от температуры обработки.

Литература

1. Оптически прозрачная керамика на основе оксида иттрия с использованием карбонатных и алкоксидных прекурсоров / А. В. Беляков [и др.] // Стекло и керамика. – 2006. – №8. – С.17.

2. Cathodoluminescence change of $Y_2O_3:Eu$ phosphors by incorporation of Zn ions / S.N. Shin [et al.] // Solid state comm. – 2005. – №135. – P.30.

3. Luminescence studies of europium doped yttrium oxide nano phosphor / J. R. Jayaramaiah [et al.] // Sensors and Actuators B: Chem. – 2012. – Vol. 173. – P. 234.

4. Synthesis and characterization of $Eu:Y_2O_3$ nanoparticles / H. Huang [et al.] // Nanotechnology. – 2002. – Vol. 13, № 3. – P. 318.

5. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег. – М.: Мир, 1970. – 407 с.

И. А. Левицкий, д-р техн. наук, проф.
Е. И. Редько, студентка
(БГТУ, г. Минск)

ИЗНОСОСТОЙКИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА

Глазурные покрытия плиток для керамогранита представляют собой стеклокристаллические композиции, в которых в процессе обжига формируются кристаллические фазы, равномерно распределенные в стекломатрице и обеспечивающие высокую термическую, химическую стойкость и износостойкость, а также другие физико-химические характеристики покрытий.

Известно, что диоксид титана в составе глазури придает им высокую степень глушения за счет формирования центров кристаллизации по всему объему покрытия. Кроме того, TiO_2 способен повышать вязкость расплава, тем самым обеспечивает высокую степень разлива глазури [1]. Кроме того, диоксид титана вызывает фотоиндуцированное уничтожение патогенных бактерий и вирусов в условиях действия «мягкого» ультрафиолетового излучения, а также самоочищение поверхности глазурного слоя [2].

Целью работы явилось разработка рецептур сырьевых композиций и получение полуфриттованных титансодержащих глазурей повышенной износостойкости для керамогранита, установление закономерностей изменения их физико-химических и эксплуатационных свойств во взаимосвязи со структурой и фазовым составом.

Сырьевая композиция для получения глазурей включала следующие компоненты, мас. %: полевой шпат марки ПШС–0,02–21 в количестве 22,5–32,5; глинозем марки NO–105 – 7,5–15,0; многокальциевую алюмоборосиликатную фритту 2/154 (производственный состав ОАО «Керамин») – 20,0–30,0. Постоянными составляющими в композиции являлись, мас. %: доломит класса 4 марки А – 17,0 %, диоксид титана технический – 10 %, а также кварцевый песок марки ОВС–50; глину «Гранитик-Веско», каолин марки АК Prime и волластонитовый концентрат примерно в одинаковых соотношениях, суммарное количество которых составляет 13,0 %.

Глазурный шликер готовился совместным мокрым помолом компонентов сырьевой композиции в шаровой мельнице типа Speedy (Италия) до остатка на сите № 0056 в количестве 0,1–0,3 % с введением 0,2 % сверх 100 % составляющих триполифосфата натрия с целью

повышения реологических характеристик. Влажность глазурной суспензии составляла 45–50 %, рабочая плотность – 1720 ± 20 кг/м³.

Полученные глазурные суспензии наносились на поверхность высушенной до влажности не более 0,5 % плитки и подвергались сушке при температуре 102 ± 2 °С с последующим обжигом в производственной конвейерной печи при температуре 1200 ± 5 °С в течение 49 ± 2 мин.

Обширная область качественных глазурей характеризовалась глянцевым матовым покрытием белого цвета с хорошим равномерным разливом и отсутствием дефектов. Имелись немногочисленные составы, не обеспечивающие качественного покрытия, характеризующиеся шероховатостью глазурного покрытия, недостаточным разливом и наличием микроскопических неоднородностей.

Белизна глазурей определялась с помощью блескомер ФБ–2 с использованием в качестве эталона баритовой пластинки, блеск измеряли на этом же приборе в сравнении с эталоном – увиолевым стеклом. Значения белизны синтезированных качественных покрытий находились в интервале 65–70 %, показатели блеска составляли от 7 до 15 %, что позволило отнести их к матовым покрытиям.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) глазурей, определенный на электронном dilatометре DIL 402 РС фирмы Netzch (Германия), в интервале температур 20–400 °С, составил $(62,9–74,9) \cdot 10^{-7}$ К⁻¹ при ТКЛР керамической основы $76,8 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹.

Все глазурные покрытия являлись химически стойкими к раствору №3 по ГОСТ 27180 при воздействии его в течение 6 ч.

Изучение фазового состава с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker (Германия) позволило установить, что основными кристаллическими фазами, присутствующими в глазурном покрытии, являются анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ (0,320; 0,318 и 0,404 нм). Кроме того, присутствует сфен $\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$, (0,324; 0,300; 0,261 нм).

Проведенные исследования фазового состава позволили объяснить причину формирования покрытий белого цвета. Известно, что в титаносодержащих глазурях в качестве основной кристаллической фазы формируется рутил, обеспечивающий покрытию окраску преимущественно желтого цвета с различными оттенками.

В ряде работ [1, 3–5] исследована возможность регулирования окраски титаносодержащих фриттованных подобного оксидного состава глазурей путем введения определенного количества оксидов щелочных металлов. Авторы [3] связывают тип выделяющихся фаз со степенью кислотности расплава, выражаемой формулой: $K = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 / \text{RO} + \text{R}_2\text{O})$, где $\text{RO} = \text{CaO} + \text{MgO}$; $\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$.

Установлена следующая взаимосвязь показателя кислотности с видом глушащих кристаллических фаз и цветом покрытия. При значениях K меньше 10 наблюдается выделение анатаза с обеспечением белого цвета покрытия, как и при $K=3,5-5$, когда также обеспечивается выделение сфена. В области значений от 5 до 10 формируются заглушенные покрытия желтого или кремового цвета, поскольку выделяются рутил с анатазом и сфеном. При значениях K меньше 3,5 глазури не глушатся.

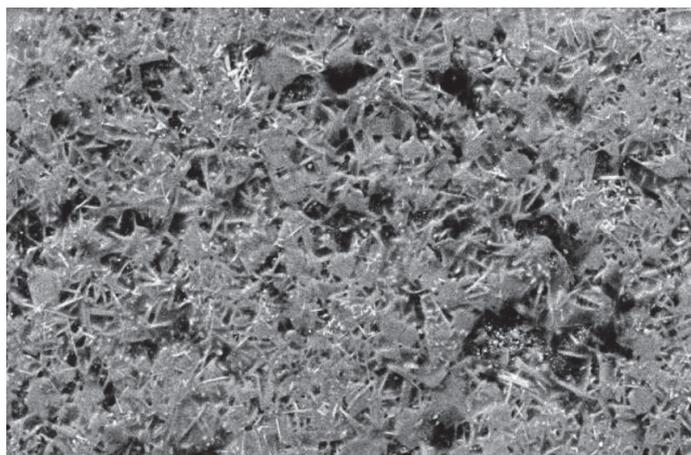
В работе [4] установлено, что фазовый состав, цвет и другие свойства возможно регулировать изменением содержания кремнезема в составах. Показано, что фриттованные глазури, содержащие SiO_2 менее 2 мас. % дают серовато-желтое покрытие с матовой поверхностью. Глазури, содержащие от 23,3 до 40,0 мас. % SiO_2 окрашены в желтый цвет; при содержании от 45 до 53 мас. % SiO_2 – в кремовой. Покрытия, содержащие более 53 мас. % SiO_2 , обеспечивают белое глушение.

В исследованиях Н. М. Бобковой с сотрудниками [5] при изучении процессов фазообразования во фриттованной глазурной системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ получены иные результаты. При $K=3,8$ обеспечено формирование устойчивого желтого покрытия за счет кристаллизации рутила. Установлено, что при содержании TiO_2 в количестве 5 мол. % основными кристаллическими фазами являются анортит или анортит и сфен; при содержании TiO_2 в количестве 10 – 15 мол. % превалирует сфен или сфен и анортит, а при 15 – 20 мол. % TiO_2 активно выделяется рутил или рутил со сфеном. Показано также, что сфен формируется преимущественно в составах с соотношением $\text{TiO}_2 : \text{CaO}$ менее 1.

Проведенные нами вычисления подтверждают выводы работ [3,5], сделанные в части кристаллизации анатаза и формирования глазури белого цвета. В синтезированных нами полуфриттованных глазурях коэффициент кислотности K составляет 1,7 – 2,0, что согласуется с данными исследований [1]. Соотношение $\text{TiO}_2 / \text{CaO}$ в полученных нами покрытиях белого цвета также находится в соответствии с данными работы [3] и составляет 0,46 – 0,54. Что же касается содержания SiO_2 , то в синтезированных нами составах его количество варьирует от 35,6 до 39,3 мас. %, что не согласуется с выводами работы [5]. Причинами этого могут быть повышенная на 50–80 °С температура обжига покрытия в нашем случае, а также использование полуфриттованных составов.

Микронзондовый анализ проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM–5610 LV с системой химического анализа EDXJED–2201 JEOL (Япония). Изображения были получены с реальной поверхности образцов.

Структура синтезированных нами покрытий представлена преимущественно кристаллами призматического габитуса, по-разному ориентированными на поверхности глазури, что иллюстрирует рисунок.



— 50 мкм

Рисунок – Электронно-микроскопический снимок поверхности глазурного покрытия оптимального состава

Размер их составляет от 1,2 до 10 мкм. Кристаллы сцементированы стекловидной фазой и равномерно распределены по поверхности покрытия. Наличие указанных кристаллических фаз в глазури может свидетельствовать о том, что синтезированный материал обладает значительным количеством кристаллических образований, обеспечивающих высокую износостойкость покрытий. Стекловидная фаза в объеме покрытия не превышает 20 %. Совместное присутствие анортита и сфена обеспечивает белую окраску глазури матовой бархатистой фактуры. Характерной особенностью синтезированных покрытий является увеличенное количество кристаллических образований на поверхности огневого зеркала покрытия по сравнению с глубинными слоями. Это, очевидно, обусловлено более интенсивной диффузией расплава к огневой поверхности для уменьшения имеющегося здесь избытка свободной энергии. Кроме того, это может быть обусловлено более длительным существованием границ раздела по сравнению с глубинными слоями, где поверхность раздела фаз внутри слоя перестает существовать еще до конца обжига из-за процессов спекания составляющих и удаления газовой фазы [1].

Сформированная структура и фазовый состав глазурных покрытий обеспечили высокие значения термостойкости, составляющие 175–1750 °С и 3-ю степень износостойкости покрытий.

Дифференциально–сканирующей калориметрией, выполненной на установке DSC 404 F3 фирмы Netzsch (Германия), изучены термические процессы, происходящие в сырьевой композиции глазурной шихты при нагревании. При температуре 271 – 280 °С наблюдается слабый эндоэффект, связанный с удалением физически связанной воды, содержащейся в сырьевых материалах.

Эндотермические эффекты при 495 – 498 °С обусловлены удалением гидроксильной воды из глинистых минералов, а при 573 °С – модификационное превращение кварца. Разложение $MgCO_3$, входящего в состав доломита, характеризуется глубоким эндоэффектом с максимумом при 749 – 770 °С с образованием MgO и $CaCO_3$. Экзотермические эффекты при 863 – 872 °С обусловлены кристаллизацией анортита. В интервале температур 1143 – 1173 °С эндоэффекты малой интенсивности связаны с плавлением составляющих компонентов глазурной шихты.

Проведенные исследования показали возможность получения титансодержащих матовых покрытий белого цвета для керамогранита, обладающих высокими значениями физико-химических и эксплуатационных свойств.

Литература

1. Левицкий, И. А. Легкоплавкие глазури для облицовочной и бытовой керамики / И. А. Левицкий. – Минск: БГТУ, 1999. – 395 с.
2. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity / H. A. Foster [etal.] // Applied Microbiology and Biotechnology. – 2007. – Vol. 90, iss. 6. – P. 1847–1868.
3. Влияние некоторых компонентов на свойства титановых глазурей / П. Г. Паукш [и др.] // Неорганические стекла, покрытия и материалы: Сб. ст. – Рига: Рижск. политехн. ин-т, 1983. – Вып. 2. – С. 163–169.
4. Исследование глазурей и композиционных покрытий с титановым глашением / П. Г. Паукш [и др.] // Неорганические стекла, покрытия и материалы : Сб. ст. – Рига: Рижск. политехн. ин-т, 1989. – Вып. 8. – С. 193–197.
5. Бобкова, Н. М. Фазообразование в титансодержащих системах, используемых для получения глазурей / Н. М. Бобкова, Л. В. Болобан, С. А. Гайлевич // Стекло и керамика. – 1997. – № 1. – С. 17–19.

М. В. Дяденко, канд. техн. наук, доц.
А. Г. Сидоревич, магистрант
(БГТУ, г. Минск)

СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИЕ РАДИОЗАЩИТНЫЕ СТЕКЛА

Развитие телевидения мобильной и радиосвязи, сети Интернет вызывает значительное «загрязнение» окружающей среды. Защита от электромагнитного излучения может быть обеспечена за счет использования радиоотражающих или радиопоглощающих материалов: пористых материалов и стекла. В связи с этим приобретает актуальность проблема разработки качественно новых эффективных методов и средств защиты от сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения. Радиозащитные стекла предназначены для ослабления электромагнитного излучения СВЧ-диапазона. Взаимодействие стекол с электромагнитным полем предопределяет комплекс особых требований к ним: они должны быть термостойкими, не проявлять признаки фазового разделения в температурном интервале их формирования, характеризоваться высокими значениями тангенса угла диэлектрических потерь, величины поглощения или отражения электромагнитного излучения СВЧ-диапазона. Термостойкость характеризует способность опытных стекол выдерживать резкие перепады температур без разрушения и зависит в первую очередь от температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР). Мерой отклика материала на внешнее электрическое поле является комплексная диэлектрическая проницаемость. Диссипация микроволновой энергии обычно характеризуется так называемым фактором потерь, $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$.

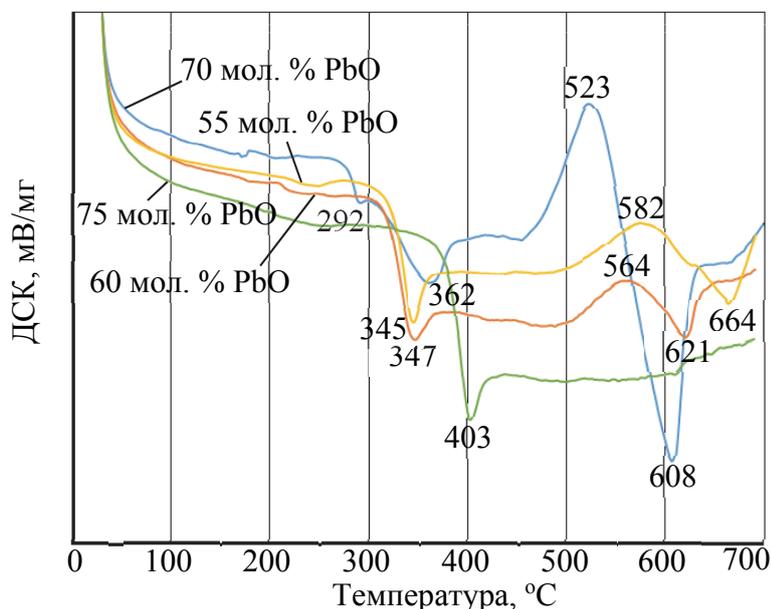
Целью данных исследований явилось изучение влияния химического состава свинцовоборатных стекол, температуры и частоты электромагнитного поля на уровень их теплофизических и электрофизических свойств.

В качестве основы для исследований определена система $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$, выбор которой обусловлен тем, что с одной стороны в ней присутствует PbO , способствующий появлению в стеклах электронной проводимости, а с другой стороны, наличие в составе стекол оксидов щелочных металлов обеспечивает повышение диэлектрических потерь за счет образования немостиковых атомов кислорода и, как результат, будет способствовать ослаблению электромагнитного излучения СВЧ-диапазона.

Синтез исследуемых стекол осуществлялся в электрической печи периодического действия в фарфоровых тиглях при максимальной тем-

пературе 1000 ± 50 °С с выдержкой при ней 2 ч. По результатам синтеза установлено, что стекла с постоянным содержанием V_2O_5 , составляющим 10 мол. %, характеризуются наличием непровара. В связи с этим в дальнейших опытах стекла данных составов рассматриваться не будут.

По результатам оценки кристаллизационной способности опытных стекол методом градиентной термообработки при максимальной температуре 760 °С и выдержке при ней 1 ч установлено, что образцы с содержанием PbO 65–70 мол. % в интервале температур 400–760 °С проявляют признаки объемной кристаллизации. Область составов стекол с минимальной склонностью к кристаллизации ограничена содержанием оксидов, мол. %: 55–60 PbO , 5–15 ZnO , 15–25 V_2O_5 . Полученные результаты находят подтверждение в разрезе данных дифференциально-сканирующей калориметрии (рис. 1).



3, 8, 12, 15 – номера составов стекол

Рисунок 1 – Кривые ДСК опытных стекол

На приведенных зависимостях четко прослеживается наличие как эндоэффектов в интервале температур 290–400 °С, обусловленных началом размягчения стекол, так и экзоэффектов в интервале 500–600 °С, связанных с кристаллизацией стекол. Определение ТКЛР в интервале 20–300 °С осуществлялось dilatометрическим методом. По результатам исследований установлено, что величина данного показателя изменяется в пределах $(104–146) \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Определяющее влияние на величину ТКЛР опытных стекол оказывает содержание PbO , поскольку степень полимеризации структурного каркаса стекла определяет величину

термического расширения: чем меньше структурных разрывов, тем ниже ТКЛР стекла. Эквимолярная замена PbO на ZnO в количестве от 10 до 25 мол. % способствует увеличению степени «сшитости» структуры стекла (полимеризации) и, как результат, снижению величины ТКЛР. При эквимолярной замене оксида цинка на B₂O₃ в количестве от 15 до 30 мол. % также наблюдается уменьшение термического расширения опытных стекол.

Наиболее оптимальной с точки зрения получения стекол радиозащитного назначения является область стекол с содержанием оксида цинка, составляющим 20–25 мол. %.

Теплоемкость характеризует способность материала поглощать энергию, которая определяется колебательным спектром. Данный показатель определяет скорость выравнивания температуры по толщине изделия и, как следствие, термостойкость стекла. Ниже представлена зависимость удельной теплоемкости опытных стекол от температуры при различном содержания оксидов бора и свинца.

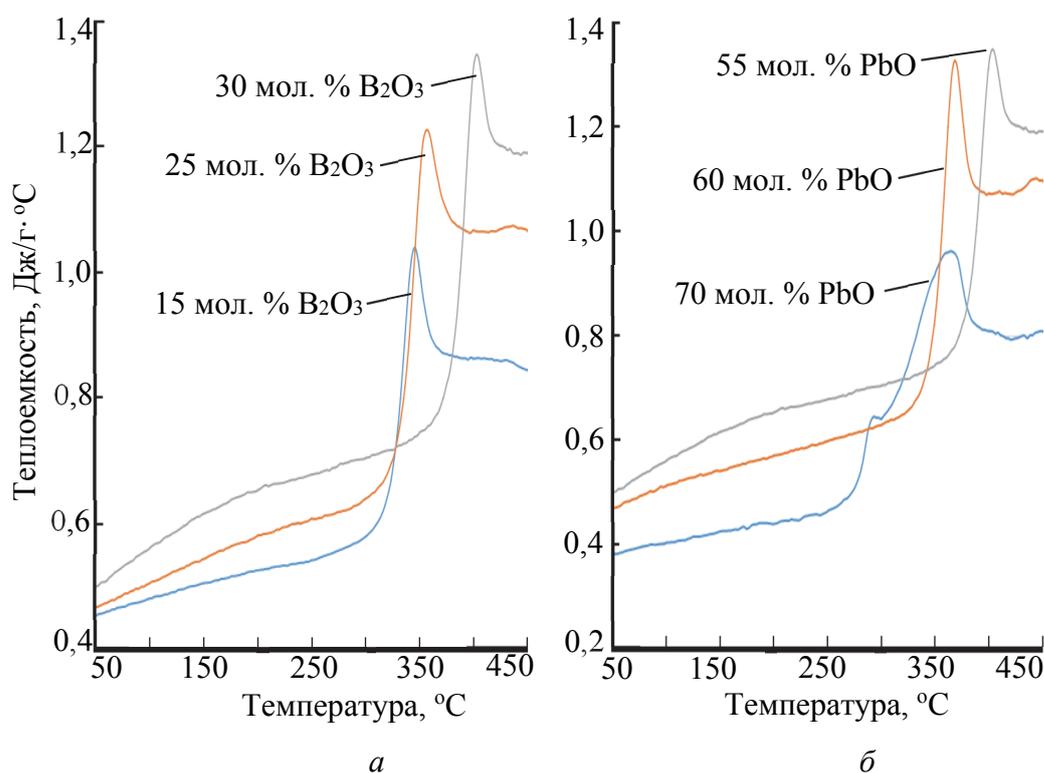


Рисунок 2 – Теплоемкость опытных стекол при различном содержании B₂O₃ (а) и PbO (б)

В соответствии с рис. 2а, по мере роста содержания оксида бора от 15 до 30 мол. % наблюдается увеличение теплоемкости исследуемых стекол во всем температурном интервале за счет деполимеризации

структурной сетки стекла, вызванной ростом доли трехкоординированного бора и уменьшения тетраэдрических группировок $[\text{BO}_4]$. Как известно, деполимеризация структурной сетки обуславливает рост величины теплоемкости. Как следует из рис. 2б, увеличение содержания оксида свинца в пределах от 55 до 70 мол. % способствует уменьшению величины теплоемкости опытных стекол за счет повышения степени связности структурной сетки стекла. Кроме того, известно [1], что наиболее низкой теплоемкостью обладают стекла с высоким содержанием тяжелых элементов. На всех представленных зависимостях в интервале температур, отвечающих твердому состоянию стекла, наблюдается пропорциональное изменение величины теплоемкости с ростом температуры. При повышении температуры до значений, соответствующих интервалу стеклования, отмечено резкое увеличение теплоемкости. Это обусловлено соответствующей структурной релаксацией, происходящей в стеклообразном состоянии. Рост удельной теплоемкости отражает увеличение конфигурационной энтропии, что становится возможным в высоковязком и жидком состоянии [2].

Наиболее оптимальными с точки зрения получения материалов радиозащитного назначения являются стекла с постоянным содержанием оксида бора, составляющим 15 мол. %, для которых теплоемкость минимальна в изучаемой системе. Результаты исследования теплофизических свойств опытных стекол (ТКЛР, удельная теплоемкость) находят подтверждение в разрезе изучения их структуры методом инфракрасной спектроскопии.

На ИК-спектрах опытных стекол присутствуют 4 основные полосы поглощения, см^{-1} : в области 1250–1300, 1150–1200, 1000–1050 и 700–730.

В соответствии с работой [3], полоса поглощения в области 1250–1300 см^{-1} обусловлена валентными антисимметричными колебаниями треугольников $[\text{BO}_3]$, а в области частот 1150–1200 см^{-1} – валентными антисимметричными колебаниями концевых группировок $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}^-$, при этом интенсивность последней возрастает с ростом содержания ZnO от 5 до 20 мол. %, вводимого взамен оксида свинца. Полоса вблизи 905–920 см^{-1} принадлежит колебаниям тетраэдров $[\text{BO}_{4/2}]^-$ в пентаборатных группировках, а в области 710–720 см^{-1} – деформационным колебаниям смешанного мостика $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$. Ее интенсивность усиливается с ростом количества ZnO от 5 до 20 мол. %.

Электрофизические свойства опытных стекол оценивались волноводным методом в диапазоне 1–3 ГГц, по результатам которого установлено, что показатель ослабления электромагнитного излучения СВЧ-диапазона опытных стекол изменяется от 0,48 до 2,90 дБ/мм, коэффициент стоячей волны – в пределах от 0,33 до 1,13 дБ/мм, а тангенс угла диэлектрических потерь – от 0,30 до 3,10. На рис. 3 приведено влияние оксида свинца на величину КСВ.

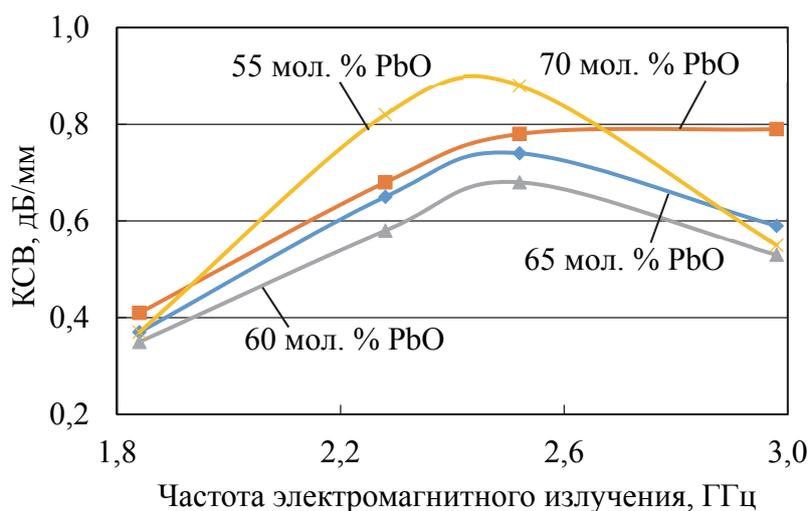


Рисунок 3 – Зависимость КСВ опытных стекол от частоты электромагнитного поля при различном содержании PbO

Из рис. 3 видно, что влияние частоты прилагаемого электромагнитного поля на величину КСВ неоднозначно: в интервале значений 1,84–2,52 ГГц наблюдается рост данного показателя, дальнейшее ее повышение вызывает уменьшение коэффициента стоячей волны. При этом, чем ниже содержание оксида свинца, тем четче выражен экстремум в интервале частот 2,45–2,55 ГГц. Рост содержания PbO вызывает смещение максимума на представленных зависимостях в область более высоких частот. Для стекла, включающего 70 мол. % PbO, величина КСВ в интервале значений 2,52–2,98 ГГц практически не зависит от частоты прилагаемого электромагнитного поля. Вместе с тем, чем ниже в составах исследуемых стекол содержание ZnO, тем менее выражен экстремум в области 2,40–2,52 ГГц.

Рост содержания ZnO, как и в предыдущем случае, вызывает смещение максимума в область более низких частот. На рис. 4 приведена зависимость показателя ослабления от содержания оксида цинка, вводимого взамен В₂О₃, при различной частоте прилагаемого электромагнитного поля.

Как видно из рис. 4, увеличение частоты электромагнитного поля от 1,84 до 2,52 ГГц, вызывает уменьшение показателя ослабления. Следует отметить, что показатель ослабления электромагнитного излучения СВЧ-диапазона преимущественно определяется величиной частоты электромагнитного поля: с ростом ее значений от 1,84 до 2,52 ГГц показатель ослабления уменьшается, при дальнейшем повышении частоты до 2,98 ГГц – возрастает.

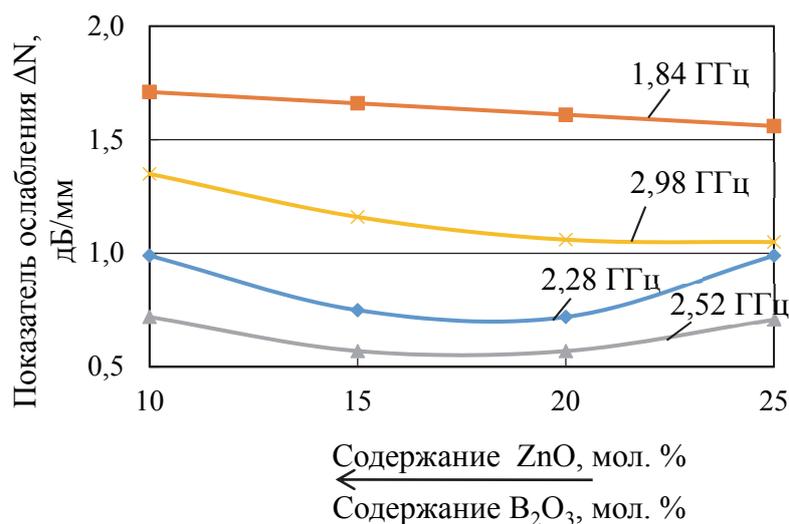


Рисунок 4 – Зависимость показателя ослабления опытных стекол при различном содержании ZnO, вводимого взамен B₂O₃

Изменение содержания оксида цинка, вводимого взамен B₂O₃, от 5 до 20 мол. % при частотах 1,84 и 2,98 ГГц вызывает снижение показателя ослабления, а приложение к стеклу электромагнитного поля с частотой 2,28 и 2,52 ГГц вызывает появление минимума на представленных кривых при содержании ZnO, составляющем 15–20 мол. %. Данная закономерность, по-видимому, обусловлена величиной поляризации, которая определяет поведение материала при взаимодействии с СВЧ-излучением.

По результатам изучения электрофизических характеристик установлено, что в наибольшей степени ослабляют электромагнитное излучение в диапазоне 1–3 ГГц стекла системы Na₂O–K₂O–ZnO–PbO–B₂O₃ с содержанием ZnO/B₂O₃, составляющим 0,2–1,0.

Таким образом, по результатам проведенных исследований определена область стекол, которые максимально полно отвечают предъявляемым к ним требованиям по величине тепло- и электрофизических характеристик. Данные стекла могут быть основой для получения радиозащитных материалов на их основе.

Литература

1. Сивко, А. П. Технология электролампового стекла / А.П. Сивко. – Саранск: Изд-во Мордовского ун-та, 2015. – 626 с.
2. Kingery, W.D. Introduction to Ceramics / W.D. Kingery, Н.К. Bowen, D.R. Uhlmann. – Singapore: John Wiley, 1991. – 589 p.
3. Осипов, А.А. Спектроскопия и структура щелочноборатных стекол и расплавов / А.А. Осипов, Л.М. Осипова, В.Н. Быков. Екатеринбург: Уро РАН, 2009. – 174 с.

Т. В. Колонтаева, канд. техн. наук, доц.

М. А. Шабура, магистрант
(БНТУ, Минск)

Т. И. Зубарь, ст. науч. сотр.
(НПЦ по материаловедению, Минск)

Е. М. Дятлова, канд. техн. наук, доц.

А. В. Бука, студ.
(БГТУ, Минск)

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИТАНАТОВ БАРИЯ И ВИСМУТА

Многокомпонентные системы сложных оксидов являются перспективной основой получения высокоэффективных сегнетокерамических материалов различного назначения. Многокомпонентные системы имеют ряд преимуществ по сравнению с составляющими их двойными системами. С увеличением числа компонентов системы растет мерность морфотропной области. Введение новых компонентов, образующих твердые растворы с компонентами исходной системы, позволяет в широких пределах изменять состав, а следовательно, и параметры твердых растворов и получать большое разнообразие свойств материалов. Благодаря этому на основе одной многокомпонентной системы можно получать материалы для различных областей применений, что удобно для их производства. С увеличением числа компонентов системы повышается эффективность твердых растворов. Кроме того, с ростом числа компонентов улучшается технологичность систем. Это, вероятно, связано с тем, что гетеровалентные замещения при увеличении набора входящих в твердый раствор ионов приводят к образованию дополнительной концентрации точечных дефектов, обеспечивающих интенсивное протекание диффузионных процессов, а следовательно, процесса спекания, формирования оптимальной микроструктуры и физических свойств керамики [1].

Целью данной научной работы является синтез сегнетокерамических материалов на основе твердых растворов титанатов бария и висмута и изучение их структуры.

Исследование велось по двум направлениям: одностадийный и двухстадийный синтез твердых растворов. В соответствии с первой технологией титанат бария BaTiO_3 и титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ синтезировались отдельно по керамической технологии. Для синтеза базового титаната бария в качестве исходных компонентов использовали карбонат

бария и оксид титана. В соответствии с диаграммой состояния двухкомпонентной системы «BaO-TiO₂» (рис. 1) химическое соединение BaTiO₃ образуется при стехиометрическом соотношении оксидов BaO и TiO₂ и плавится конгруэнтно при температуре 1612 °С [2].

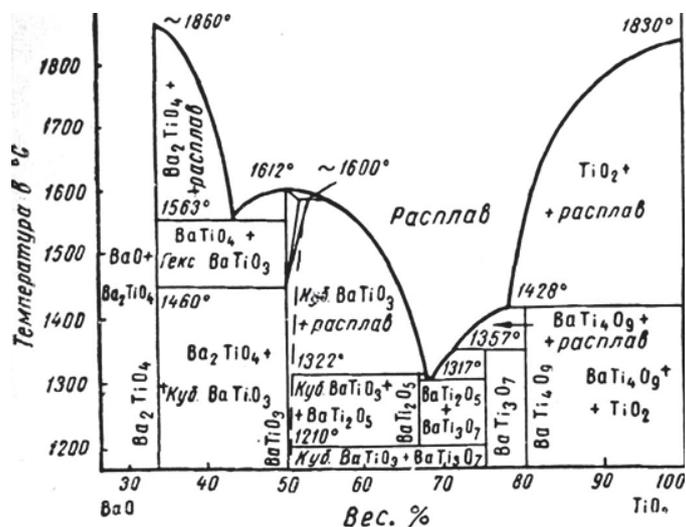


Рисунок 1 – Диаграмма состояния двухкомпонентной системы «BaO-TiO₂»

Для синтеза базового титаната висмута в качестве исходных компонентов использовали оксид висмута и оксид титана. В соответствии с диаграммой состояния двухкомпонентной системы «Bi₂O₃-TiO₂» (рис. 2) химическое соединение Bi₄Ti₃O₁₂ образуется при соотношении 2:3 оксидов Bi₂O₃ и TiO₂ и плавится инконгруэнтно при температуре 1210°C.

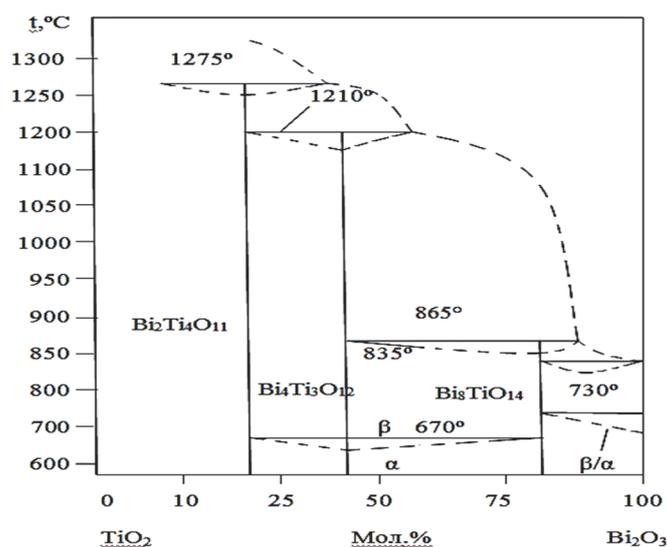


Рисунок 2 – Диаграмма состояния двухкомпонентной системы «Bi₂O₃-TiO₂»

Рассчитанные количества оксидов взвешивались и смешивались. Исходные смеси компонентов готовились путем помола в микрошаровой мельнице в течение 20 минут.

Исходные смеси компонентов подвергались высокотемпературной обработке в электрической печи. Температура спекания при синтезе BaTiO_3 составила 1250 °С. Температура спекания при синтезе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ составила 1050 °С. Выдержка смесей при максимальной температуре составила 2 часа. Далее полученные спеки измельчали до удельной поверхности приблизительно 7000 $\text{см}^2/\text{г}$ и смешивали в заданных пропорциях для синтеза трехкомпонентной сегнетокерамики в системе $\text{BaO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$. Формование опытных образцов в виде дисков диаметров 10 мм толщиной 2 мм производилось методом прессования при удельном давлении 30 МПа. В качестве связующего вещества использовался поливиниловый спирт. Полученные образцы спекали при температуре 1150 °С.

Структура образцов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа серии EVO (Zeiss, Германия). Принцип действия микроскопа основан на взаимодействии электронного пучка с поверхностью объекта. Электронный луч непрерывно сканирует тот участок поверхности объекта, изображение которого формируется микроскопами.

При этом каждая точка поверхности объекта, в границах поля зрения микроскопов, отображается соответствующей точкой на формируемом изображении. При взаимодействии электронного луча с поверхностью объекта одновременно возникает сразу несколько ответных сигналов. В зависимости от того, какой детектор сигнала в данный момент включен, микроскопы формируют то или иное конкретное изображение. Микроскопы укомплектованы тремя детекторами, позволяющими получать электронно-микроскопические изображения: два детектора вторичных электронов, а также детектором отраженных электронов.

Структура образцов при разном увеличении показана на рис. 3. Из приведенных снимков видно, что структура синтезированного керамического материала, достаточно однородная.

На рис. 4 отмечены области структуры образца, для которых регистрировались спектры распределения химических элементов и определялось их количественное соотношение

В результате анализа результатов установлено, что диапазон содержания основных химических элементов для представленного фрагмента структуры составляет: для Ti (56,0 – 80,1)%; для Bi (13,0 – 38,0) %; для Ba (0,5 – 5,0) %. Анализ полученных результатов показал, что элементный химический состав образцов, полученных по двухстадийной технологии предварительного синтеза базовых титанатов бария и висмута с последующим спеканием, достаточно однородный, с преобладанием титана.

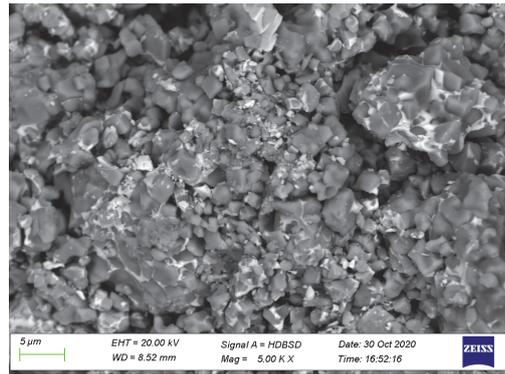
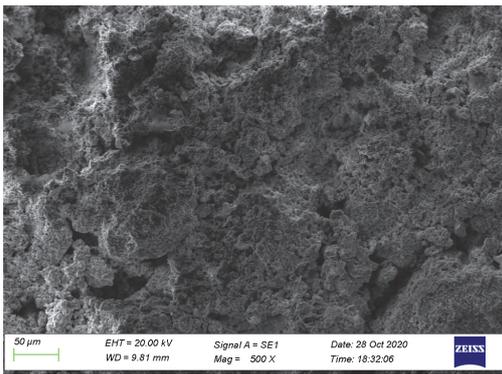
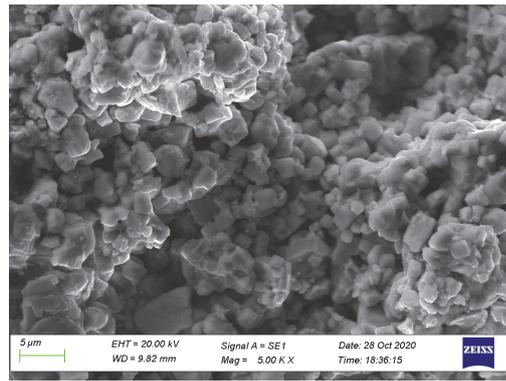
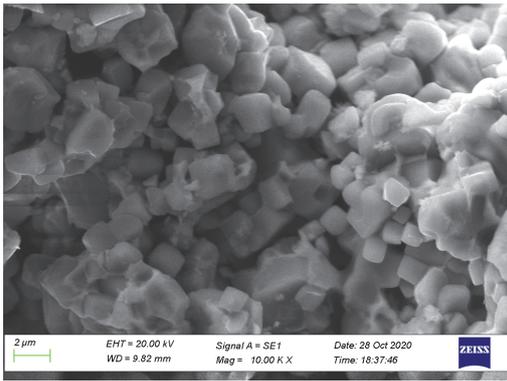


Рисунок 3 – Структура образцов сегнетокерамики, полученной по двухстадийной технологии

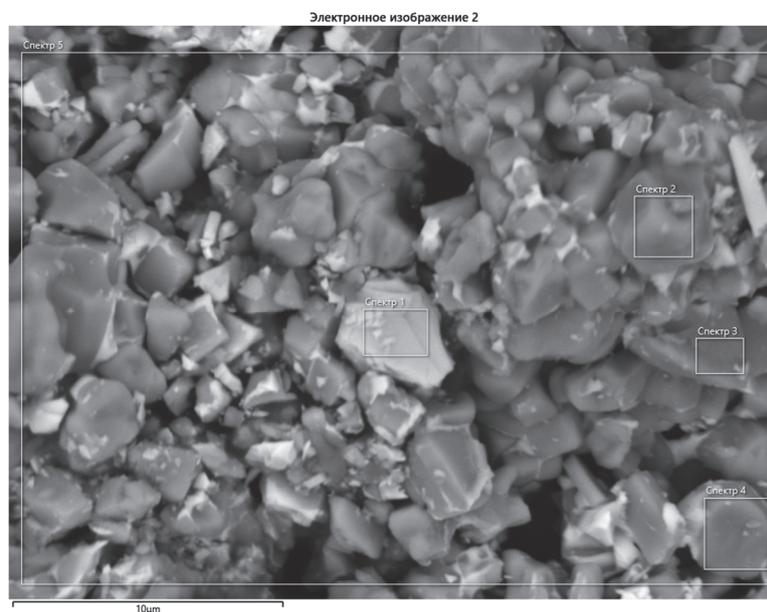


Рисунок 4 – Области для определения элементного состава

В результате исследования образцов методом РФА установлено, что синтезированные материалы представляют собой твердые растворы замещения с основной кристаллической фазой $\text{BaVi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$.

В соответствии со второй технологией, сегнетокерамика на основе твердых растворов титаната бария-висмута синтезировалась одностадийным методом. Для синтеза использовали карбонат бария, оксид титана и оксид висмута. Формование цилиндрических образцов после смешивания исходных компонентов производили аналогично двухступенчатой технологии. Образцы подвергались высокотемпературной обработке в электрической печи. Температура спекания составила 1150 °С. Выдержка при максимальной температуре спекания составила 2 часа. Структура образцов при разном увеличении показана на рис. 5.

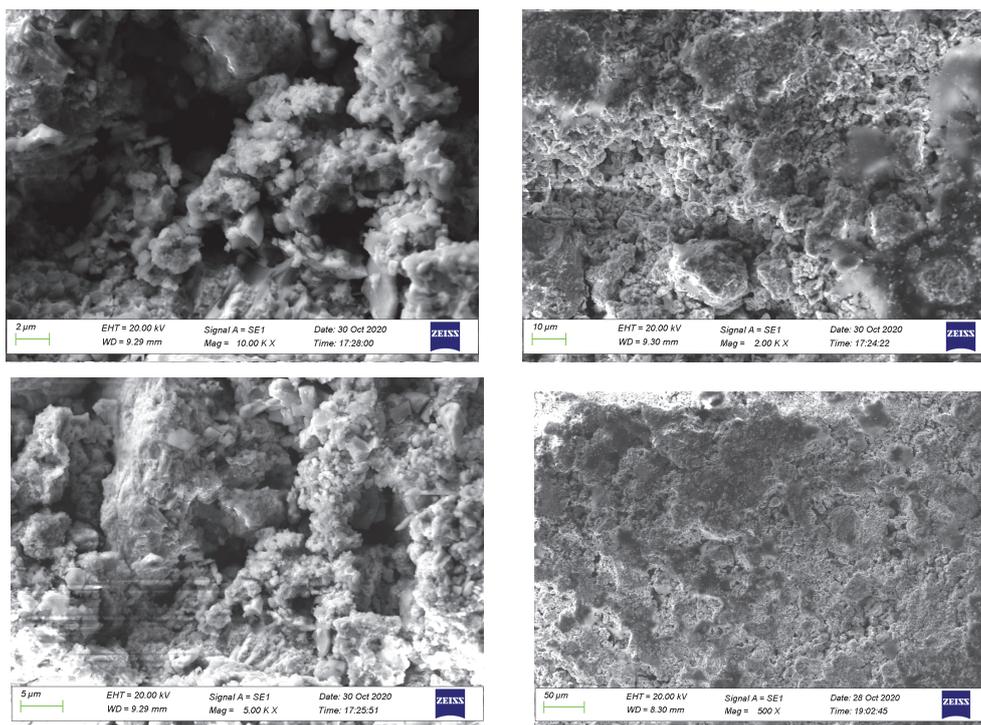


Рисунок 5 – Структура образцов сегнетокерамики, полученной по одностадийной технологии

На рис. 6 отмечены области структуры образца, для которых снимались спектры распределения химических элементов и определялось их количественное соотношение.

В результате анализа результатов установлено, что диапазон содержания основных химических элементов структуры составляет: для Ti (51 – 63,7) %; для Bi (24 – 36,1) %; для Ba (0,2 – 6,8) %. Содержание элемента бария ниже теоретического, что вероятно обусловлено тем, что данный элемент в большем количестве присутствует в прослойке стекловидной фазы, а не в кристаллических фрагментах. Образцы прямого синтеза имеют более неоднородную структуру с разными размерами зерен, имеются поры. Определены электрофизические свойства

синтезированных образцов для двухстадийной технологии: $\varepsilon = 64472$; $\text{tg}\delta = 0,1$; $R_{\text{изол}} = 7 \cdot 10^5$ Ом. Для прямого синтеза: $\varepsilon = 92196$; $\text{tg}\delta = 0,1$; $R_{\text{изол}} = 7 \cdot 10^5$ Ом.

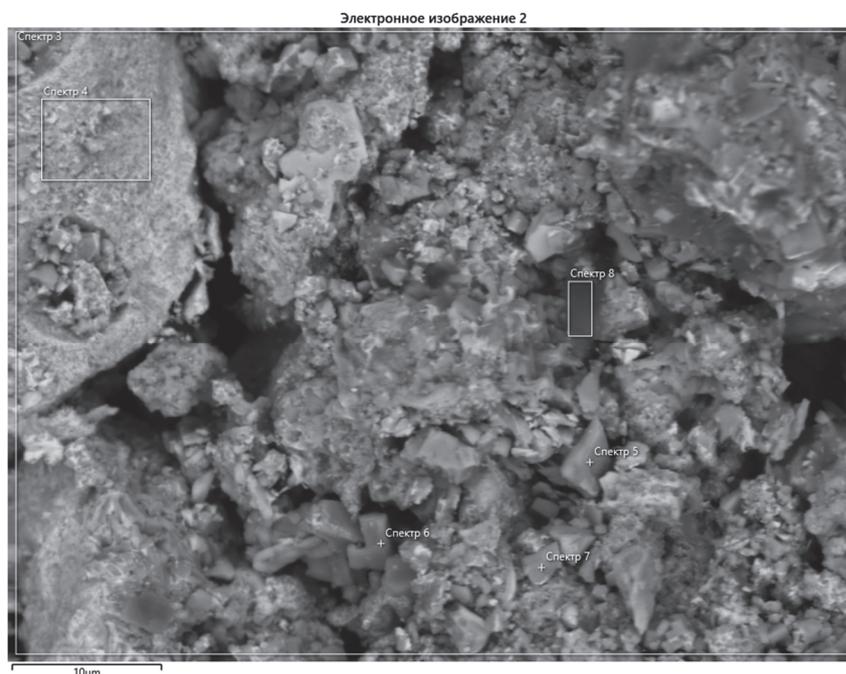


Рисунок 6 – Области образцов сегнетокерамики для определения элементного состава

Синтезированные керамические материалы с твердыми растворами титанатов бария и висмута могут быть использованы для производства низкочастотных пленочных конденсаторов типа КМ.

Литература

1. Вест, А. Химия твердого тела / А. Вест. Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 336 с.
2. Торопов, Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы / Н.А. Торопов. – Л.: Наука, Ленингр. отд., 1972. – 448 с.

М. Ф. С. Х. Аль-Камали, исследователь
А. А. Алексеенко, О.А. Титенков
(ГГТУ им. П.О.Сухого, г. Гомель)

МИКРОПОРОШКИ КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ АЭРОСИЛА, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Одним из основных требований получения методами напыления в вакууме покрытий с оптимальной однородностью является высокая степень гомогенности гранулометрического и химического состава исходной мишени. Как было показано в работе [1], покрытия оптического качества и однородной стехиометрии получают только в режиме сильного «отравления» материала мишени при малой скорости распыления (т.е. когда на поверхности мишени находится тонкий слой диэлектрика). В нашем случае, используя для ее создания компоненты химической чистоты не ниже марки «осч», а также аэросил (в качестве матрицы-носителя веществ-допантов), становится возможным распределять легирующие добавки с однородностью на молекулярном уровне, сорбируя их на поверхность глобулы аэросила (пирогенного кремнезема) в виде тонкого слоя нанометровой толщины.

Целью проводимых исследований являлась разработка и изучение функциональных характеристик двухкомпонентных металлооксидных систем в виде тонкодисперсных порошков из наночастиц оксида меди и оксида кремния, формируемых на основе высокопористых медьсодержащих ксерогелей, проведение их термической модификации в водороде, изучение структурных, морфологических и фазовые параметров синтезированных материалов, а также определение возможности создания на их основе элементов для микро- и наноэлектроники

На рис. 1 приводится принципиальная схема получения тонкодисперсных микропорошков состава $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ и $\text{SiO}_2:\text{Cu}^0$.

Окончательные фазовые превращения в формируемых композиционных материалах проводились или на воздухе или в среде водорода при $T=800$ °С (время выдержки синтезируемых микропорошков при указанной температуре составляло 1 ч). Проведенные исследования в области синтеза материалов указанного состава позволили с применением золь-гель метода разработать процесс формирования двойных металлооксидных систем состава $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ и $\text{SiO}_2:\text{Cu}^0$, содержащих медь в атомном отношении $\text{Si}:\text{Cu}=1:0.05; 1:0.1; 1:0.15 \dots 1:0.5$ и предназначенных для получения таблетированных мишеней, применяемых при магнетронном распылении в вакууме [1–3].

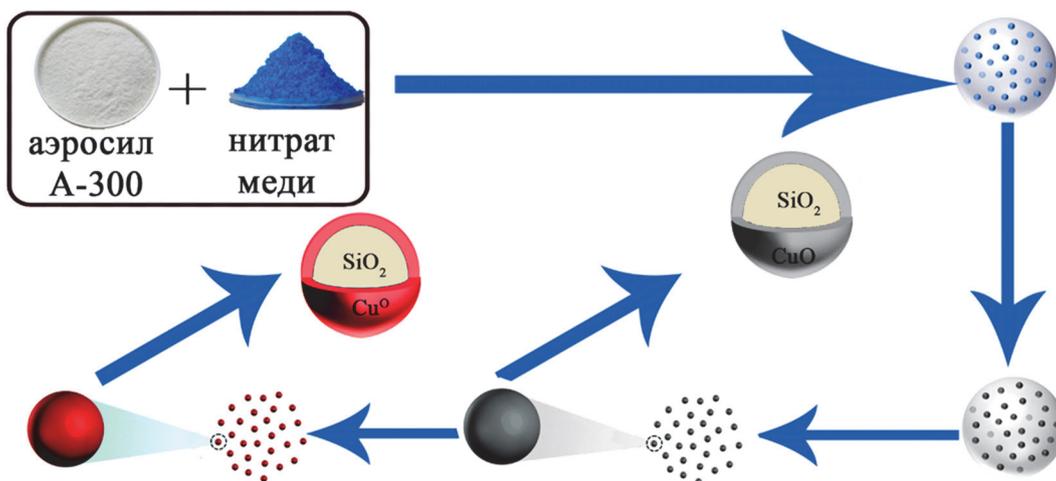


Рисунок 1 – Основные технологические этапы получения микропорошков состава $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ и $\text{SiO}_2:\text{Cu}^0$, формируемых на основе аэросила марки А-300

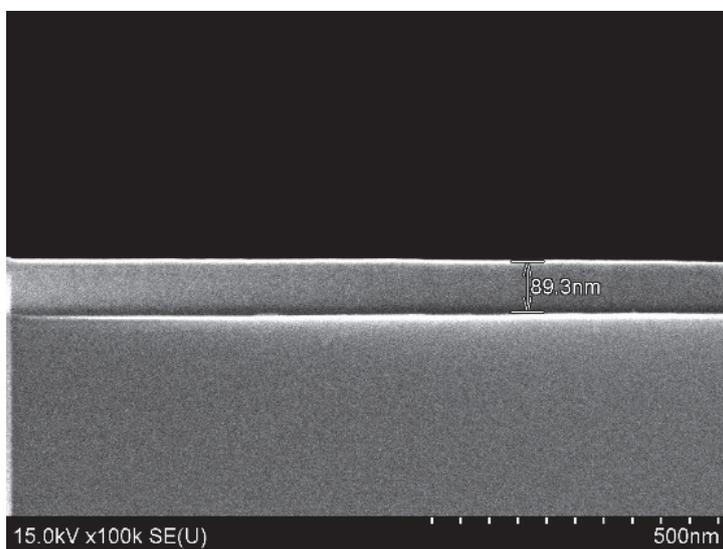


Рисунок 2 – СЭМ изображение скола кремниевой пластины с нанесенной на её поверхность тонкой плёнки состава $\text{SiO}_2:\text{CuO}$. Для распыления мишени применялся аргон (Ar) с постоянной скоростью расхода 21sccm . Установленная толщина сформированной плёнки составляла $89,3\text{ нм}$, время распыления мишени – 5 мин

На рис. 2 показана толщина и морфология структуры плёнки, сформированной методом магнетронного распыления для мишени разработанного состава с применением оборудования и технологических приёмов, используемых авторами работы [2]. В общем случае была получена серия мишеней диаметром $D = 79\text{ мм}$ и толщиной $h = 10\text{ мм}$ состава $\text{SiO}_2:\text{CuO}$, имеющих атомное отношение $\text{Si}:\text{Cu} = 1:0.25; 1:0.40\text{ и }1:0.50$,

для которых были отработаны технологические режимы нанесения тонких плёнок на подложки из низколегированного монокристаллического кремния ЭКЭС 0,005 (111). При этом концентрации кислорода изменялась от 0 до 100 % для смеси газов Ar/O₂ (также варировалось время нанесения покрытий). Установленная толщина осаждаемых плёнок составляла 22–245 нм. Создание на таких диэлектрических плёнках подслоя из платины позволило получить структуры конденсаторного типа и установить для них величину коэффициента диэлектрической проницаемости.

Необходимо отметить, что формирование мишеней для магнетронного распыления с применением золь-гель метода было осуществлено впервые, но косвенные возможности по получению покрытий для пассивации и электрической изоляции структуры элементов оптоэлектроники, а также приданию им требуемых оптических свойств на основе материалов, используемых в золь-гель методе, были продемонстрированы авторами работы [3]. Так, авторами работы [3] осуществлялся плазмохимический синтез тонких SiO₂-плёнок, в котором парами реактивного вещества являлись продукты испарения тетроэтоксисилана (ТЭОС) в среде аргона, а гидролизат ТЭОС, в свою очередь, эффективно используются в смешанном варианте золь-гель метода синтеза плёночных структур и монокристаллических материалов (например, ксерогелей и стёкол, [4]).

Литература

1. Вольпян, О.Д. Магнетронное нанесение оптических покрытий при питании магнетронов переменным напряжением средней частоты / О.Д. Вольпян, А.И. Кузьмичев // Прикладная физика. – 2008. – № 3. – С. 34–51.
2. Вилья, Н. Формирование пленок оксида титана методом реактивного магнетронного распыления / Н. Вилья, Д.А. Голосов, Т.Д. Нгуен // Доклады БГУИР. – 2019. – № 5 (123) – С. 87–93.
3. Ясюнас, А.А. Оптические свойства и структура пленок низкотемпературного плазмохимического диоксида кремния / А.А. Ясюнас, Д.А. Котов, О.М. Комар, В.Я. Ширипов // 10-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 24–27 сентября 2013 г., Минск, Беларусь. – С. 323–325.
4. Подденежный Е.Н., Бойко А.А. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла. – Гомель: УО «ГГТУ им. П.О.Сухого», 2002. – 210 с.

О. К. Яцкевич, канд. техн. наук, доц.
О. Г. Девойно, д-р техн. наук, проф.
А.Г. Василенко, канд. техн. наук, доц.
(БНТУ, г. Минск)

МОДИФИЦИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ДЕТАЛЕЙ УЗЛОВ ТРЕНИЯ

Применение защитных плазменных керамических покрытий на деталях машин перспективно и экономически оправдано как при эксплуатации в условиях действия агрессивных сред, высоких температур, так и в тех случаях, когда определяющим ресурс работы детали является только один фактор – величина износа. С этой точки зрения высокая износостойкость может быть достигнута при использовании в качестве базового материала, несущего основные эксплуатационные нагрузки, – оксида алюминия (Al_2O_3). Выбор объясняется его широким применением в области теплостойких, защитных и износостойких покрытий, а также низкой стоимостью и доступностью исходного сырья [1]. Однако применение покрытий из оксида алюминия в чистом виде не всегда возможно из-за низкой прочности сцепления с материалом основы, высокой хрупкости и остаточных напряжений, способствующих преждевременному отслаиванию покрытия в процессе эксплуатации.

Наиболее эффективным способом повышения эксплуатационных характеристик плазменных покрытий является применение композиционных порошков для напыления [2]. Выбор дополнительных модифицирующих компонентов для композиционных порошков на основе Al_2O_3 должен тщательно обосновываться для получения требуемых эксплуатационных характеристик покрытий. Из всего многообразия элементов (рисунок 1) в качестве вторых фаз наиболее часто применяются оксиды, бескислородные соединения и металлы, однако их влияние на свойства формируемых при напылении слоев носит неоднозначный характер:

а) оксиды, способствуют формированию эвтектик (TiO_2) или соединений шпинельного типа, либо оказывают влияние на фазовый состав (Cr_2O_3), что обеспечивает повышение прочности, ударной вязкости, увеличение плотности покрытий, но снижает рабочую температуру;

б) металлы, введение которых способствует формированию металлической матрицы, что снижает хрупкость, повышает прочность сцепления с металлической основой, но снижает твердость, коррозионную стойкость и стойкость к окислению при высоких температурах;

в) бескислородные тугоплавкие соединения (карбиды, нитриды, бориды), обеспечивающие сохранение высокой рабочей температуры, твердости, коррозионной стойкости, но приводящие к повышению пористости за счет значительной разности в температурах плавления.

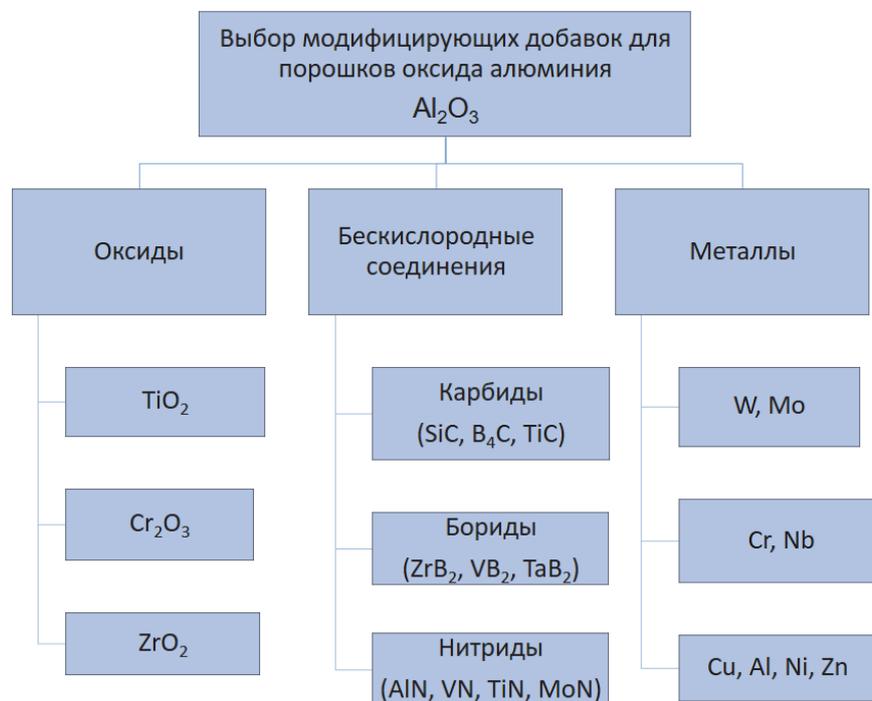


Рисунок 1 – Классификация модифицирующих добавок для порошков оксида алюминия

Независимо от выбранного модифицирующего элемента, высокая износостойкость покрытий может быть достигнута только при обеспечении равномерного распределения мелкодисперсных включений в основной матрице покрытия и напрямую зависит от свойств используемого для напыления порошка. Предлагаемый способ модифицирования керамических порошков методом термодиффузионной обработки является эффективным механизмом воздействия на фазовый состав и структуру исходного порошка. Модифицирование проводится во вращающемся в печи герметичном контейнере для обеспечения максимального перемешивания смеси и ее неспекаемости, а также равномерности процесса насыщения при температурах 600–1000 °С и выдержках 2–6 ч [3]. В ходе термодиффузионной обработки происходит изменение морфологии и свойств порошков. Исследование структуры композиционных порошков на сканирующем электронном микроскопе показало различие в форме до и после термодиффузионной обработки на примере порошков оксида алюминия с добавками нитридов TaN, AlN (рис. 2).

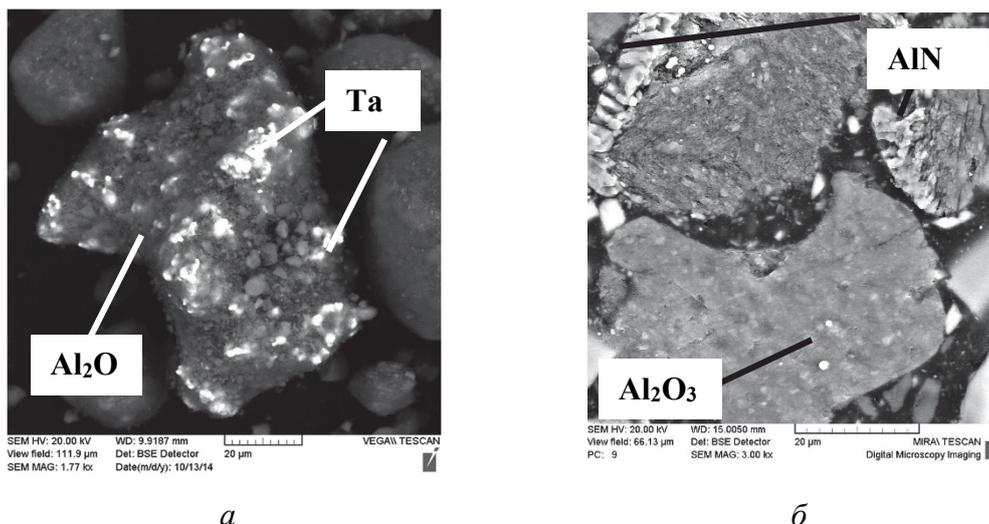


Рисунок 2 – Порошок оксида алюминия, модифицированный термодиффузионной обработкой в присутствии нитрида тантала $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TaN}$ (а) и нитрида алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$ (б)

Частицы модифицированных порошков представляют собой спеченные конгломераты размером 80–100 мкм. Основу составляет оксид алюминия, а на его поверхности равномерно распределены мелкодисперсные (5–10 мкм) частицы нитридов, что подтверждается данными МРСА. Формирование конгломерированной частицы происходит без дополнительного использования связующих веществ за счет интенсификации диффузионных и деформационных процессов. Химического взаимодействия нитридов AlN , TaN и оксида алюминия с образованием новых промежуточных шпинельных фаз или фаз с металлической связью не выявлено, что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

Происходит также изменение технологических характеристик модифицированных порошков: уменьшение удельной поверхности и улучшение текучести порошка, что оказывает значительное влияние на процесс плазменного напыления и, как следствие, на эксплуатационные характеристики формируемых покрытий.

На рисунке 3 представлены микроструктуры покрытий в поперечном сечении $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}15\% \text{AlN}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}10\% \text{TaN}$. Покрытие модифицированное нитридом тантала отличается более плотной структурой, поскольку промежутки между отдельными ламелями заполнены металлическим танталом, что может быть объяснено частичное разложение нитридов при нагреве в струе плазмы. Наличие металлической фазы в составе покрытия способствует повышению плотности и снижению общей пористости до 4–6 %. При этом формирующаяся металлическая матрица связывает между собой керамические включения оксида алюминия и повышает ударную вязкость и прочность покрытия в целом.

Покрyтия $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$ (рис. 3, б) обладают пористостью, которая составляет 7–8 %. В результате рентгенофазового анализа в структуре данного покpытия обнаружена фаза типа шпинель AlON – смешанный оксид и нитрид алюминия – образующуюся при температуре свыше 1700 °С. В зависимости от концентраций оксида и нитрида алюминия в составе покpытия, эта фаза может иметь различный состав и кристаллическую структуру. Кроме того, в составе покpытия присутствует фаза AlN .

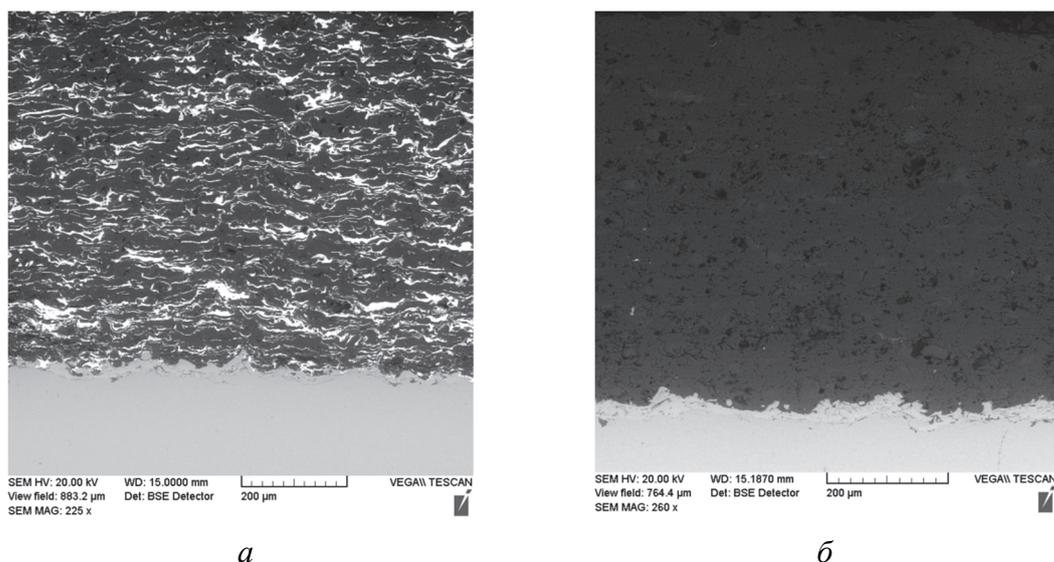


Рисунок 3 – Микроструктура керамических покpытий:
а – Al_2O_3 – 10% TaN; б – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$

От структуры и фазового состава в значительной степени зависят эксплуатационные характеристики керамических покpытий на основе Al_2O_3 . Установлено, что микротвердость покpытий $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TaN}$ составляет 1783–1890 HV и 1110–1160 HV соответственно, что выше по сравнению с покpытием из исходного оксида алюминия (1052 HV).

В ходе триботехнических испытаний в условиях сухого трения по схеме стальной диск – колодка (плоский образец с покpытием) без смазочного материала установлено, что исследуемые покpытия обладают также меньшей степенью износа. Для плазменных покpытий из Al_2O_3 в указанных условиях хрупкое выкрашивание и последующее дробление частиц приводит к интенсивному образованию продуктов износа, способствующих усилению абразивного изнашивания пары трения. Происходит переход от адгезионного изнашивания в начале испытаний к абразивному, чем и объясняются высокие значения интенсивности изнашивания во всем диапазоне скоростей.

В свою очередь, покрытия $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$ обладают меньшей величиной износа (в 2,2–2,5 раза), переход к абразивному изнашиванию не происходит, что обусловлено высокой микротвердостью, благодаря увлечению содержания модификаций $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и фазы AlN, и более высокой прочностью за счет повышенного содержания шпинелей типа AlON.

В то время, как морфология поверхности трения покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TaN}$ представляет собой несплошные пленки вторичных структур, состоящих из плоских элементов оксидов толщиной от единиц до десятков миллиметров. На поверхности трения контртела образуются мелкие островки оксида железа Fe_3O_4 , в основном в виде гладких участков, иногда рыхлых, полуразрушенных в процессе износа. Оксидные пленки предотвращают схватывание металла и керамики, а также облегчают относительный сдвиг контактирующих поверхностей. Разрушение в зоне контакта локализуется и не переходит в разрушение прилегающих слоев, что обеспечивает повышение износостойкости покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TaN}$ в 1,4–1,6 раза.

Вывод: модифицирование порошков оксида алюминия оказывает значительное влияние на структуру, фазовый состав и эксплуатационные характеристики формируемых плазменных покрытий. Показано, что наибольшей твердостью обладают покрытия $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$, причем с повышением содержания AlN до 15 % в модифицированном порошке для напыления твердость формируемых покрытий увеличивается до 1890 HV. В свою очередь, введение TaN способствует увеличению твердости до 1160 HV и снижению пористости до 4–6 %. Износостойкость покрытий возрастает до 2,5 раз в зависимости от состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Газотермическое напыление композиционных порошков / А. Я. Кулик [и др.]. – Л.: Машиностроение, 1985. – 199 с.
2. Повышение качества плазменных металлокерамических покрытий / Ф. Г. Ловшенко [и др.] // Вестник Белорусско–Российского университета. – 2011. – № 3. – С. 71–81.
3. Порошковый материал для напыления защитного керамического покрытия и способ его получения: пат. ВУ 21612 / О. Г. Девойно, М. А. Кардаполова, О. К. Яцкевич, В. Г. Щербаков. – Оpubл. 28.02.2018.

И. А. Левицкий, д-р техн. наук, проф.
О. Н. Хоружик, инж.
 (БГТУ, г. Минск)

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ КЛИНКЕРНОГО КИРПИЧА

Целью исследований являлось изучение особенностей формирования микроструктуры клинкерного кирпича, полученного на основе многокомпонентной системы сырьевых материалов, включающих тугоплавкую и легкоплавкую глины, суглинки и отсеvy гранитоидных пород [1]. Полученные образцы клинкерного кирпича отвечают требованиям нормативно-технической документации (СТБ 1787–2007) по внешним характеристикам и физико-механическим и эксплуатационным свойствам. Значения физико-химических свойств образцов, обожженных при температуре 1150 °С с выдержкой 4 ч. приведены в таблице.

Физико-химические свойства образцов клинкерного кирпича оптимальных составов

Наименование показателей	Значения физико-химических свойств
Цвет образцов	Шоколадно-коричневый
Усадка общая, %	6,4–7,2
Водопоглощение, %	3,2–4,7
Механическая прочность, МПа: при сжатии при изгибе	78–96 11–18
Морозостойкость, циклы	150–180
Кажущаяся плотность, кг/м ³ ,	2290–2540
Истираемость, г/см ²	0,2–0,4
Удельная эффективность естественных радионуклидов, Бк/кг	170–185

Микроструктура керамического кирпича исследовалась с помощью сканирующих микроскопов TESCAN MIRA 3 (Япония), а также JSM–5610 LV с системой химического анализа EDX JED –2201 JEOL (Япония) на сколах, полученных на образцах оптимальной области составов. Она включала, %*: глину тугоплавкую месторождения "Городное" (Брестская область, Республика Беларусь) 20–30; суглинки месторождения

* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание (мас. %)

"Фаниполь" (Минская область, Республика Беларусь) 30–40; гранитоидные отсеvy фракции менее 1 мм, образующиеся на РУПП "Гранит" (п. Микашевичи Брестской области, Республика Беларусь) 25–30; и глина месторождения "Большая Карповка" (Курская область, Россия) – 10–20.

Температурные режимы обжига клинкерного кирпича составляли 1050, 1100 и 1150 °С с отклонением ± 5 °С. Цвет клинкерного кирпича обусловлен наличием значительного количества красящих оксидов железа и титана и оценивалась как равномерная, насыщенная, преимущественно шоколадно-коричневого цвета, без пятен, высолов и выцветов. Образцы также не имели дефектов в виде сколов, деформации, посечек, расслоений и трещин, а также известковых включений.

Рентгенофазовый анализ выполнен на установке Brucker (Германия), с использованием CuK_α -излучения с идентификацией фаз с помощью программного обеспечения Diffact Plus фирмы Brucker. Определено, что в них присутствуют кристаллические фазы в виде α -кварца, анортита, муллита и гематита. Рентгенограммы характеризовались наличием развитого гало, что свидетельствует о формировании значительного количества стекловидной фазы.

Электронно-микроскопическая сканирующая микроскопия подтвердила наличие указанных кристаллических и стекловидной фаз, а также аморфизированного вещества. Отмечается достаточная степень спекания керамических масс за счёт формирования плотноспекшейся кристаллической структуры, содержащей также аморфизированное вещество, сцементированные стекловидной фазой, заполняющей промежутки структуры.

Наличие стекловидной фазы позволило установить, что ее формирование предопределяет содержание в составе масс плавней и низкая дисперсность глинистой составляющей, частицы которой имеют размер менее 5 мкм. Важную роль играют в этом процессе тонкодисперсные примеси свободного гидроксида железа, слюдистых и карбонатных минералов.

Наиболее активную роль в формировании стекловидной фазы обеспечивают оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, суммарное количество которых для оптимальной области составов керамических масс составляет 5,5–6,5 %, а также сумма оксидов железа – 4,2–6,3 %.

Аморфизированная глинистая составляющая также частично переходит в расплав при повышении температуры термообработки образцов. Особенно активно в формировании расплава участвуют суглинки месторождения «Фаниполь» и импортируемая глина марки БК–0.

Важную роль в этом процессе играют также гранитоидные отсе́вы, входящие в состав керамических масс.

Как показатель исследования, формирование кристаллических образований обусловлено присутствием реликтовых кристаллических составляющих, а также кристаллизацией новых продуктов из расплава. Формирование кристаллических новообразований отмечается с повышением температуры обжига до максимальной.

Анализ микроструктуры клинкерного кирпича оптимальной области составов при температуре обжига 1100 ± 5 и 1150 ± 5 °С (рис. 1) с выдержкой при максимальной температуре 3,5 ч показывает также наличие минимального количества открытых пор, а также незначительное число закрытых пор.

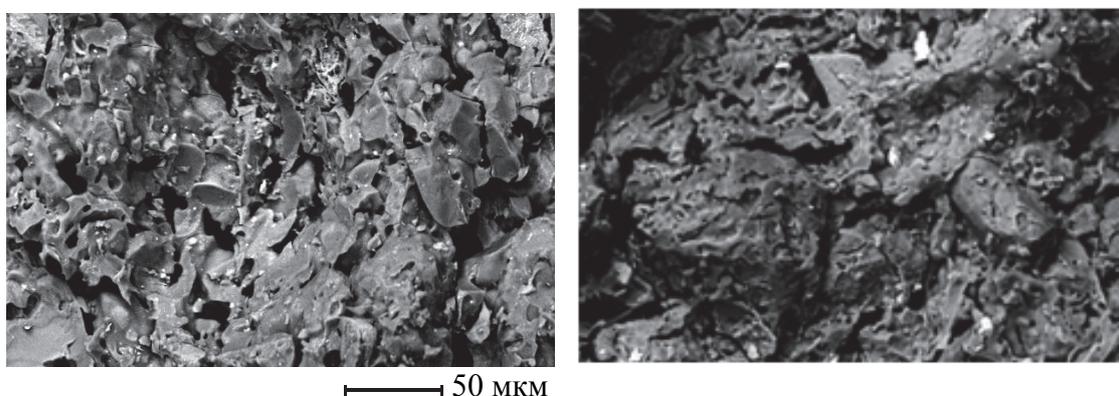


Рисунок 1 – Микроструктура образцов клинкерного кирпича, обожженного при температуре:
а – 1100 °С; б – 1150 °С с выдержкой при максимальной температуре 3,5 ч

Открытые поры щелевидные, имеют ориентированный характер, нередко присутствуют расширения и пережимы, они расположены беспорядочно в структуре керамических масс, размеры их составляют от 10 до 110 мкм. Закрытые поры и капилляры имеют также щелевидное сечение, нередко извилистые и ориентированы в направлении сформированных кристаллических образований, очень редко включены в состав стекловидной фазы. Размер данных пор изменяется в широком интервале – от 5 до 125 мкм. Для полученных образцов подробно исследовано формирование кристаллических фаз (рис. 2), обеспечивающих преимущественный вклад в высокие значения механической прочности образцов к сжатию и изгибу.

Из реликтовых кристаллических образований наиболее распространены зерна кварца, встречающиеся в структуре всех исследованных образцов. Они округлы, границы зерен чаще всего оплавлены.

По габитусу они имеют форму, близкую к изометричной. Трещиноватость зерен наблюдается редко. Зерна кварца и его аморфных составляющих (кремень, опал) имеют преимущественно гладкую, окатанную поверхность.

Существенное значение в формировании структуры и физико-химических свойств образцов клинкерного кирпича играет муллит, наличие которых зафиксировано при 1150 °С. При температуре обжига 1050 °С фаза муллита не выявлена. Первоначально фаза муллита обнаружена в виде изометричных новообразований, очень мелких, сформированные преимущественно в стекловидной фазе при охлаждении образцов, обожженных при 1100 °С. Повышение температуры обжига до 1150 °С приводит не только к снижению содержания фазы муллита, но и к значительному совершенствованию его структуры. Это обнаружено с помощью рентгенофазового анализа по относительной интенсивности дифракционных максимумов данной фазы,

При этом выявлено изменение габитуса кристаллов, которые характеризуются формированием удлинённых игольчатых образований, длина которых составляет 0,03–0,08 мкм, ширина – 0,01–0,03 мкм. При температуре обжига 1150 °С и увеличении длительности выдержки при максимальной температуре от 3,5 до 4,5 ч наряду с удлинёнными игольчатыми кристаллами присутствуют короткостолбчатые.

Формирование муллита, очевидно, происходит под действием находящегося в структуре образцов изделий легкоплавких оксидов железа, щелочных и щелочноземельных металлов.

В структуре клинкерного кирпича широко представлены кристаллические новообразования полевошпатовых минералов. Анализом химического состава установлено преобладающее формирование плагиоклазов: анортита и альбита. Габитус кристаллов анортита ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$) близок к призматическому, грани кристаллов хорошо развиты, четко фиксируются трещины спайности. Преобладают кристаллы по размерам составляющие 110–510 мкм (длина), их ширина достигает 100–300 мкм. В структуре клинкерных изделий среди полевых шпатов присутствует преимущественно альбит ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$).

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено также, что содержание значительного количества СаО, его сочетание с железистыми примесями и расплавом, содержащим алюмосиликаты, в ходе спекания образуются и другие кристаллические новообразования. Среди них наиболее часто присутствуют пироксены.

Эти новообразования представлены удлинёнными призматическими кристаллами.

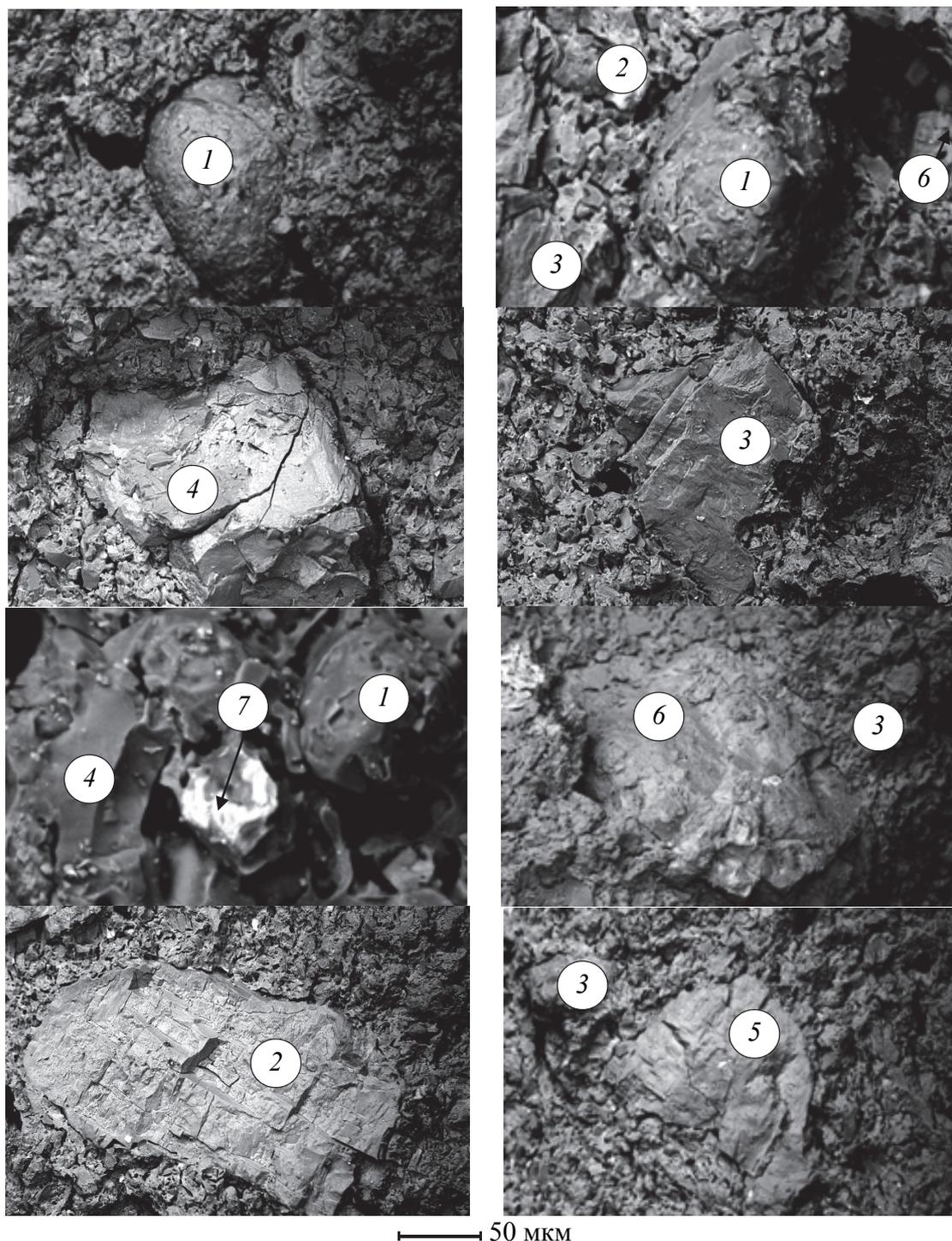


Рисунок 2 – Кристаллические включения в микроструктуре клинкерного кирпича:

**1 – кварц; 2 – анортит; 3 – альбит; 4 – авгит; 5 – эгирин;
6 – геденбергит; 7 – гематит**

Преобладающий их размер составляет 10×100 мкм, единичные крупные кристаллы имеют размер 150×300 мкм. Локальный химический

анализ позволяет отнести их к авгиту $\text{Ca}_4(\text{Mg,Fe})_3\text{Al}[(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$, геденбергиту $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и эгирину $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Встречаются также кристаллические образования, относящиеся к переходным фазам эгирин–авгиту, эгирин–геденбергиту и другим.

В микроструктуре образцов установлено также наличие пластинчатых кристаллов гематита Fe_2O_3 , количество которого с повышением температуры несколько снижается. Это позволяет заключить, что происходит частичное растворение гематита в расплаве.

В ходе проведенных исследований установлены особенности формирования микроструктуры клинкерного кирпича, полученного на основе полиминерального глинистого сырья, во взаимосвязи с температурно-временными режимами обжига изделий и их фазовым составом, что обеспечило высокие значения физико-механических и эксплуатационных свойств клинкерного кирпича.

Выполненные исследования позволяют заключить, что в процессе обжига клинкерной керамики на основе многокомпонентной системы составляющих сырьевой смеси происходит формирование значительного количества жилкой фазы, обладающей высокой вязкостью, обеспечивающей получение плотноспекшегося черепка. Благодаря ее высокому поверхностному натяжению происходит сближение частиц аморфизированного вещества и кристаллических составляющих. При этом возрастает площадь контакта частиц, происходит растворение более легкоплавких минералов и взаимодействие продуктов термического разложения компонентов сырьевой смеси. При этом наблюдается формирование из расплава кристаллических новообразований. При охлаждении, за счет цементации стеклорасплавом аморфизированного вещества, реликтовых и вновь образованных кристаллов, а также заполнения расплавом закрытых пор, приводит снижение значений водопоглощения образцов, повышение морозостойкости и механической прочности материала.

Литература

1. Левицкий, И.А. Исследование процессов спекания поликомпонентной сырьевой смеси на основе минерального сырья Республики Беларусь / И.А. Левицкий, О.Н. Хоружик // Труды БГТУ. Серия 2. – 2018. – №2. – С. 140–145.

В. В. Мешкова, О. Г. Девойно
(БНТУ, Минск)

А. С. Калиниченко
(БГТУ, Минск)

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ В СОСТАВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

В современной промышленности большое внимание уделяется качеству поверхности узлов трения, определяющей во многих случаях срок службы изделий, а также вопросам восстановления геометрии изношенных деталей и придания особых свойств контактирующим поверхностям. Одним из вариантов решения данной задачи является нанесение на рабочие поверхности деталей покрытий, восстанавливающих геометрию и придающих требуемые свойства в зависимости от условий эксплуатации деталей. Хорошо себя зарекомендовала в этой области технология плазменного напыления покрытий, ввиду простоты и надежности технологии и оборудования, а также широкой номенклатуры наносимых материалов, в том числе и тугоплавких [1].

В ходе предыдущих исследований [2] установлены высокие физико-механические и эксплуатационные свойства композиционных покрытий, полученных плазменным напылением механических смесей порошков, состоящих из самофлюсующегося никелевого сплава ПГ-ХН80СР4 (системы Ni-Fe-Cr-Si-B-C) и порошка оксида алюминия Al_2O_3 . Оксид алюминия в данном случае выступает в качестве упрочняющей керамической фазы, выполняющей следующие функции:

- повышение физико-механических и триботехнических свойств покрытий за счет снижения адгезионной составляющей силы трения;
- снижение общей стоимости технологии нанесения покрытий за счет уменьшения количества дорогостоящего самофлюсующегося сплава в составе порошковой смеси для напыления.

Из литературы известно, что оксид алюминия обладает двумя основными полиморфными модификациями $\alpha-Al_2O_3$ (корунд) и $\gamma-Al_2O_3$, в связи с чем представляет интерес фазовое превращение частиц Al_2O_3 в составе порошковой смеси под действием высоких температур при напылении и оплавлении покрытий. Для этих целей в исследовании использовались:

- порошок оксида алюминия в исходном состоянии;
- стальной образец с плазменным покрытием, состоящим из чистого оксида алюминия;

– стальной образец с плазменным покрытием, состоящим из смеси порошков ПГ-ХН80СР4 и 15% Al_2O_3 по объему напыляемой смеси, без последующего оплавления;

– стальной образец с плазменным покрытием, состоящим из смеси порошков ПГ-ХН80СР4 и 15% Al_2O_3 по объему напыляемой смеси, с последующим оплавлением;

– стальной образец с плазменным покрытием, состоящим из смеси порошков ПГ-ХН80СР4 и 30% Al_2O_3 по объему напыляемой смеси, с последующим оплавлением.

Покрытия наносились с помощью установки плазменного напыления УПУ-3Д с плазмотроном ПП-25, после предварительной дробеструйной обработки поверхности образца на следующих режимах:

– напряжение 80 В;

– сила тока 410 А;

– расход плазмообразующего газа 30–35 л/мин; расход транспортирующего газа 3–5 л/мин, в качестве обоих газов применялся азот.

Предварительно на образцы наносился слой чистого самофлюса в качестве переходного слоя, образцы перед нанесением покрытий разогревались газовой горелкой до температуры $800^{\circ}C$.

Общий вид и структура композиционно плазменного покрытия, содержащего упрочняющую фазу, приведена на рис. 1 и 2.

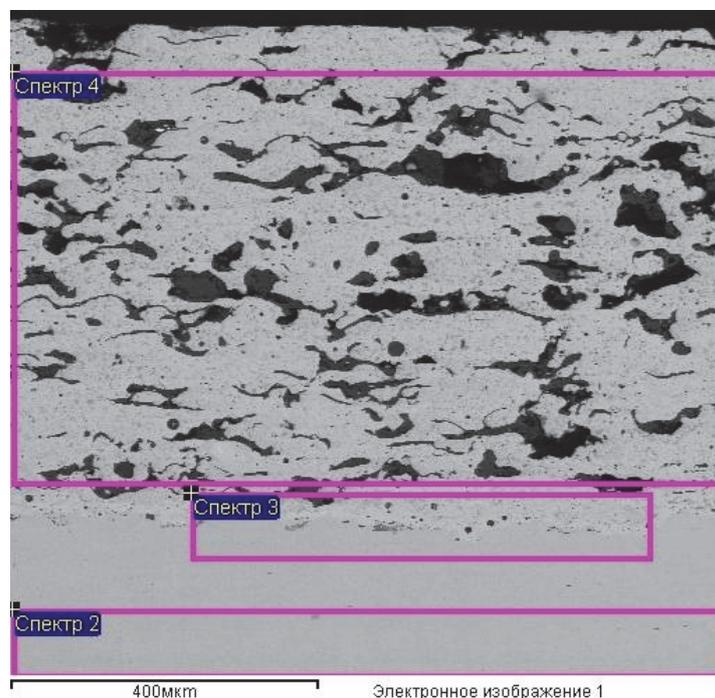


Рисунок 1 – Общий вид композиционного плазменного покрытия, содержание Al_2O_3 30%

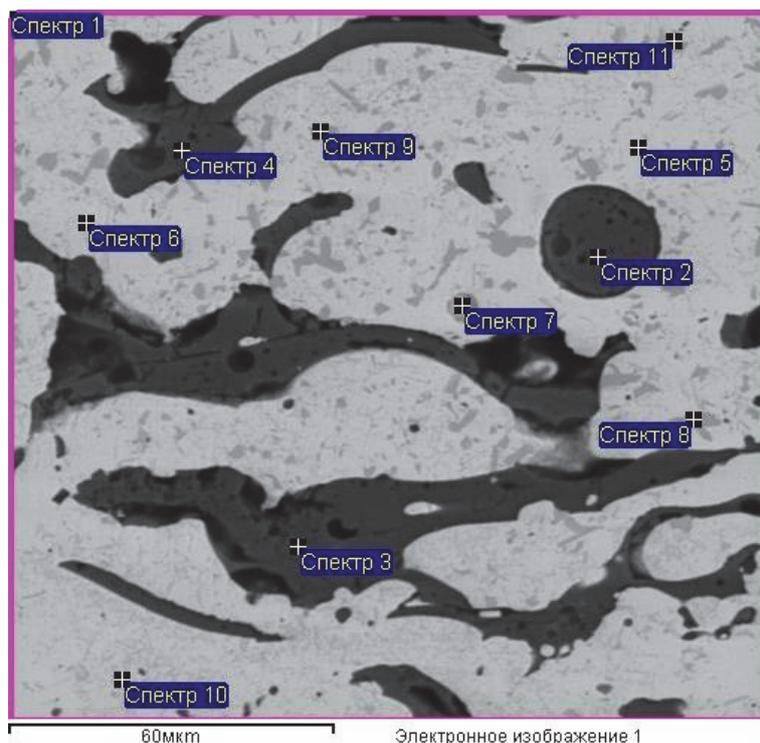


Рисунок 2 – Микроструктура композиционного плазменного покрытия, содержание Al_2O_3 30%

Из рис. 1 и 2 и результатов СЭМ видно, что структура покрытий представляет собой классическую никелевую матрицу самофлюсующегося покрытия (светло-серые участки), состоящую из эвтектики γ -Ni; темно-серых включений – карбидов и боридов хрома (Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$, CrB , Cr_2B), а также темных частиц упрочняющей фазы, представляющей собою оксид алюминия, равномерно распределенных по объему покрытия.

Результаты СЭМ-исследований участка покрытия

Спектр	B	C	O	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	W	Итог
Спектр 1		10.60	8.52	14.96	2.60		12.33	2.66	48.34		100.00
Спектр 2		7.06	44.80	47.28					0.86		100.00
Спектр 3		23.02	40.88	35.62					0.48		100.00
Спектр 4	10.01	20.71	37.40	31.05		0.26			0.56		100.00
Спектр 5		3.91			3.52		11.21	4.97	76.38		100.00
Спектр 6		4.12			3.74		10.84	5.06	76.24		100.00
Спектр 7		53.51	1.26		0.60		4.97	2.18	37.49		100.00
Спектр 8	31.87						62.27		2.06	2.22	100.00
Спектр 9	29.15	6.45					58.96		2.50	1.94	100.00
Спектр 10		2.30			1.11		21.35	2.27	70.91	2.05	100.00
Спектр 11	31.77	7.57			1.05		27.80	2.12	28.15	0.87	100.00

В результате исследований фазовых превращений оксидной керамики в составе покрытий установлено следующее: исходное порошковое сырье оксида алюминия состоит из 55% α -Al₂O₃ и 45% γ -Al₂O₃. В процессе напыления чистого оксида алюминия, процентное содержание α -Al₂O₃ увеличивается до 62%.

В процессе напыления композиционного покрытия, состоящего из смеси порошков, без последующего оплавления, количество высоко-температурной α -Al₂O₃ увеличивается до 99,8%, γ -фаза в покрытии присутствует незначительно.

Однако, само покрытие в этом случае отслаивается от основы вследствие большой разницы теплофизических свойств и значительных внутренних напряжений в покрытии.

При напылении композиционных покрытий с последующим оплавлением, в соответствии с технологией нанесения самофлюсующихся покрытий, частицы Al₂O₃ претерпевают обратный $\alpha \rightarrow \gamma$ переход с образованием 2,2 % α -Al₂O₃ и 97,8 γ -Al₂O₃, при содержании оксида 15% с составом исходной смеси; либо 12,4% α -Al₂O₃ и 87,6 γ -Al₂O₃, при содержании оксида 30% с составом исходной смеси.

Можно сделать вывод о том, что в результате плазменного напыления и оплавления частицы Al₂O₃ испытывают двойной фазовый переход: в процессе напыления $\gamma \rightarrow \alpha$ переход с преобладанием фазы корунда α -Al₂O₃, и в процессе оплавления часть корунда испытывает обратный $\alpha \rightarrow \gamma$ переход с уменьшением процентного содержания корунда в 4–25 раз под действием экзотермической реакции, протекающей в самофлюсующемся сплаве при оплавлении покрытия.

Литература

1. Теория и практика газопламенного напыления / П.А. Витязь, [и др.]. – Минск: Навука і тэхніка, 1983. – 295 с.
2. Калиниченко А.С. Структурно-фазовый анализ композиционных покрытий из самофлюсующихся никельхромовых порошков, упрочненных оксидом алюминия / А.С. Калиниченко, В.В. Мешкова // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: Сб. научных трудов. В 3 кн. Кн. 1. Материаловедение. – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2016. – С.90–93.

М. А. Давыдик, адъюнкт
Е. В. Юрчик, курсант
(УГЗ МЧС Беларуси, г. Минск)

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ НА ОГНЕСТОЙКОСТЬ СВЕТОПРОЗРАЧНЫХ ОГРАЖДАЮЩИХ КОНСТРУКЦИЙ НА ОСНОВЕ ЛИСТОВОГО СТЕКЛА

В последние годы в Республике Беларусь и во всем мире активно развивается строительство высотных зданий, в большинстве своем выполненных с частичным или сплошным остеклением фасадов.

Современные технологии изготовления фасадных систем на основе стекла и алюминия способны удовлетворить практически любые запросы современной архитектуры. Примером таких объектов в нашей стране могут служить здание Банка развития Республики Беларусь (г. Минск, пр. Машерова-35), бизнес-центр «Роял Плаза» (г. Минск, пр. Победителей-7а), жилой комплекс «Парус» (г. Минск, ул. Кальварийская-16), а также запроектированные к строительству комплексы Мир-Минск и ряд других объектов.



Рисунок 1 – Проекты зданий с применением светопрозрачных фасадных конструкций: а) Минск-Мир, б) Газпром-Центр

Как правило, светопрозрачный фасад здания одновременно выполняет функции ограждающих наружных стен, обеспечивающих и теплоизоляцию здания, и является внешним видом здания, формирующим архитектурный облик города. Фасад воспринимает воздействия внешних факторов (дождь, ветер, температура окружающей среды), а также в случае возникновения внутреннего пожара должен обеспечить его нераспространение с наружной стороны здания.

При разрушении оконного заполнения происходит дополнительное поступление кислорода к очагу пожара, что увеличивает скорость выгорания горючей нагрузки, при этом продукты термического разложения, не сгоревшие в объеме помещения, выбрасываются через оконные проемы. Уносимые конвективными и ветровыми потоками, не сгоревшие частицы догорают снаружи здания, создавая мощное температурное воздействие, формируемое вдоль плоскости фасада. Это становится причиной разрушения светопрозрачного заполнения на вышерасположенном этаже и перехода пожара на верхние этажи. Два пожара, расположенные один над другим, взаимно усиливают друг друга, создавая еще более мощные температурные поля вдоль плоскости фасада, развитие пожара по фасаду здания приобретает прогрессирующий характер с вовлечением в него помещений, расположенных по горизонтали.

Ограничение распространения пожара в здании достигается комплексом мер, включающих в себя требования, касающиеся огнестойкости и пожарной безопасности строительных конструкций, а также требования к объемно-планировочным решениям и конструктивному исполнению пожарных отсеков, лестничных клеток и путей эвакуации [1].

Существует два основных способа устройства светопрозрачных фасадов зданий [2]: первый способ предполагает навешивание светопрозрачных конструкций на откосе от каркаса здания и крепление к плитам перекрытия (рис. 2, а), второй – встраивание светопрозрачной конструкции между перекрытиями, от пола одного этажа до плиты перекрытия следующего (рис. 2, б), либо встраивание конструкции в стеновой проем (рис. 2, в).

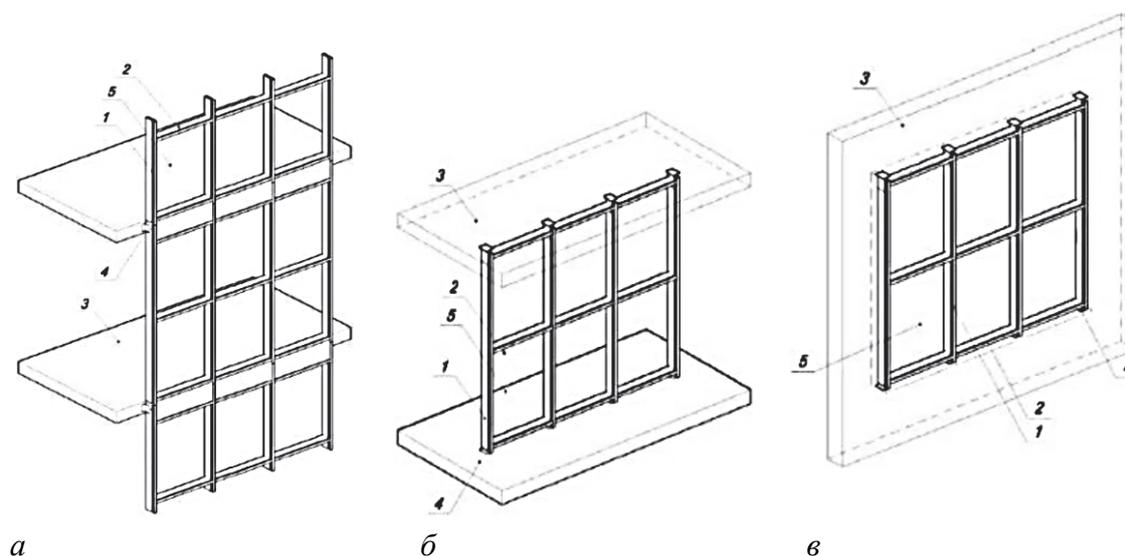


Рисунок 2 – Типы светопрозрачных фасадных конструкций:
а – навесная; *б* – встраиваемая в перекрытии; *в* – встраиваемая в стене;
 – стойка; 2 – ригель; 3 – каркас здания; 4 – кронштейн крепления;
 – заполнение

Согласно [3] устанавливается предел огнестойкости по всем предельным состояниям для данного вида светопрозрачной конструкции:

1. Предельное состояние по критерию R (несущая способность). Считают, что образец стекла достиг предельного состояния по критерию *R*, если наступил хотя бы один из следующих признаков: 1) разрушение или выпадение стекла из испытательной рамы; 2) достижение предельной величины прогиба по ГОСТ 30247.1; 3) достижение предельной скорости увеличения прогиба по ГОСТ 30247.1.

2. Предельное состояние по критерию E (целостность). Считают, что образец стекла достиг предельного состояния по критерию *E*, если наступил хотя бы один из следующих признаков: 1) выпадение стекла из испытательной рамы; 2) появление на неподвергаемой огневому воздействию стороне стекла устойчивого пламени в течение 10 с и более;

3. Предельное состояние по критерию I (изоляция). Считают, что образец стекла достиг предельного состояния по критерию *I*, если наступил хотя бы один из следующих признаков: 1) повышение средней температуры неподвергаемой огневому воздействию поверхности стекла более чем на 140 °С по сравнению с ее начальной средней температурой; 2) повышение температуры в любой точке неподвергаемой огневому воздействию поверхности стекла более чем на 180 °С по сравнению с ее начальной средней температурой.

Огнестойкость светопрозрачной конструкции заключается в ее способности сохранять несущие и ограждающие функции в условиях пожара. В общем случае эта оценка заключается в определении промежутка времени от начала огневого воздействия по стандартному температурному режиму до наступления одного из нормируемых для рассматриваемой конструкции предельных состояний по огнестойкости, перечисленных выше.

Существуют расчетные и экспериментальные методы определения огнестойкости. Авторами [4] предложен метод расчета огнестойкости однослойного стеклопакета, в основе которого лежит зависимость предела огнестойкости по критерию достижения критических напряжений в панели, приводящих к ее разрушению от критической температуры при разной интенсивности радиационного теплового потока, поступающего на поверхность панели для алюминиевого, пластикового и деревянного оконного профиля.

Определение огнестойкости сложной светопрозрачной конструкции возможно только при проведении натурных испытаний, однако и в этом случае методика носит индивидуальных характер и зависит от целого ряда факторов (тип конструкции, площадь остекления, толщина стекла, внешнее воздействие и др.). В настоящий

момент подготовлен проект международного стандарта ГОСТ «Конструкции строительные. Светопрозрачные ограждающие конструкции и заполнения проемов», в котором устанавливаются требования к методам испытаний:

- на огнестойкость наружных несущих стен междуэтажного заполнения со светопропускающими элементами;
- на огнестойкость перегородок со светопропускающими элементами площадью 5 % и более от общей площади конструкции;
- на огнестойкость конструкций заполнений проемов в противопожарных преградах: окон, а также дверей, ворот, люков со светопропускающими элементами площадью более 25 % от площади проемов в свету;
- на огнестойкость конструкции покрытий и перекрытий, если к ним предъявляются требования по огнестойкости;
- на пожаростойкость стекла и изделий из него.

При испытаниях образцов светопрозрачных ограждающих конструкций и заполнений проемов определяют предельные состояния описанные выше (R , E , I).

Примеры проведения натуральных испытаний светопрозрачных конструкций приведены на рис. 3 и 4.



a



b

Рисунок 3 – Пример одноэтажного светопрозрачного фасада в начале (*a*) и в конце (*b*) испытаний

Стендовое оборудование для испытаний образцов стекол на пожаростойкость включает в себя:

- испытательную установку (печь) с системой подачи и сжигания топлива, обеспечивающую возможность теплового воздействия на образцы стекол с одной стороны;
- ограждающую конструкцию с монтажным приспособлением (рамой) для установки и крепления образцов;
- систему измерения и регистрации температуры, плотности потока теплового излучения, давления, включая оборудование для проведения фото – или видеосъемки.



а



б

Рисунок 4 – Пример многоэтажного светопрозрачного фасада до (а) и после (б) испытаний

Образцы устанавливают и закрепляют в проеме ограждающей конструкции с помощью монтажного приспособления. Для измерения температуры на необогреваемой поверхности образца устанавливаются термомпары. Термомпары должны устанавливаться с использованием термостойкого клея. Каждую термомпару закрывают накладкой из негорючего

материала. Не допускается наличие клея между поверхностью образца и спаем термопары.

Испытания проводят до наступления одного из предельных показателей жаростойкости стекла. Испытание может быть продолжено после наступления предельного показателя потеря теплоизолирующей способности (I) для выявления значения времени наступления предельного показателя потеря целостности (E). Если испытание заканчивается до наступления нормированных предельных показателей жаростойкости, то причина окончания испытания должна быть указана в отчете. В этом случае величиной жаростойкости является время проведения испытания. Результаты испытаний оценивают по времени достижения предельных показателей.

Таким образом, использование предложенного метода позволяет определить истинные значения огнестойкости светопрозрачных ограждающих конструкций и расширить области их применения для возведения высотных зданий с частичным или сплошным остеклением фасадов.

Литература

1. ТКП 45-3.02-108–2008 (02250) Высотные здания. Строительные нормы проектирования: технический кодекс установившейся практики [Электронный ресурс // Информационно-поисковая система «СтройДОК online»]. – Режим доступа : <https://normy.by/ips.php>. – Дата доступа: 04.09.2020.

2. ГОСТ 33079-2014. Конструкции фасадные светопрозрачные навесные. Классификация. Термины и определения: государственный стандарт [Электронный ресурс // Информационно-поисковая система «СтройДОК online»]. – Режим доступа : <https://normy.by/ips.php>. – Дата доступа: 04.09.2020.

3. ГОСТ 33000-2014. Стекло и изделия из него. Метод испытания на огнестойкость: межгосударственный стандарт [Электронный ресурс // Информационно-поисковая система «СтройДОК online»]. – Режим доступа : <https://normy.by/ips.php>. – Дата доступа: 04.09.2020.

4. Дмитриченко, А.С. Расчет предела огнестойкости однослойного стеклопакета / А.С. Дмитриченко, С.В. Здитовецкая, С.И. Мамедова // Вестник Университета гражданской защиты МЧС Беларуси, Т. 3, № 2, 2019. – С.117–126.

5. Казиев, М.М. Разрушение светопрозрачных строительных конструкций при тепловом воздействии в условиях пожара [Текст] / М.М. Казиев, А.В. Подгрушный, А.В. Дудунов // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. – 2009. – № 2. – С. 5–10.

И. А. Левицкий, д-р техн. наук, проф.
Е. Г. Федарович, студ.
(БГТУ, г. Минск)

МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫЕ ГЛАЗУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА

Задачей данной работы являлись синтез и исследование металлизированных блестящих глазурей для керамогранита.

В качестве сырьевых компонентов использовались фритта 2/154 (производственный состав, применяющийся на ОАО «Керамин», г. Минск,) в количестве 25–32,5 %¹; CuO – 7,5–15 %, продукты пиролиза резинотехнических изделий (РТИ) – 5–15 %; полевой шпат – 22 %; доломитовая мука – 17 %; глинозем, глина огнеупорная «Веско-Гранитик» и кварцевый песок примерно в одинаковых количествах при суммарном содержании 11 %. В качестве восстановителя оксида меди в состав шихты вводились продукты пиролиза РТИ. Они представляют собой смесь высокомолекулярных углеводородов сложного строения, полученного в процессе низкотемпературного пиролиза [1]. Во время пиролиза сульфидные связи, возникающие в каучуке, разрушаются, а углеродные цепи разрываются, благодаря чему и образуются твердые продукты [2]. Химический состав продуктов пиролиза РТИ включает, %: С – 41,35; Al₂O₃ – 2,07; SiO₂ – 13,56; SO₃ – 6,97; Cl – 0,89; K₂O – 0,32; CaO – 2,68; TiO₂ – 0,62; FeO – 7,58; CuO – 3,18; ZnO – 20,75.

На кривой дифференциально-сканируемой калориметрии (ДСК), выполненной на установке DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия), имеются следующие тепловые эффекты: эндотермический эффект при температуре 120 °С связан с удалением физически связанной влаги в материале; эндотермический эффект при температуре 334,7 °С предположительно связан с восстановлением оксида железа водородом и коксом; экзотермический эффект при температуре 392,2 °С обусловлен выгоранием органической составляющей. При температурах 658,8 °С и 701,7 °С эндотермические эффекты связаны с разложением карбонатов, которые содержатся в резиновой смеси.

Для приготовления полуфриттованных глазурей шихты сырьевые материалы предварительно высушивались при температуре 105±5 °С до постоянной массы, не превышающей 1 %. Глазурный шликер готовился

¹Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание, %

совместным помолом компонентов в шаровой мельнице Speedy (Италия) по мокрому способу при влажности суспензии 45–48 % до остатка на сите № 0063 в количестве 1,2–1,5 %. Помол производился при соотношении мелющих тел, материала и воды 1,5 : 1 : 0,5.

С помощью фильеры № 06 на высушенный до влажности не более 1 % полуфабрикат керамогранита наносился слой глазурной суспензии. Далее образцы высушивались при температуре 145 ± 5 °С в течении 30 мин, а затем обжигались по скоростному режиму в промышленной печи FMS-2950 при температуре 1200 ± 5 °С в течении 48 мин.

Цветовые характеристики покрытий определялись по атласу RAL. Блеск покрытий исследовался на блескомере фотоэлектрического типа ФБ-2 (Россия) с применением в качестве эталона увиоливай пластинки. Определение ТКЛР образцов проводили на кварцевом горизонтальном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–300 °С, микротвердость – на приборе WolpertWilsonInstruments (Германия). Рентгенофазовый анализ проводился на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия).

В результате синтеза получены глазурные покрытия, имеющие сложную окраску: от темно-зеленого до темно-синего цветов с эффектом металлизации.

Наблюдается интенсивность цветовых характеристик покрытий при увеличении количественного содержания фритты 2/154. Также при введении в состав шихты более 10 % продуктов пиролиза в значительной степени возрастает количество микронеоднородных кратеров, ухудшающих качество покрытия.

Анализ показателей блеска показал, что они лежат в интервале от 47 до 100 %. Значение блеска покрытий повышаются при введении большего количества CuO взамен продуктов пиролиза РТИ, вследствие снижения температуры формирования расплава.

Значения температурного коэффициента линейного расширения синтезированных покрытий составляют $(70,3–78,9) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

На рис. 1 представлена зависимость ТКЛР глазурных покрытий от содержания фритты, введенной взамен CuO, при постоянном количестве продуктов пиролиза.

Из рисунка 1 видно, что увеличение значений ТКЛР наблюдается при повышении содержания продукта пиролиза РТИ, что обусловлено наличием в материале составляющих, введенных с резинотехническими изделиями (Fe_2O_3 , CaO, K_2O и др.). Рост содержания CuO от 5,0 до 10,0 % приводит к закономерному снижению ТКЛР.

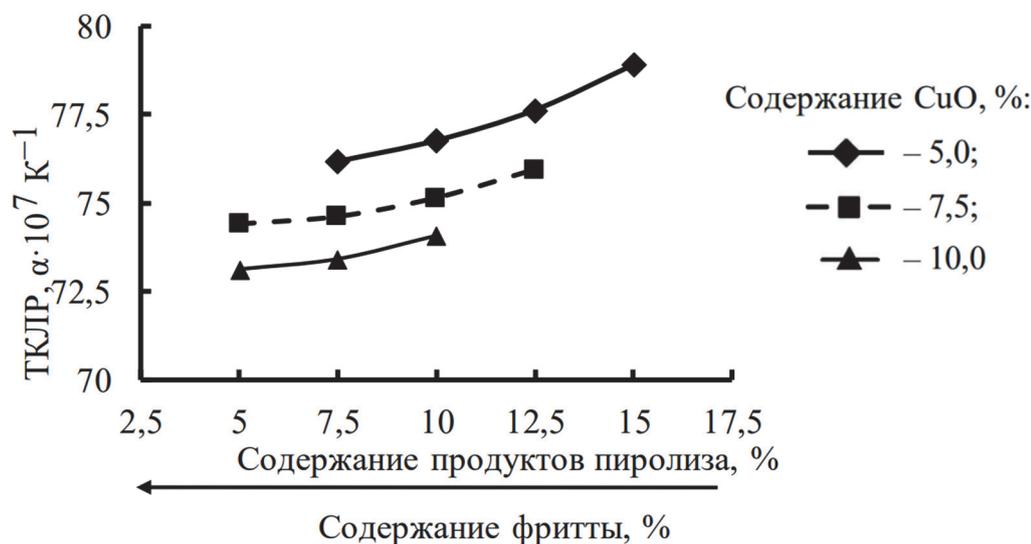


Рисунок 1 – Зависимость ТКЛР глазурных покрытий от содержания продуктов пиролиза, введенных взамен фритты, при постоянном количестве CuO

Микротвердость покрытий лежит в интервале 6587–7066 МПа.

На рис. 2 приведена графическая зависимость микротвердости глазурных покрытий от содержания продуктов пиролиза, введенных взамен фритты, при постоянном количестве CuO.

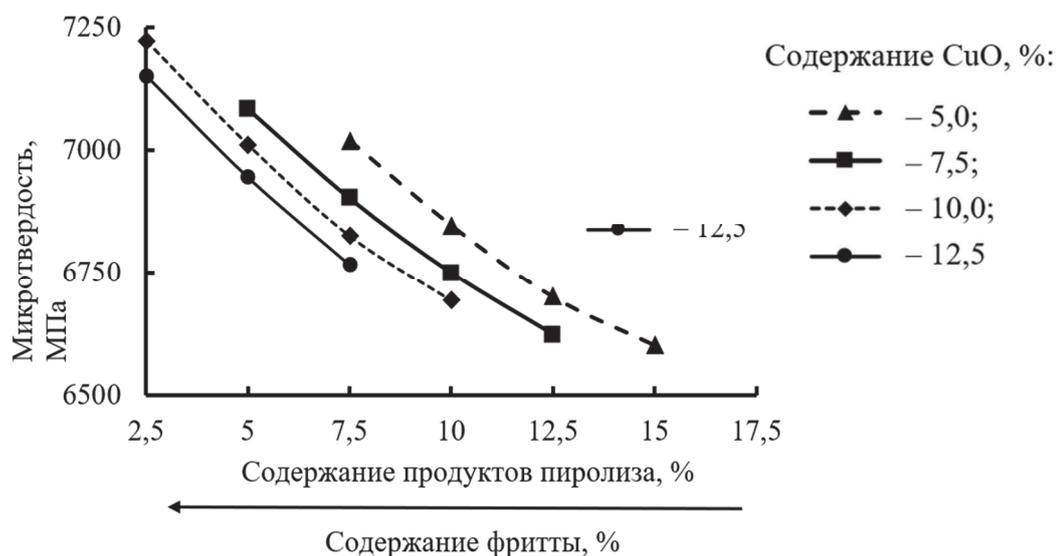


Рисунок 2 – Зависимость микротвердости глазурных покрытий от содержания продуктов пиролиза, введенных взамен фритты, при постоянном количестве CuO

Установлено, что при увеличении количества продуктов пиролиза значение микротвердости незначительно уменьшается. Это объясняется тем, что в составе продуктов пиролиза содержится большое количество органической составляющей, которая в процессе обжига выгорает и создает на поверхности глазури микронеоднородную структуру, уменьшающую микротвердость. Рост содержания CuO от 5,0 до 10,0 % приводит к повышению значений микротвердости по причине кристаллизации покрытий.

Термостойкость глазурей находится в интервале 200–275 °С и напрямую зависит от значений ТКЛР: рост значений термостойкости происходит при снижении показателей ТКЛР. Глазурные покрытия обладают требуемой химической стойкостью к раствору №3 по ГОСТ 27180. Оптимальный состав глазурного покрытия имеет сапфирово-синий цвет с равномерным разливом и металлическим блеском, имеются микроскопические точечные наколы.

Покрытие отвечает следующим характеристикам: блеск составляет 100 %; ТКЛР – $76,2 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$; микротвердость – 6978 МПа; термическая стойкость – 225 °С.

Рентгенофазовым анализом глазурных составов установлено, что в синтезированных покрытиях оптимальной области присутствуют следующие кристаллические фазы: тенорит (CuO), анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), куприт (Cu_2O), медь (Cu), фаялит ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$).

Исследованием глазурных шихт методом ДСК в интервале температур 20–1200 °С установлено наличие ряда термических эффектов, обусловленных термическим разложением и фазовыми переходами (рис. 3).

Так на кривой ДСК наблюдаются следующие термические эффекты: экзоэффекты при 359,4 и 350,6 °С связаны с выгоранием органической составляющей, входящей в состав продуктов пиролиза РТИ.

Эндоэффект при 403,2 °С обусловлен удалением физико-химической влаги; при 573,6 и 572,7 °С – модификационным переходом β -кварца в α -кварц. Эндоэффекты при 768,7 и 752,9 °С связаны с разложением карбонатов магния, а при 855,3 и 824,7 °С – кристаллизацией анортита. При 1070,5 и 1048,0 °С эндоэффект вызван диссоциацией тенорита по реакции:



а при 1085,1 и 1071,2 °С – разложением куприта по реакции 2



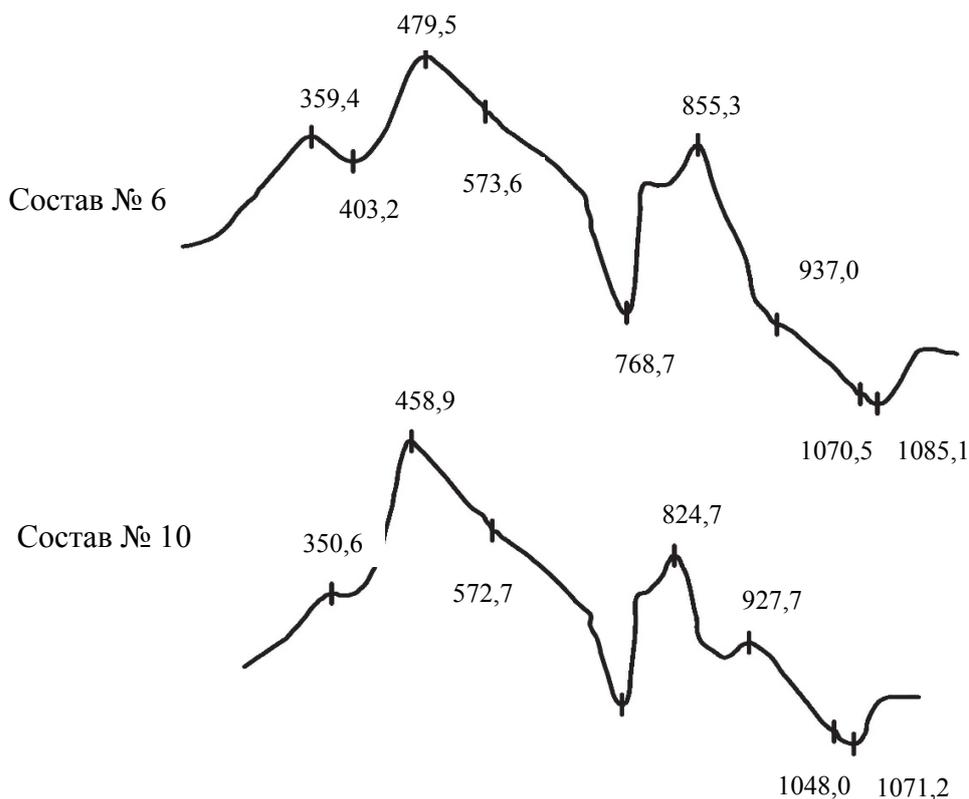


Рисунок 3 – Кривые ДСК глазурных композиций оптимальных составов

Проведенные исследования в заводских условиях ОАО «Керамин» показали возможность использования разработанных глазурных покрытий в промышленных условиях.

Литература

1. Булавин, А.В., Переработка отработанных автомобильных шин методом низкотемпературного пиролиза / А.В. Булавин, В.П. Пашкевич // Матеріали конференції «Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів. – Донецьк, 14–16 апреля 2004 г. –Донецьк: ДНТУ, 2004.– С.91–94.

2. Совместный пиролиз синтетических и природных полимеров как метод утилизации их отходов / В.И. Шарипов [и др.] // Тезисы докладов 9-й конференции «Деструкция и стабилизация полимеров». Тверской гос. техн. ун-т, 16–20 апреля 2001 г. – М., 2001. – С. 219–220.

Е. А. Костик, магистр, мл. науч. сотр.
И. А. Левицкий, д-р техн. наук, проф.
(БГТУ, г. Минск)

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДЕКОРАТИВНЫХ ГЛАЗУРЕЙ КРАКЛЕ

Глазури кракле получают путем искусственного образования густой сетки трещин глазури из-за большого несоответствия температурного коэффициента линейного расширения глазури, который значительно превышает значения ТКЛР черепка, а также резкого охлаждения изделий холодной водой [1].

В ходе выполнения исследований синтезировались глазурные покрытия кракле с использованием фритт промышленных составов, к которым осуществлялась добавка составляющих, обеспечивающих резкое повышение или снижение значений ТКЛР, с целью формирования при обжиге эффекта кракле.

В качестве фриттованной составляющей использовались производственные фритты прозрачных глазурей № 189 и П2, а также фритта глушеной глазури 5Н [2], разработанные на кафедре технологии стекла и керамики БГТУ, и используемые на ОАО «Белхудожкерамика». Содержание фритт № 189 и 2П исследовалось в интервале 23–80%¹, фритты 5Н – 32–89 %.

Каолин просяновский, огнеупорная глина «Веско-Гранитик» и легкоплавкая глина месторождения «Гайдуковка» вводились с целью поддержания частиц составляющих компонентов во взвешенном состоянии при приготовлении глазури, а также регулирования реологических характеристик получаемой суспензии. Содержание глин находилось в диапазоне 10–30 %, каолина – 10–25 %.

Для придания глазурному покрытию эффекта кракле в составах серии 1 использовалась фритта глушеной глазури 5Н, цинковые белила или диоксид титана, бой гипсовых форм.

Использование цинковых белил или диоксида титана в глазурных композициях обеспечивает эффект кракле. Его содержание варьировалось в пределах 11–33 %.

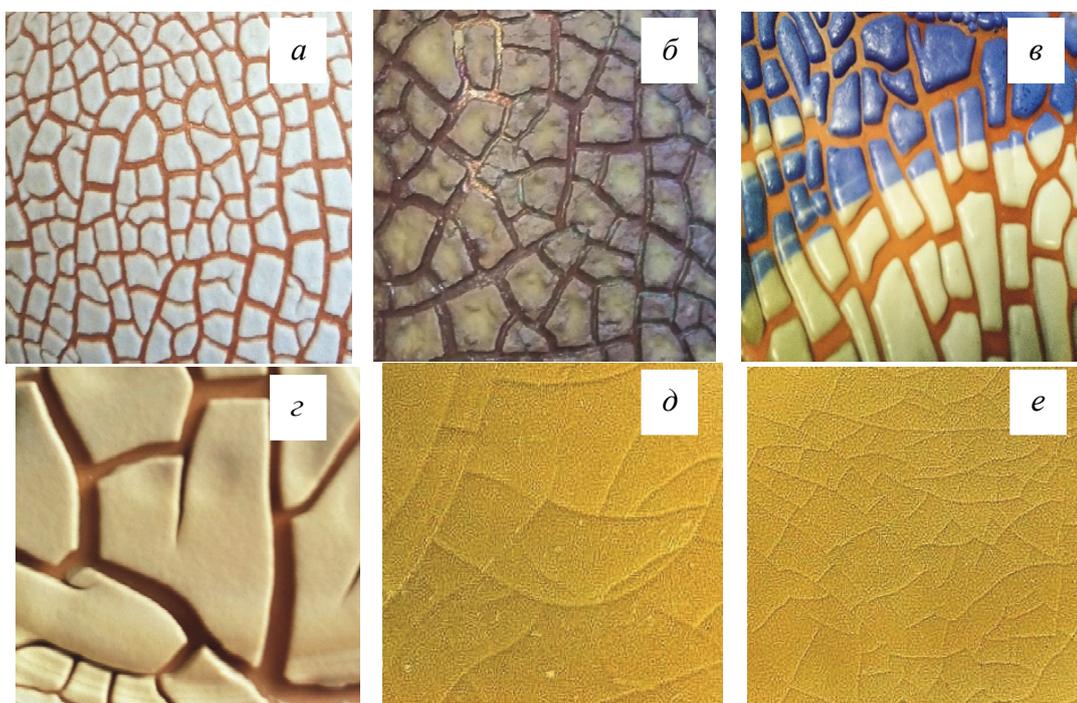
В составах серии 2 использовались следующие компоненты: $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ и $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, а также фритты прозрачной глазури № 189 и П2. Содержание $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ и $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ составляло 10–68 %.

¹ здесь и далее по тексту приведено массовое содержание, %

Бой гипсовых форм, образующийся при шликерном литье керамических изделий, вводился в некоторые составы с целью снижения себестоимости готовых покрытий, а также топливно-энергетических затрат. Его количественное содержание изменялось в пределах от 11 до 30 %.

Приготовление глазури велось путем совместного мокрого помола составляющих шихты в микрошаровой мельнице Speedy-1 (Италия) до полного прохождения через сито с сеткой № 0056. Влажность глазурного шликера – 42,0–44,0 %, его плотность (по ареометру) – 1570–1620 кг/м³. Толщина нанесенного покрытия составляла 1,2– 1,4 мм. Глазурные суспензии наносились на майоликовый черепок, прошедший утильный обжиг при температуре 1050 °С с его водо-поглощением 14–16 %. Обжиг нанесенных глазурных покрытий кракле осуществлялся в электрической печи действия при температуре 1000±5 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Характер сформированных покрытий кракле представлен на рис.1.



a – К-16; *б* – К-20; *в* – К-24; *г* – К-26; *д* – К-29; *е* – К-31;

Рисунок 1 – Глазурные покрытия кракле серии 1 (*a, б, в, г*) и серии 2 (*д, е*)

Глазури серии 1 имеют эффект сборки покрытия, хорошо заглушены, имеют матовый блеск и сетку трещин, сформированную ячейками различного размера. Глазури серии 2 прозрачные, имеют высокий блеск и эффект цека покрытия в виде крупной сетки трещин.

Все глазури имеют достаточно хорошее сцепление с керамическим черепком. Характер рельефа глазурей серии 1 может быть изменен за счет регулирования плотности наносимой суспензии. Возможно получение ряда декоративных эффектов путем нанесения второго слоя глазури, отличающегося по цвету от основного.

Показатели блеска глазурных покрытий измеряли с помощью блескомера ФБ–2 (Россия) с использованием в качестве эталона увиолевого стекла. Значения блеска для глазурей серии 1 находятся в диапазоне 45–65 %, серии 2 – 72–80 %.

Микротвердость покрытий определялась на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия), осуществляющем автоматический расчет значений по размерам диагонали отпечатка, полученного при вдавливании алмазной пирамидки в исследуемый образец. Показатели микротвердости глазурей серии 1 находятся в пределах 4960–5340 МПа, серии 2 – 4900–5120 МПа.

Твердость глазурей кракле серии 1 и серии 2 по шкале Мооса изменялась в диапазоне 5–6.

ТКЛР образцов определяли на электронном dilatометре марки DIL 402 PC Netzsch (Германия). Значения ТКЛР глазурей серии 1 варьировались в интервале $(35,00–54,20) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, и закономерно снижались при повышении содержания диоксида титана и оксида цинка в их составе. Для серии 2 значения ТКЛР составляли $(138,61–236,07) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ при ТКЛР керамического черепка – $(57,6–58,3) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Результаты рентгенофазового анализа покрытий оптимальных составов К–20 (серия 1) и К–31 (серия 2) представлены на рисунке 2.

Определено, что в составах серии 1 присутствуют фазы виллемита (Zn_2SiO_4), ганита (ZnAl_2O_4) и циркона (ZrSiO_4). Образование виллемита и ганита связано с введением в состав глазури значительного содержания цинковых белил. Циркон формируется из фриттованной составляющей глазурного покрытия, обеспечивая в совокупности с ZnO заглавленную поверхность.

В покрытиях серии 2 присутствует в незначительных количествах кристаллическая фаза криолит ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$), о чем свидетельствуют дифракционные максимумы очень слабой интенсивности.

Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) образцов К–20 и К–26 (серия 1), а также К–31 (серия 2) представлены на рисунке 3.

Состав К–20 содержит, %: цинковые белила – 30, фритта глушеной глазури 5Н – 40, глина месторождения «Гайдуковка» – 30, и характеризуется следующими термическими эффектами. При 283 °С наблюдается глубокий эндотермический эффект, который связан с удалением

физически связанной воды; при 511 °С (эндоэффект) – разложение каолинита; 577 °С – модификационные превращения кварца (эндоэффект). При 728 °С происходит разложение карбоната магния (эндотермический эффект). Экзотермические эффекты при 803 °С и 879 °С характерны для процессов формирования кристаллических фаз циркона и ганита соответственно.

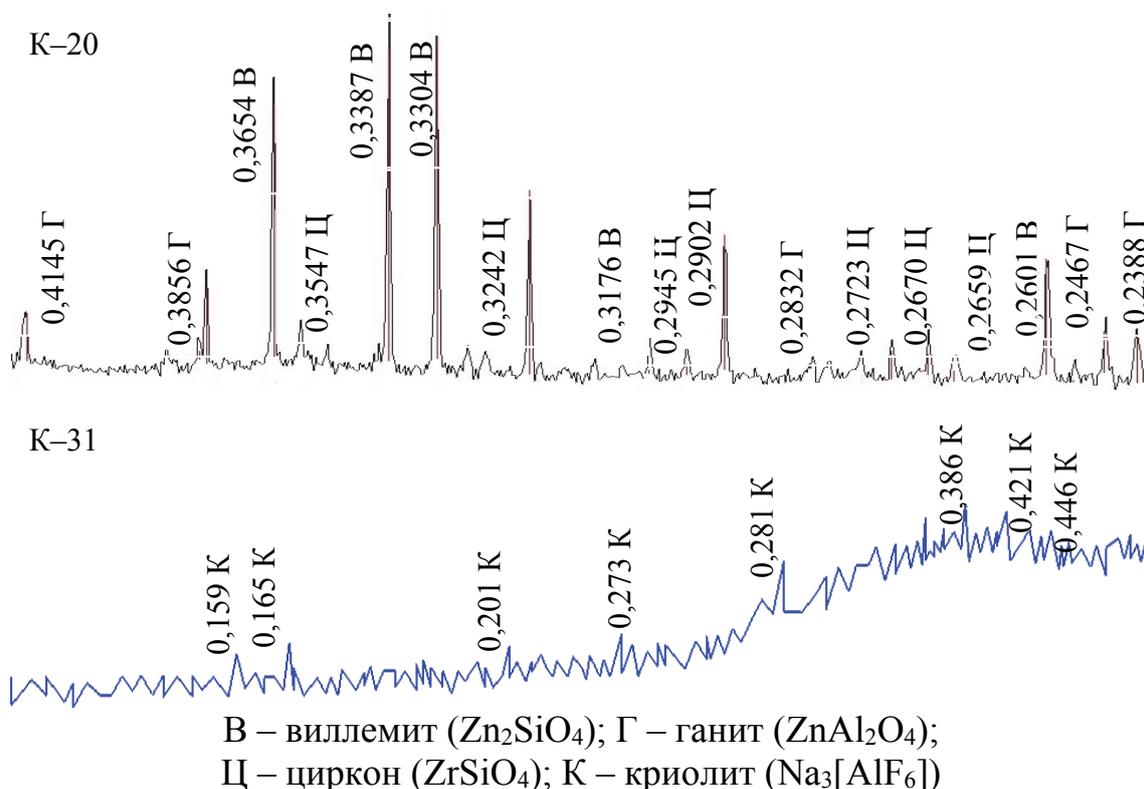


Рисунок 2 – Рентгенограммы глазурей кракле составов К–20 (серия 1) и К–31 (серия 2)

Для состава К–26, включающего следующие компоненты, %: цинковые белила – 15, фритту глушеной глазури 5Н – 50, глину месторождения «Гайдуковка» – 25, каолин – 10, характерны следующие термические эффекты. При температуре 342 °С фиксируется глубокий эндотермический эффект, который связан с удалением физически связанной воды. Эндоэффекты при 518 °С связан с разложением каолинита, а при 575 °С – модификационным превращением кварца.

В интервале температур 707–733 °С наблюдается разложение карбоната магния из доломита (эндотермический эффект). Экзоэффект при 907 °С связан с кристаллизацией фаз виллемита и ганита.

Для образца состава К–31 серии 2, содержащего следующие компоненты, %: фритту прозрачной глазури № 189 – 60, Na₂[SiF₆] – 31,

глину огнеупорную – 9, в интервале температур 163–260 °С наблюдаются слабые эндоэффекты, связанные с удалением физически связанной воды, которая присутствует в огнеупорной глине. При температуре 559°С наблюдается эндотермический эффект, обусловленный переходом β-кварца в α-кварц, который накладывается на эндоэффект, связанный с разложением $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ при температуре 556 °С, а также эндоэффект разложения каолинита. При температуре 593 °С отличается экзотермический эффект небольшой интенсивности, связанный с размягчением фритты.

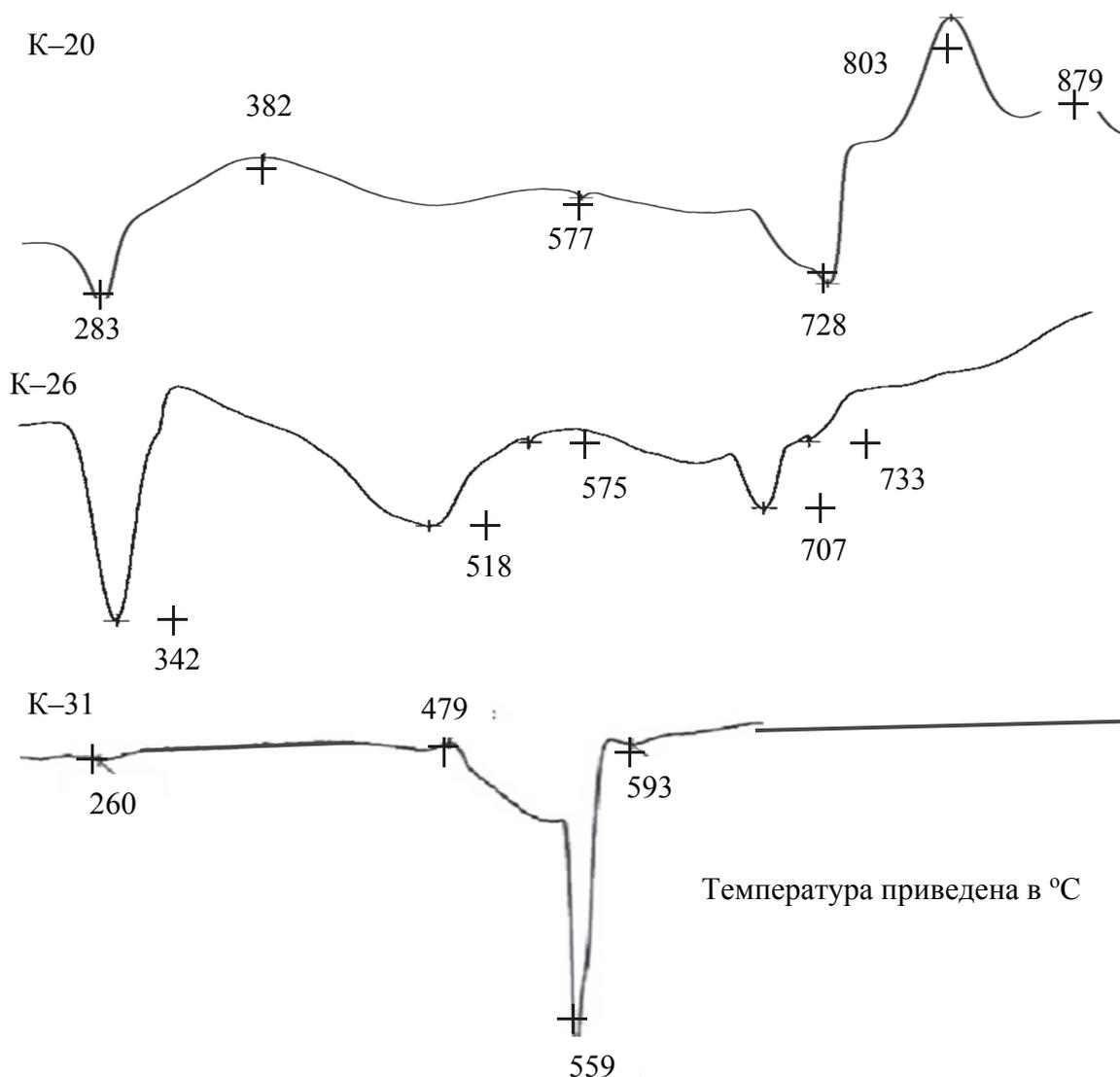


Рисунок 3 – Кривые ДСК глазурей кракле серии 1 и серии 2

Электронно-микроскопические снимки глазурей кракле выполнены на сканирующем микроскопе JSM-5610 (Япония). Покрытия характеризуются равномерным расположением кристаллических образований,

собранных в конгломераты с размерами 2–5 мкм. Кристаллические образования имеют преимущественно призматическую форму с размерами кристаллов 1–2 мкм.

Проведенные исследования процессов формирования глазурей кракле позволили установить следующие особенности:

- рецептура глазурей должна включать повышенное (от 15 до 30 %) количество глинистой составляющей, представленной глинами различного минералогического состава и (или) каолином;

- приготовление глазурных суспензий должно обеспечивать существенный перемол составляющих, характеризующийся отсутствием остатка на сите № 0063 при увеличении временного режима помола, что определяется рецептурным составом и устанавливается экспериментально для каждой сырьевой композиции;

- нанесенный слой глазури должен составлять 1,2–1,4 мм для формирования утолщенного покрытия;

- при высыхании глазурное покрытие должно обеспечить графически четкую сетку трещин, которая в процессе обжига за счет поверхностного натяжения обеспечивает образование эффекта кракле с формированием крупных ячеек разнообразных очертаний и обнажением черепка изделий;

- глазурные покрытия с эффектом сборки должны иметь пониженные показатели ТКЛР, составляющие $(35,0–54,2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ при ТКЛР керамической основы $(57,6–58,3) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$; ТКЛР глазурных покрытий с эффектом трещин (цека) – более высокие значения ТКЛР и составлять $(138,61–236,07) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Литература

1. Акунова, Л.Ф. Материаловедение и технология производства художественных керамических изделий / Л.Ф. Акунова, С.З. Приблуда. – М.: Высшая школа, 1979. – 101 с.

2. Глушенная глазурь: пат. 22986 ВУ, МПК С1 / И.А. Левицкий, А.Н. Шиманская; заявитель Бел. гос. технол. ун-т – № а20180479; заявл. 23.11.2018; опубл. 30.06.2020.

С. М. Азаров, д-р техн. наук, доц.
Д. Н. Балыдко, исследователь
(БНТУ, г. Минск)

ФОРМИРОВАНИЕ SiC СОДЕРЖАЩИХ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ СЛОЕВ СПЕКАНИЕМ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ

К изделиям, предназначенным для осуществления процессов микрофльтрации, предъявляются высокие требования по химической стойкости, механической прочности, проницаемости и возможности регенерации. Развитие и активное внедрение процессов очистки в различных отраслях промышленности требует совершенствования существующих и создания новых, особенно керамических фильтрующих материалов, которые обладают указанным комплексом свойств [1]. Для того, чтобы обеспечить прочное сцепление слоев с подложкой, отсутствие микротрещин и раковин в сочетании с заданными уровнями проницаемости и размеров пор требуется применение специальных приемов формирования шихты из размола алюмосиликатной керамики с добавлением модификаторов, позволяющих формировать в селективном слое термически и стойкие соединения, такие как, например, SiC.

В сообщении представлены особенности формирования структуры и фазового состава при спекании селективных микрофльтрационных слоев из узкофракционных тонкодисперсных порошков на основе $Al_2O_3-SiO_2-C$, полученных совместным размолем в атриторе (механоактивацией) алюмосиликатов и углерода.

Для получения механоактивированной композиции в качестве исходных материалов использовались продукты размола боя изделий из полированного фарфора (ГОСТ 28390-89) ЗАО «Добрушский фарфоровый завод», а в качестве источника углерода антрацит ТУ-2164-001-12148148-2009. Керамический бой размалывался в шаровой мельнице до фракции с максимальным размером частиц менее 200 мкм, далее просеивался через сито с размером ячейки 0,063 мм для выделения мелкой фракции. Углерод размалывался истиранием в лабораторной ступе, а затем также просеивался через сито с размером ячейки 0,063 мм. В атриторе полученные порошки $Al_2O_3-SiO_2$ и антрацит совместно измельчались в соотношении 1:10.

Опытным путем был определен оптимальный режим размола полученной композиции: в емкость объемом 1 л. загружалось 300 г. порошковой смеси, 500 г. размольных шаров оставшийся объем заполнялся

водой. Время размола, обеспечивающее получение порошков с размером частиц менее 2 мкм составляло 360 мин, при рабочих оборотах атритора 1000 об/мин. Изображение, представленное на рис. 1, показывают, что размол приводит к созданию частиц со структурой поверхности, состоящей из глобул с размерами кристаллитов 100 – 300 нм. При этом углерод, равномерно распределяется по керамической матричной фазе. В частицах, состоящих из глобул с размерами кристаллитов 200 – 500 нм, формируются зародыши SiC фазы, возможный рост которой в результате спекания повысит износостойкость селективных слоев. Одновременно упрочненные кристаллитами SiC формирования должны уменьшить усадку при спекании селективных слоев.

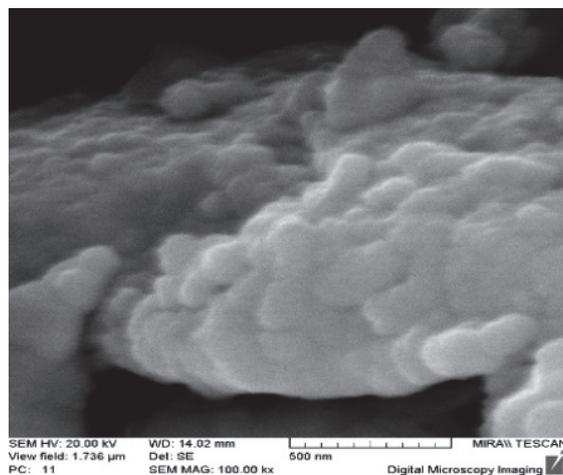


Рисунок 1 – Вид материала после 360 минут размола в атриторе

Модель спекания селективных слоев из порошков системы $Al_2O_3-SiO_2-C$ в сравнении с системой $Al_2O_3-SiO_2$ представлена на рисунке 2. В отличие от спекания мелкодисперсных порошков системы $Al_2O_3-SiO_2$ (рис. 2б) когда происходит большая усадка и наблюдаются разрывы в структуре, спекание порошков системы $Al_2O_3-SiO_2-C$ происходит с образованием карбида кремния, который создает островки препятствующие усадке (рис. 2а). При этом повышается равномерность укладки частиц селективного слоя.

Как известно, ковалентный тип химической связи карбида кремния затрудняет спекание чистых порошков SiC при температурах ниже $2300^\circ C$. Понижение температуры возможно за счет использования углерода и соединений системы $Al_2O_3-SiO_2$, что значительно улучшает спекание за счет образования твердых растворов. При этом наличие свободного углерода активирует твердофазное спекание, а добавление Al_2O_3 приводит к формированию переходной жидкой фазы в результате образования эвтектики

оксида алюминия с компонентами шихты. При использовании порошков, полученных размолотом боя фарфора, эвтектика возникает за счет дополнительного присутствия SiO_2 и более легкоплавкой глазури, содержание которой не превышает 4 – 5 % масс.

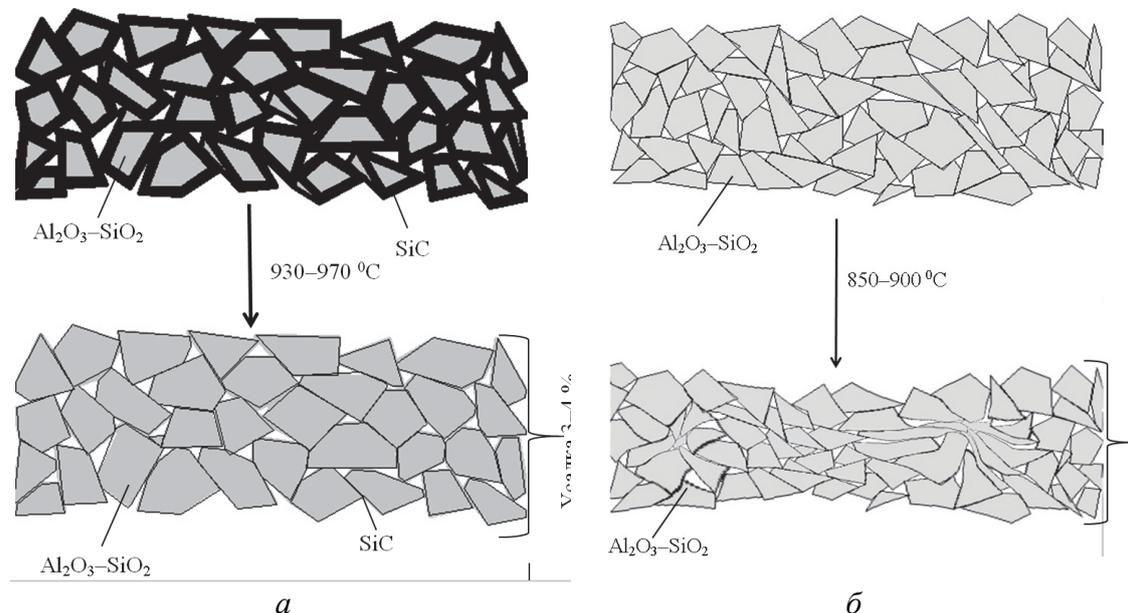
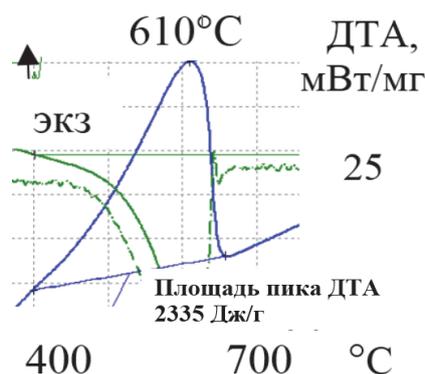


Рисунок 2 – Модель спекания селективных слоев систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-C}$ (а) и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (б)

После жидкофазного спекания стекловидная фаза распределяется по границам зерен SiC , присутствие соединения карбида кремния ограничивают усадку. При этом, в процессе спекания, за счет сложного взаимодействия углекислого газа с алюмосиликатом, состоящим из муллита и кварца, формируется 26–36 %, масс. карбида кремния (таблица 1).

Процесс образования SiC при температурах спекания селективного слоя (850–950 °C) становится возможным, благодаря формированию структурных дефектов на поверхности и в объеме механоактивированных частиц фарфора; частичному переходу в более активное, аморфное состояние хрупкого SiO_2 . Кроме того, представляется вероятным образование микрочастиц карбида кремния уже в процессе длительной обработки в атриторе по механизму твердофазного взаимодействия компонентов. На рис. 3 представлена область экзотермической реакции результаты дифференциально-термического анализа при спекании алюмосиликатного порошка с углеродом ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-C}$).

Дефектность алюмосиликатных частиц облегчает их взаимодействие с молекулами CO_2 при спекании. Дифференциально-термический анализ свидетельствует, что при температуре 610 °C наблюдается экзотермический пик, сопровождающийся уменьшением массы на 7 %, обусловленный сгоранием углерода и, следовательно, формированием CO_2 .



**Рисунок 3 – Области диаграммы ДТА
алюмосиликатного порошка с углеродом**

Выделенное при этом в порах значительное количество энергии 2335 Дж/г создает локальный перегрев на поверхности частиц и повышает вероятность формирования карбида кремния, который достаточно равномерно распределен по поверхности пор спеченного мембранного слоя. Судя по кривой ТГ (штриховая линия на рисунке 3), убыль массы в образце без углерода составляет 2 %, а в образце с углеродом ~ 9 % при их нагреве до 800 °С. Из этого можно сделать вывод, что в общей сложности выгорает ~ 7 % углерода, а ~ 3 % оставшегося вступает в реакцию с оксидом кремния с образованием карбида кремния. Если учесть, что образец без углерода до 610 °С теряет до 2 % массы, корректно говорить о выгорании 5 % до экзотермического пика при 610 °С и еще в диапазоне температур 610 – 650 °С. Об этом свидетельствует и эндотермический пик в интервале 630 – 650 °С, сопровождающийся локальным увеличением плотности (рис. 2, пик на кривой ДТГ в этом же диапазоне температур).

Если учесть, что плотность карбида кремния составляет 3,2 г/см³, а фарфора 2,15 – 2,36 г/см³, то его образование является следствием экзотермической реакции образования CO₂ в порах селективного слоя по механизму, описанному выше.

Результаты рентгенофазового анализа селективного слоя полученного на основе композиции Al₂O₃–SiO₂–C представлены в таблице.

Результаты рентгенофазового анализа слоев на основе систем Al₂O₃–SiO₂ и Al₂O₃–SiO₂–C после спекания

Система	Фазовый состав, %			
	кварц SiO ₂	силлиманит Al ₂ SiO ₅	корунд Al ₂ O ₃	карбид крем- ния SiC
Al ₂ O ₃ –SiO ₂	56	27	10	7
Al ₂ O ₃ –SiO ₂ –C	36	24	5	35

Проведенные экспериментальные исследования показали, что при использовании фракции порошка системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--C}$ менее 2 мкм формируются щелеобразные поры протяженностью 0,4 – 0,5 мкм. При этом, в отличие от спекания мелкодисперсных порошков системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ повышается равномерность укладки частиц селективного слоя (рис. 4).

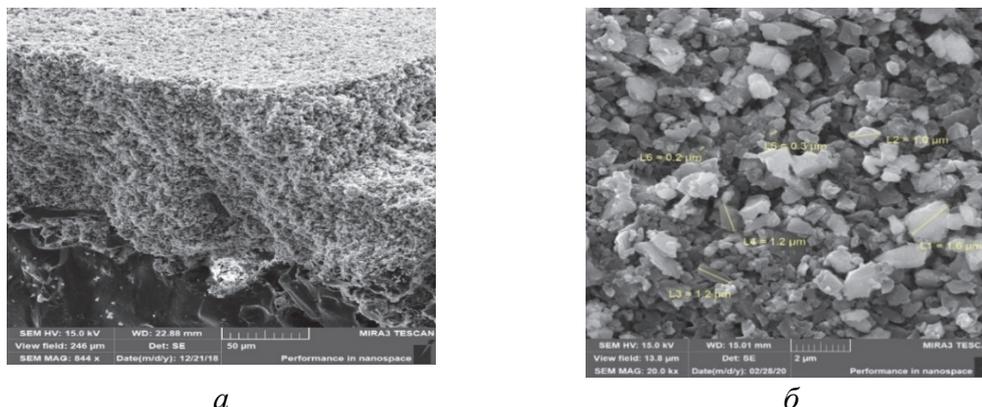


Рисунок 4 – Излом (а) и поверхность (б) селективного слоя из алюмосиликатного порошка с углеродом

Установлены особенности процесса формирования частиц для селективных слоев, заключающиеся во взаимодействии, инициируемом размолотом компонентом смеси порошков содержащей алюмосиликаты, антрацит для композиций на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--C}$, сопровождающемся образованием при обработке в атриторе в течение 6 ч частиц осколочной формы со структурой поверхности, состоящей из глобул с размерами кристаллитов 200 – 500 нм, что обеспечивает формирование агрегатов размером менее 2 мкм. Вследствие равномерного распределения, углерода по керамической матричной фазе формируются зародыши карбиднокремниевой фазы в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--C}$, что повышает равномерность укладки частиц селективного слоя.

Литература

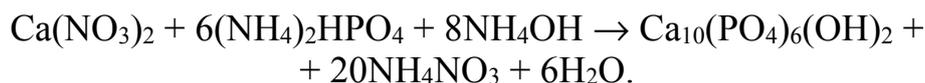
1. Low-cost ceramic membranes: a research opportunity for industrial application / S. Mestre [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2019.
2. Энциклопедический словарь по металлургии: Справочное издание / Н.П. Лякишев [и др.]. – М.: «Интермет Инжиниринг», 2000. – 412 с.

H. N. Shymanskaya, lecture, PhD
A. D. Podsoonnaya, master's degree student
D. A. Baihazin, student
 (BSTU, Minsk)

CALCIUM PHOSPHATE CERAMICS WITH INORGANIC ADDITIVES

The aim of this work is to development of compositions and technological parameters for the production of calcium phosphate ceramics with Al_2O_3 additives obtained by solution combustion synthesis (SCS), to establish the relationship between physicochemical properties of the synthesized materials, their structure and composition of initial mixture.

The first phase of the research focused on the synthesis of hydroxyapatite. It was conducted using calcium nitrate tetrahydrate $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (chemically pure grade, GOST 4142); ammonium hydrogen phosphate $(NH_4)_2HPO_4$ (grade A, GOST 8515); ammonium hydroxide NH_4OH (25 % NH_3 in H_2O , ultrapure grade, GOST 24147) and distilled water according to the following equation:



The solution obtained by dissolving $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ in a beaker was added dropwise into a solution of $(NH_4)_2HPO_4$ with constant stirring. By adding NH_4OH , the pH of the solution was kept constant at 9.0 throughout the synthesis process. The synthesis was carried out at 60 °C. The precipitate and the mother liquor were cooled down to room temperature and exposed to SHF electromagnetic radiation for 30 min. The resulting precipitate was separated by filtration, washed with distilled water and dried at 80 °C. Particle size of obtained powder was between 0.05–50 μm (Fig. 1, Analysette 22, Germany), X-ray phase analysis (diffractometer DRON-2, Russia) indicated hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

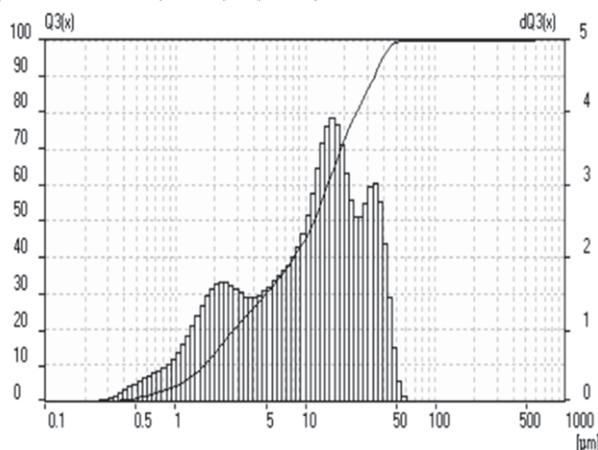


Figure 1 – Particle size distribution of the synthesized hydroxyapatite powder

Aluminium oxide were synthesized by SCS method during the second phase of the research. The following materials were used: aluminum nitrate ninehydrate – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (analytical grade, GOST 3757), urea $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (analytical grade, GOST 6691). The quantities of used reactant are summarized in Table.

Quantities of reactants used in preparation of reactive solutions

No. solution	Fuel / oxidizer ratios (φ)	Reactant (wt.%)	
		$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$
1	0.75	41.78	22.09
2	1.00	41.78	29.46
3	1.25	41.78	36.83
4	1.50	41.78	44.19
5	1.75	41.78	51.56

The reactive mixture was dissolved in distilled water. The obtained solutions were burned in thermal explosion mode in preheated to 500 °C a muffle furnace in air atmosphere, leading to the formation of a fluffy powder, which was rapidly cooled in air. All powders formed during the combustion had foam-like microstructure (Fig. 2, JSM-5610 LV scanning electron microscope with an EXS JED-2201 JEOL chemical analysis system, Japan). The X-ray phase analysis showed that the sample had corundum phase.

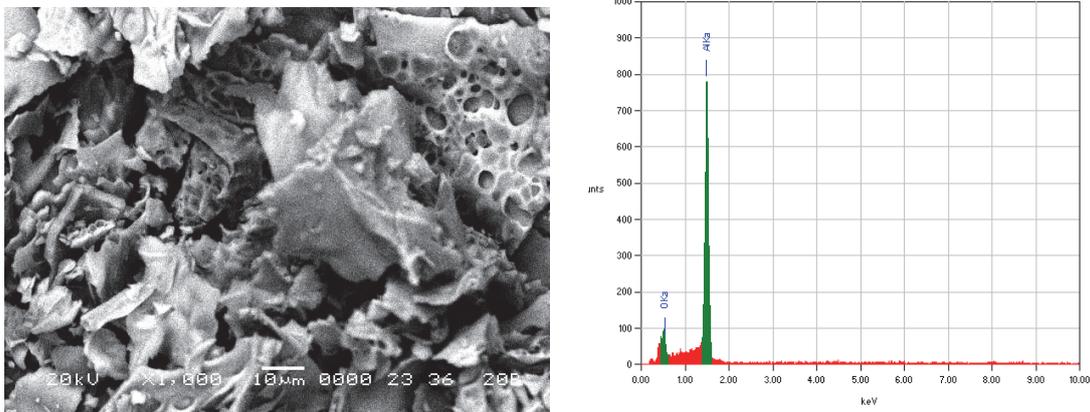


Figure 2 – SEM images and EDS spectrum of the powder No. 1

The prepared powders were mixed in ratio of hydroxyapatite : corundum – 5 : 1 – 20 : 1 and moistened. Moisture content of the obtained ceramic compound was not more than 25–30 wt. %. The samples were prepared by molding. After drying at 80 °C it was fired at 1200 °C. The physical and chemical properties of the calcium phosphate ceramics were the following: water absorption – 8.2–51.4 %, apparent porosity – 19.1–62.3 %, bulk density – 1120–2520 kg/m³.

The authors gratefully acknowledge the financial support of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (research project T20M-034).

И. А. Левицкий, д-р техн. наук, проф.
О. В. Кичкайло, канд. техн. наук
А. И. Тригубович
(БГТУ, г. Минск)

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ

Целью исследований является установление особенностей формирования структуры и фазового состава литийалюмосиликатной керамики, модифицированной добавками, вводимыми с целью снижения водопоглощения, увеличения механической прочности и термостойкости при сохранении низких значений температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР).

В качестве исходного состава использовалась литийалюмосиликатная матрица, включающая следующие составляющие, %*: каолин просняновский 43,6; песок кварцевый 15,5; карбонат лития 15,0; глинозем 4,6; глина «Керамик-Веско» 16,3; апатитовый концентрат 5,0 [1].

В качестве добавок использовались следующие компоненты: рубленое кремнеземное стекловолокно марки PS23, серпентин, триоксид хрома и электрокорунд белый. Электрокорунд и серпентин в состав масс вводились индивидуально в количестве 1,0, 5,0 и 10,0 %. Количество вводимого Cr_2O_3 составляло 0,5; 1,0 и 1,5 %. Кремнеземное стекловолокно добавлялось в количестве 0,5; 1,0; 1,5 и 3,0 %.

Приготовление керамических масс производилось путем мокрого помола составляющих компонентов в микрошаровой мельнице «Speedy» (Италия) до остатка на сите № 0063 в количестве 0,5–1 %. Введение кремнеземного волокна производилось в приготовленный шликер с помолом в течение 5 мин, что позволяло частично разрушить волокно и равномерно распределить его по объему шликера.

Получение пресс-порошков обеспечивалось путем высушивания шликера при температуре 100 ± 5 °С, последующим измельчением массы и рассевом на ситах. Гранулометрический состав пресс-порошка включал следующие фракции (мм) в %: менее 0,125–5; (0,25–0,125) – 37; (0,5–0,25) – 55; (0,5–1) – 3. Увлажнение пресс-порошка проводилось до $(4,5 \pm 0,5)$ %. После вылеживания в течение 5 суток изготавливались образцы в виде плиток методом прессования при удельном давлении 10 МПа с последующей сушкой при температуре 105 ± 5 °С.

* здесь и далее по тексту приведено массовое содержание, мас. %

Обжиг образцов производился в лабораторной электропечи при температурах 1100–1250 °С с шагом 50 °С, выдержкой при конечной температуре 1 ч при общей продолжительности процесса 8 ч.

Результаты исследования физико-химических свойств образцов литийалюмосиликатной керамики представлены в публикациях [1,2].

Данными исследованиями установлено изменение фазового состава и структуры модифицированных образцов по сравнению с исходным составом.

Ранее определено [1], что в исследуемой системе показатели свойств определяются формированием следующих литийсодержащих фаз: β -эвкриптита и β -сподумена. Положительную роль в структуре играет также муллит, имеющий игольчатую форму кристаллов, обеспечивающий повышение характеристик исследуемого материала. Упрочняет структуру образцов и присутствие корунда и псевдоволластонита.

Еще одной кристаллической фазой, наличие которой установлено в исходном образце, является α -кварц. Его присутствие имеет отрицательную роль, т.к. повышает значения температурного коэффициента линейного расширения, снижает термостойкость и электротехнические свойства образцов.

Гистограммы, масштабнo отражающие относительную интенсивность дифракционного максимума (100 %) образующихся кристаллических фаз при оптимальном количестве введенных добавок-модификаторов, представлены на рисунке 1.

Повышение температуры обжига до 1250 °С приводит к несущественному изменению фазового состава образцов.

Определенно, что наиболее эффективной модифицирующей добавкой является рубленное кремнеземное волокно. Его введение в количестве 0,5 и 1,0 % практически не влияет на изменение фазового состава. Повышение содержания кремнеземного волокна до 1,5 и 3,0 % приводит к росту содержания литийсодержащей фазы β -сподумена. При этом остается практически неизменным количество β -эвкриптита. Почти в 3 раза снижается количество образующегося α -кварца. Количество муллита и псевдоволластонита сохраняется практически неизменным. Незначительно снижается содержание корунда.

Это изменение структуры находится в соответствии с полученными данными по показателям температурного коэффициента линейного расширения, механической прочности при изгибе, электрофизических свойств образцов.

Серпентин, количество которого в качестве добавки составляло 5 и 10 %, несколько снижал по сравнению с исходным образцом содержание β -сподумена и β -эвкриптита, при этом относительное количество

α -кварца оставалось на уровне исходного образца. Несколько уменьшалось относительное содержание муллита и корнуда. Не обнаружено присутствие псевдоволластонита. Оптимальное количество серпентина составило 10 %.

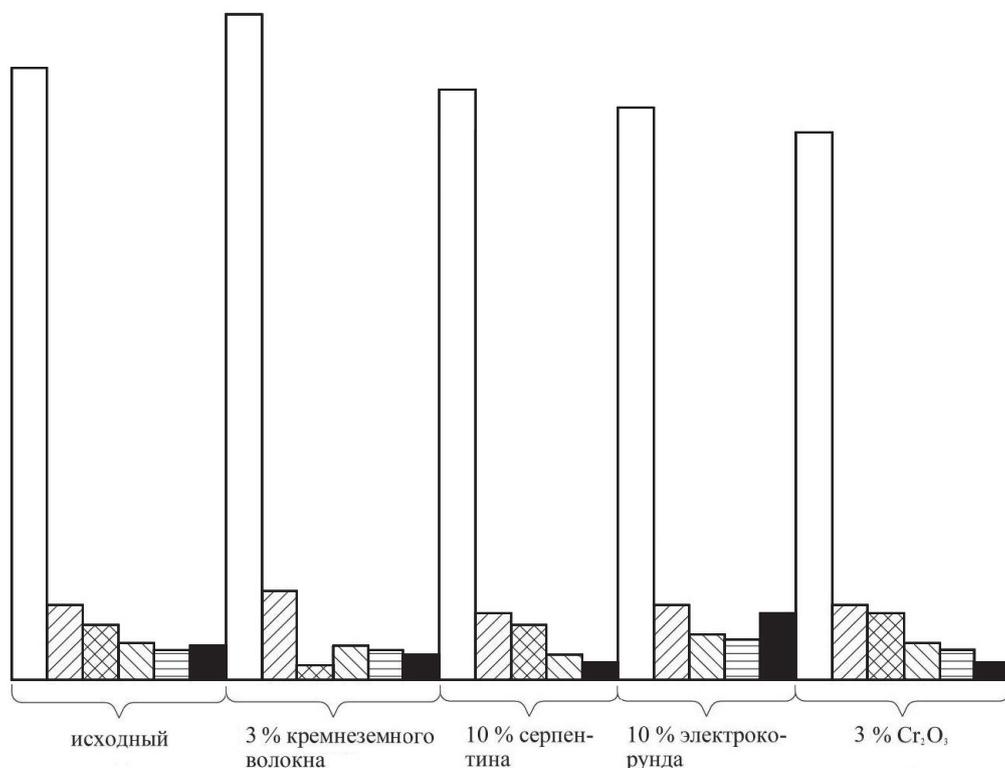


Рисунок 1 – Интенсивность дифракционных максимумов (100 %) образующихся кристаллических фаз в литийалюмосиликатной матрице, армированной добавками, обожженными при температуре 1200 °С:

- – β -сподумен (0,349 нм);
- ▨ – β -эвкрипит (0,353 нм);
- ▩ – α -кварц (0,340 нм);
- ▧ – муллит (0,339 нм);
- ▮ – псевдоволластонит (0,320 нм);
- – α -Al₂O₃ (0,285 нм)

Это же количество электрокорунда также несколько снижало содержание литийсодержащих фаз β -сподумена и β -эвкрипитита. На уровне исходного образца сохранилось относительное количество кварца и псевдоволластонита. Возросло в 1,5 раза содержание α -корунда, что вполне закономерно.

При введении Cr₂O₃ в количестве 3 % еще заметнее снизилось относительное количество β -сподумена. Содержание кристаллических фаз β -эвкрипитита, муллита, псевдоволластонита сохранилось на уровне исходного состава. Примерно вдвое сократилось относительное количество корунда.

Исследования фазового состава позволили установить, что введение модифицирующих добавок приводит к изменению преимущественно количественного содержания кристаллических фаз, среди которых преобладающее содержание принадлежит литийсодержащей фазе – β -сподумену. Количество β -эвкриптита менее существенно изменяется с введением добавок.

Структура образцов литийалюмосиликатной керамики изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM–5610 LV (Япония). Электронно-микроскопические снимки скола образцов представлены на рис. 2.

Структура образца исходного состава 21АК–5 (рис. 2.1), изготовленного методом полусухого прессования из порошков и обожженного при 1200 °С, характеризуется плотной кристаллической структурой с отсутствием четких элементов ограничения кристаллов, со значительным количеством стекловидной фазы, которая обусловила их оплавление. Наблюдается наличие извилистых пор. Преобладают поры щелевидные, ориентированные вдоль границ кристаллических образований. Размер их по длине составляет от 50 до 500 мкм, ширина находится в интервале 10–40 мкм.

Введение в исходный состав серпентина (рис. 2.2) приводит к уплотнению структуры керамического изделия с формированием кристаллических преимущественно мелких образований, близких по огранке к волокнистым, с размером по длине не превышающим 15 мкм, которые расположены достаточно равномерно по всей поверхности образца. Их количество возрастает по мере роста введенного серпентина. Наблюдается формирование закрытых округлых пор преимущественно овального сечения диаметром от 10 до 200 мкм, которые расположены бессистемно на исследуемом сколе образца.

Введение кремнеземного волокна (рис. 2.3) также приводит к заметному изменению структуры исходного материала. По мере увеличения его содержания также происходит уменьшение размеров кристаллов по сравнению с исходным составом. При этом структура керамики остается плотной, сцементированной, характерно оплавление граней кристаллов. В формирующейся стекловидной фазе присутствуют кристаллические образования, близкие по форме к волокнистой. Они имеют по-разному сориентированное расположение, преобладая на основной кристаллической составляющей, что позволяет судить об их эпитексиальном росте. Размеры их составляют по длине 10–30 мкм, ширине – 5–7 мкм. Поры в структуре образца имеют специфическое овальное и щелевидное сечение, чаще всего бессистемное расположение. Размер пор достигает 400 мкм по длине, по ширине – 200 мкм.

Преобладают поры размером 50–100 мкм по длине с их шириной 20–30 мкм. Они расположены преимущественно вдоль нечетко оформленных, корродированных граней кристаллов.

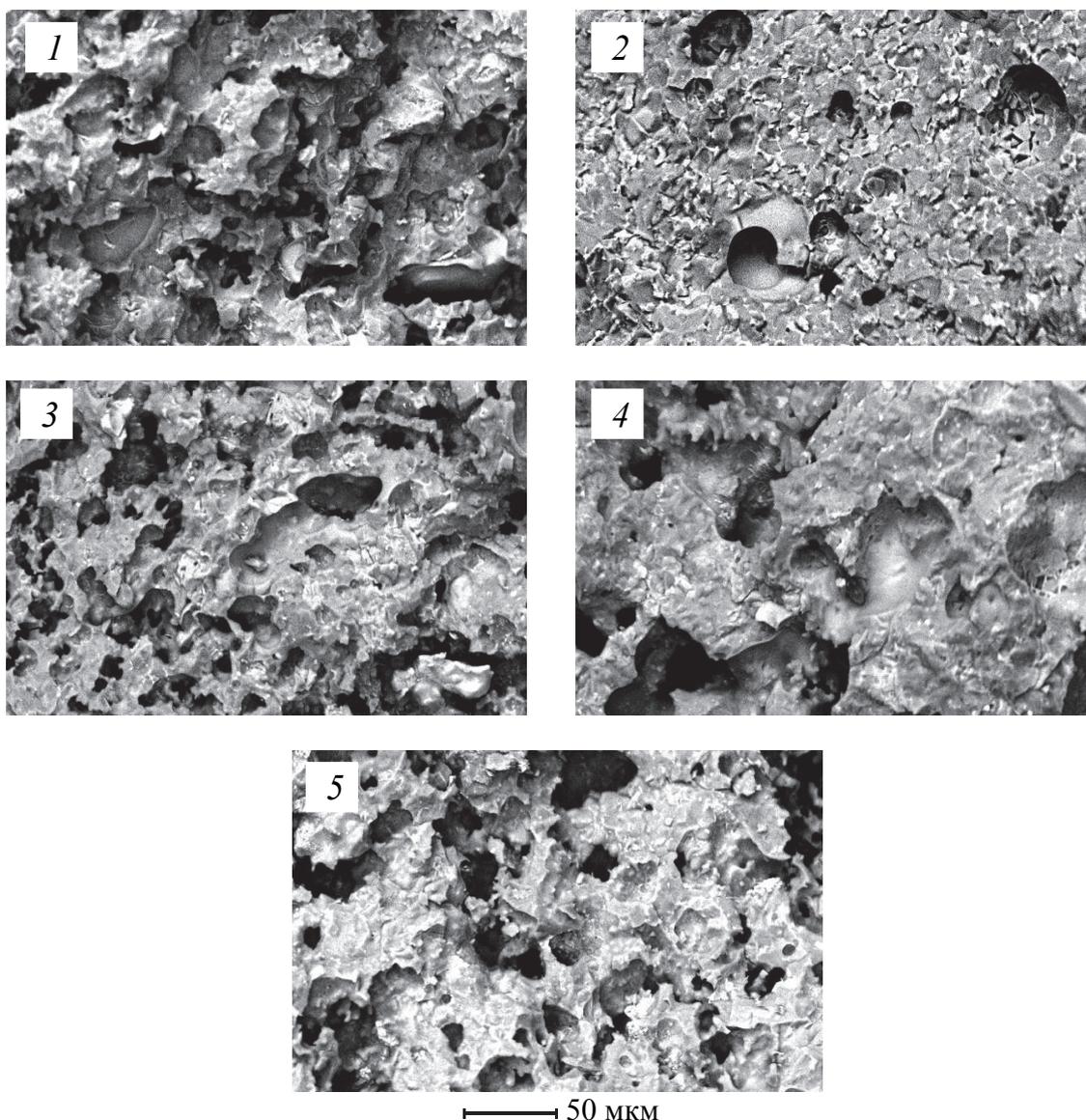


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки структуры исходной литийалюмосиликатной керамики (1) и модифицированной добавками, %: серпентина – 10,0 (2); рубленого кремнеземного волокна – 3,0 (3); электрокорунда – 10,0 (4); Cr_2O_3 – 3,0 (5)

Добавки электрокорунда (рис. 2.4) с повышением их содержания до 10 % также существенно изменяют структуру обожженных образцов. Она остается весьма плотной, значительно укрупняются образования в виде крупных кристаллических сростков, характеризующихся оплавленными гранями. На их фоне заметны мелкие кристаллы, которые

равномерно расположены на фоне крупнокристаллических образований. Их огранка близка к изометрической и шаровидной с размерами менее 10 мкм. Поры здесь крупных размеров с расширениями и перегибами, сечение их округлое. Размеры пор достигают длины 50–100 мкм, их ширина составляет 20–60 мкм.

В наименьшей степени изменяет структуру введение Cr_2O_3 (рис. 2.5). Она также сформирована оплавленными кристаллическими образованиями, не имеющими четких элементов ограничения, причем более плотная, по сравнению с исходной. На общем фоне спекшихся кристаллических сростков четко различаются мелкие, редко расположенные кристаллы. Они преимущественно округлые, изометрические, размер их составляет 5–12 мкм. Наблюдаются участки стекловидной фазы и наличие закрытых пор. Поры ориентированы бессистемно, их сечение щелевидное, нередко округлое, с расширениями и перегибами. Минимальный размер по длине составляет 5–15 мкм, иногда до 40 мкм. Ширина их колеблется в интервале 3–25 мкм.

Формирующиеся в процессе обжига кристаллические образования, установленные в составах керамических масс, содержащих добавки-модификаторы, позволяют заключить, что они выполняют роль армирующих компонентов в структуре литийалюмосиликатной керамики, обеспечивая повышение механической прочности и других физико-химических свойств изделий, а также их термическую стойкость.

Литература

1. Кичкайло, О.В. Интенсификация спекания термостойкой керамики на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / О.В. Кичкайло, И.А. Левицкий // Огнеупоры и техническая керамика. – 2015. – №10. – С. 3–13.
2. Левицкий, И.А. Интенсификация спекания керамики системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / И.А. Левицкий, О.В. Кичкайло, А.И. Тригубович // Матер. докл. XXII Международной науч.-техн. конф. «Технология – 2020», Северодонецк, 26–27 апреля 2020 г. – Северодонецк: Восточно-Украинский национальный университет им. В. Даля, 2020. – С. 82–83

А. П. Кравчук, канд. техн. наук, доц.
Л. Ф. Папко, канд. техн. наук, доц.
Ю. Г. Павлюкевич, канд. техн. наук, доц.
А. Л. Наркевич, канд. техн. наук, доц.
(БГТУ, г. Минск)

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ MgO–Al₂O₃–SiO₂

Расширение области применения силикатных стекол, используемых в машино- и авиастроении, медицине, требует улучшения их технико-эксплуатационных характеристик. Стекла обладают ценными свойствами: высокой твердостью, химической устойчивостью, биологической инертностью, прозрачностью. Однако высокая вязкость обуславливает хрупкость силикатных стекол, их реальная прочность сравнительно низка, что ограничивает применение в конструкциях или устройствах, которые подвергаются значительным динамическим и циклическим механическим нагрузкам. Одним из направлений решения проблемы повышения прочности стекла является установление взаимосвязи между прочностью и химическим составом стекла. При этом следует учитывать существенное влияние на прочность дефектности стекла, обусловленной рядом факторов: состоянием поверхности, режимом формования и обработки, что затрудняет решение поставленной задачи. Наибольшее значение приобретает химический состав стекол при получении на их основе высокопрочных волокон, характеризующихся малодефектной структурой [1].

Исключительно высокими механическими свойствами обладают стекла на основе системы MgO(CaO)–Al₂O₃–SiO₂ [1, 2], используемые в производстве стекловолокна. Составы стекол различных типов и их свойства приведены в табл. 1 [2].

Волокна из магнийалюмосиликатного стекла типа S и его аналогов (Т-стекла, стекла HS4 и R-стекла) обладают прочностью на растяжение неповрежденного волокна 4135–4890 МПа, что в 1,3–1,5 раза выше прочности волокон марки E. Модуль упругости волокон из магнийалюмосиликатного стекла достигает 87 ГПа, что на 20% больше, чем у E-стекла. Таким уникальным сочетанием прочности и модуля упругости не обладает ни один из известных видов стеклянных волокон. Это позволяет применять стекло типа S в производстве композиционных материалов, работающих в условиях высоких механических

нагрузок. Одним из перспективных направлений использования высокопрочного стекловолокна является изготовление на его основе разнообразных систем, например, лент или штифтов для применения в клинической стоматологии.

Однако существенным недостатком стекол типа S является высокое содержание в них тугоплавких оксидов, поэтому они требуют высоких температур синтеза (не менее 1580 °С) и формования (около 1400 °С), что затрудняет получение термически и химически однородных стекол.

Таблица 1 – Составы, мас.%, и механические свойства высокопрочных волокон

Наименование оксида	R-стекло	S-1 стекло	HS4 стекло	T-стекло	S-2 стекло
SiO ₂	58–60	60–65	55–60	64–66	65
Al ₂ O ₃	23,5–25,5	18–26	24–27	24–26	25
CaO	8–10	7–10	–	–	–
MgO	5–7	9–11	11–16	9–11	10
Na ₂ O+ K ₂ O	–	< 1,0	–	–	–
Предел прочности, МПа	4135	4454	4600	4650	4890
Модуль упругости, ГПа	86,4	86,4	86,4	86,4	86,9

Некоторые производители предпочитают применять более технологичные составы, содержащие до 10 мас.% CaO. Однако магнийкальцийалюмосиликатные стекла уступают по механической прочности магнийалюмосиликатным.

В работе для проведения исследований выбрана область системы MgO–Al₂O₃–SiO₂, ограниченная содержанием компонентов, мас. %: SiO₂ 55–60; Al₂O₃ – 20–25; MgO – 15–20. С целью улучшения технологических характеристик стекол при сохранении высокой прочности в их составы вводились добавки оксидов TiO₂ и ZrO₂ в количестве до 6 мас. %.

Стекла синтезированы при температуре 1510±10 °С. Характерной особенностью стекол с добавкой TiO₂ является их дымчатая окраска, обусловленная присутствием железотитанатных комплексов. Стекла, содержащие TiO₂ и ZrO₂ свыше 4 мас. %, тугоплавки и, как следствие, неоднородны.

При исследовании устойчивости стеклообразного состояния экспериментальных стекол методом градиентной термообработки определено, что образцы склонны к поверхностной кристаллизации в интервале температур 850–1280 °С. Наибольшую склонность

к кристаллизации проявляют стекла, содержащие 2–6 мас. % TiO_2 . Оксид TiO_2 в магнийалюмосиликатных стеклах приводит к микроразделению, тем самым создавая условия для зарождения и роста кристаллической фазы [3]. Замена SiO_2 на ZrO_2 вызывает уменьшение температурного интервала кристаллизации стекол, при этом достигается снижение температуры верхнего предела кристаллизации на 10–15 °С. Это позволяет обеспечить более благоприятные условия формования высокопрочных волокон, поскольку в процессе выработки волокна температура формования должна быть ниже верхнего предела кристаллизации, иначе в стеклоплавильном сосуде могут образовываться кристаллы, которые в дальнейшем приводят к обрывности волокна и нарушению процесса выработки.

По результатам исследования механических свойств установлено, что значения микротвердости по Виккерсу характерны для высокопрочных стекол и варьируются в пределах от 5800 до 6200 МПа.

Механическая прочность экспериментальных стекол при трехточечном изгибе определена с помощью универсальной электромеханической испытательной машины Galdabini Quasar 100, S/N VDI1. Результаты измерений приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Прочность при изгибе синтезированных стекол

Содержание модифицирующей добавки, мас. %	TiO_2	–	2	4	–	–	2	4	2
	ZrO_2	–	–	–	2	6	2	2	4
Среднее значение прочности при изгибе, МПа		80	77	87	95	84	85	92	100

Диаграммы деформации стекла типа S (без добавок) и стекол, содержащих TiO_2 и ZrO_2 , приведенные на рисунке, типичны для хрупких материалов. На диаграммах отсутствует площадка текучести, свойственная пластичным материалам. Средние значения прочности синтезированных стекол варьируются в пределах 77–100 МПа. Введение оксидов TiO_2 и ZrO_2 в состав стекол взамен SiO_2 обеспечивает повышение их механической прочности от 80 до 100 МПа, что вполне закономерно для поведения многозарядных катионов Ti^{4+} и, особенно, Zr^{4+} . Добавка ZrO_2 в стекла более эффективна, что связано с высокой прочностью связи Zr-O (339 кДж/моль). В сравнении со стеклом типа S прочность опытных стекол при введении ZrO_2 возрастает от 80 до 100 МПа, в то время как при добавке TiO_2 – от 80 до 92 МПа.

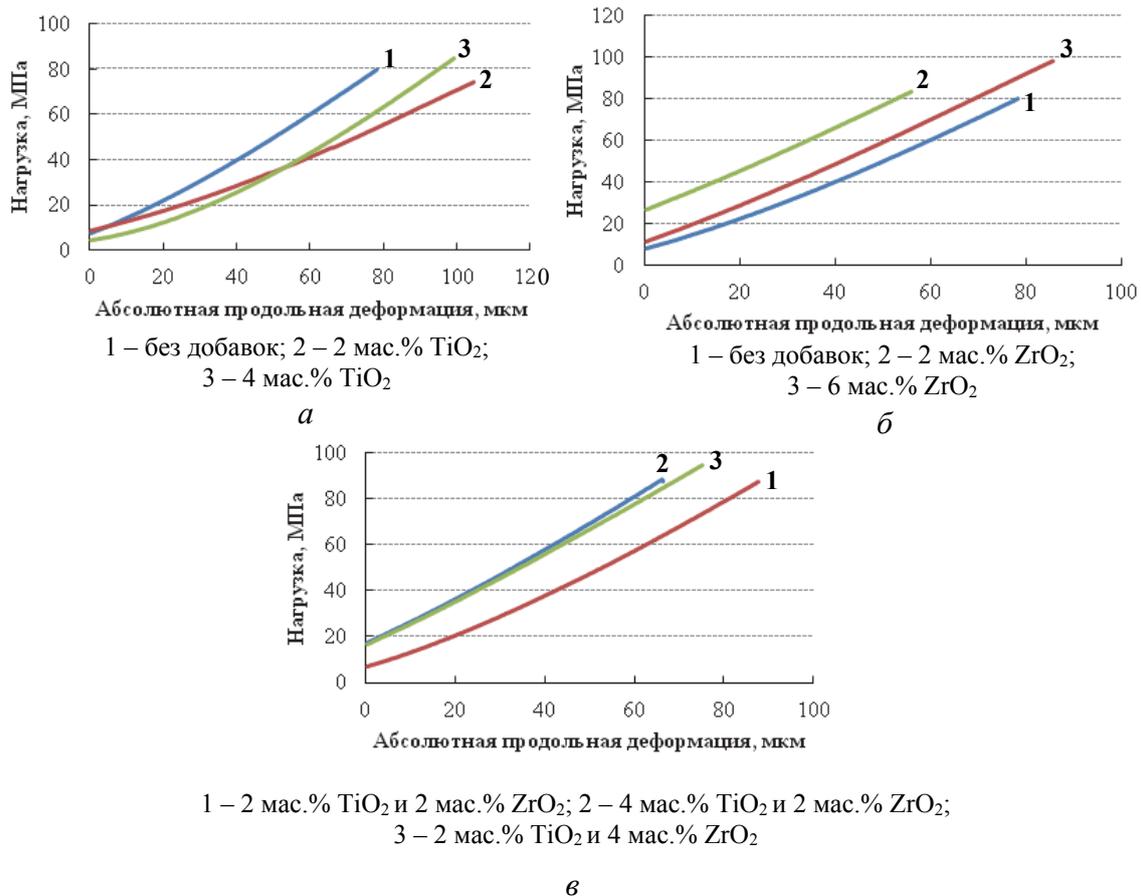


Рисунок 1 – Диаграммы деформации опытных стекол

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлено, что улучшение технологических свойств и повышение механической прочности стекол на основе системы MgO–Al₂O₃–SiO₂ достигается при введении в их состав оксидов TiO₂ и ZrO₂ в количестве до 4 мас.%, причем предпочтение следует отдать ZrO₂. Разработанные составы стекол могут быть рекомендованы для получения высокопрочного волокна.

Литература

1. Бартенев, Г.М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла / Г.М. Бартенев. – М.: Стройиздат, 1974. – 240 с.
2. Frederick, T. Wallenberger. Fiberglass and glass technology: energy-friendly compositions and applications / Frederick T. Wallenberger, Paul A. Bingham. – New York: Springer Science business media, 2010. – 453 p.
3. Höland, Wolfram. Glass-ceramic technology / Wolfram Höland, George H. Beall. – Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2012. – 414 p.

С. Е. Баранцева, канд.техн.наук, ст. научн. сотр.

И. М. Азаренко, магистрант

Ю. А. Климош, канд.техн.наук, доц.

Л. И. Хмылко, канд. хим. наук, доц.

(БГТУ, г. Минск)

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПОРОД И ОТХОДОВ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Целенаправленное комплексное использование отечественного минерального сырья и техногенных отходов различных производств для получения теплоизоляционных пористых заполнителей является не только экономически оправданным, но и перспективным в плане улучшения экологической ситуации в ряде регионов Республики Беларусь.

При получении гранулированных теплоизоляционных силикатных, обладающих комплексом необходимых эксплуатационных свойств [1], основополагающими факторами являются технологические стадии, обеспечивающие полноту протекания физико-химических процессов и формирования пористой структуры.

Научно-обоснованный подход к решению поставленных задач базируется на рациональном подборе компонентов сырьевых композиций, обеспечении пластичности керамических масс для формирования полуфабриката – сырцовых гранул в соответствующем оборудовании, установлении оптимальных температурно-временных параметров термической обработки, непосредственно связанных с изменениями агрегатного состояния сырьевых компонентов вплоть до пиропластического, позволяющего под воздействием порообразователя и при наличии жидкой фазы обеспечить формирование необходимой пористой структуры.

Комплекс вышеприведенных технологических основ является базисом для получения теплоизоляционных материалов, имеющих эксплуатационные свойства, соответствующие требованиям нормативно-технической документации.

В качестве сырьевых компонентов шихт использовались гранитоидные отсеивы – отходы производства дорожного щебня, разрабатываемого Микашевичского месторождения на горнопромышленном предприятии РУПП «Гранит», количество которых достигает порядка 5 млн.т в год. Усредненный химический состав гранитоидов представлен,

мас. %: SiO₂ 61,64; Al₂O₃ 14,86; CaO 4,38; MgO 3,32; FeO+Fe₂O₃ 8,94; K₂O+Na₂O 2,52; TiO₂ 0,93; P₂O₅ 0,35; MnO 0,19; п.п.п. 2,87 [2].

В процессе выплавки стали в дуговых сталеплавильных печах ОАО «Белорусский металлургический завод» (БМЗ) образуются различные отходы, в том числе и пыль газоочистных установок (ПГУ), улавливаемая фильтрами в процессе очистки отходящих газов. Количество техногенных отвальных продуктов достигает 30% от объема выпуска стали, включая шлаки (около 80%) и примерно 20% – пыли и шламы газоочистки. Нами использовалась пыль ПГУ усредненного химического состава, мас.%; SiO₂ 3,12; Al₂O₃ 1,03; CaO 4,85; ZnO 42,24; FeO+Fe₂O₃ 32,42; K₂O 2,40; Na₂O 5,23; Cl 2,63; Cr₂O₃ 0,29; SO₃ 1,23 [3].

Известно, что пластичность керамических масс играет главенствующую роль в процессе формования изделий. Для этого в состав сырьевых композиций вводилась добавка легкоплавкой отечественной глины месторождения «Лукомль» (Витебская обл.) состава, мас.%; SiO₂ 55,2; Al₂O₃ 14,1; CaO 5,6; MgO 3,1; FeO+Fe₂O₃ 7,5; K₂O+Na₂O 4,52; п.п.п. 9,0 [4].

В качестве порообразователя применялись отходы карбида кремния, максимальная реакционная способность которого проявляется в условиях воздействия паровоздушной смеси при определенных температурах, совпадающих в нашем случае с формированием жидкой фазы. Поэтому основным критериальным показателем пригодности сырьевых материалов для получения пористых теплоизоляционных материалов является температурный интервал их плавления.

Основой служила ранее разработанная сырьевая композиция состава Г-3 [5], состоящая из гранитоидных пород, глины, небольшого количества связующего (карбоксиметилцеллюлозы) и порообразователя, в которую затем взамен гранитоидов эквивалентно вводилась пыль ПГУ в количестве от 5 до 30 мас.ч. Содержание порообразователя – карбида кремния сохранялось постоянным и не превышало 0,5 мас.%. Экспериментальное исследование числа пластичности сырьевых композиций проводилось для обеспечения возможности последующего формования сырцовых гранул с использованием соответствующего оборудования (дырчатые вальцы, экструдеры, тарельчатые грануляторы и др.).

Число пластичности базовой керамической массы (Г-3) составляет 9,5–10,5, что соответствует умереннопластичным массам. Керамические массы составов, включающих пыль ПГУ, имеют число пластичности 16,3–21,4, что значительно облегчает процесс формования и обеспечивает прочность как отформованных сырцовых, так высушенных гранул.

Сырцовые гранулы изготавливались путем грануляции полученной смеси, затем подлежали термической обработке, обеспечивающей формирование пористой структуры и необходимые физико-

химические характеристики. В отличие от сырьевой композиции Г-3 при подготовке керамических масс, содержащих пыль ПГУ, при формировании полуфабриката (сырцовых гранул), как положительный фактор следует отметить отсутствие необходимости введения связующего компонента, так как необходимые формовочные свойства обеспечиваются, вероятно, за счет высокой дисперсности пыли и глинистого компонента.

Вначале смешивались гранитоидная порода и карбид кремния, затем добавляли глину и пыль газоочистных установок. В сырьевую смесь добавлялось экспериментально определенное количество воды, и подготовленная керамическая масса помещалась в экструдер для формирования сырцовых гранул, размер которых определялся формой и шириной отверстий в профилирующей решетке, устанавливаемой на выходе из экструдера.

Следующей стадией получения гранул является их приведение к определенному размеру и окатывание в грануляторе барабанного типа. Для этого гранулы загружаются в барабан с установленной необходимой частотой вращения. Оптимальная частота вращения барабана 50 об/мин, при которой гранулы вращаются в IV четверти (при вращении против часовой стрелки).

При подборе оптимальных температурно-временных параметров обжига гранул, главной стадией является интервал вспучивания. Его интенсивность обусловлена одновременным переходом керамической массы в пиропластическое состояние (образование жидкой фазы) и интенсивным газообразованием, при этом определяющее значение имеет температура плавления как исходных ингредиентов, так и самих сырьевых композиций. На рис. 1 приведены фрагменты кривых дифференциальной сканирующей калориметрии сырьевых компонентов и композиций керамических масс.

С учетом определенных интервалов плавления высушенные при комнатной температуре сырцовые гранулы обжигались по 4 режимам, которые различались максимальной температурой обжига, составляющей 1180, 1190, 1200 и 1210°C, затем после инерционного охлаждения сортировались по фракциям.

Установлено, что оптимальным температурным интервалом обжига является $1185 \pm 5^\circ\text{C}$. Эта температурная экспозиция эффективна для термообработки сырцовых гранул как базового состава (Г-3), так и с добавкой пыли ПГУ (ГП-3, ГП-4).

Визуальная оценка поверхности гранул и характера их пористой структуры приведена на рис. 2 (фотография среза гранулы выполнена при $\times 2,5$).

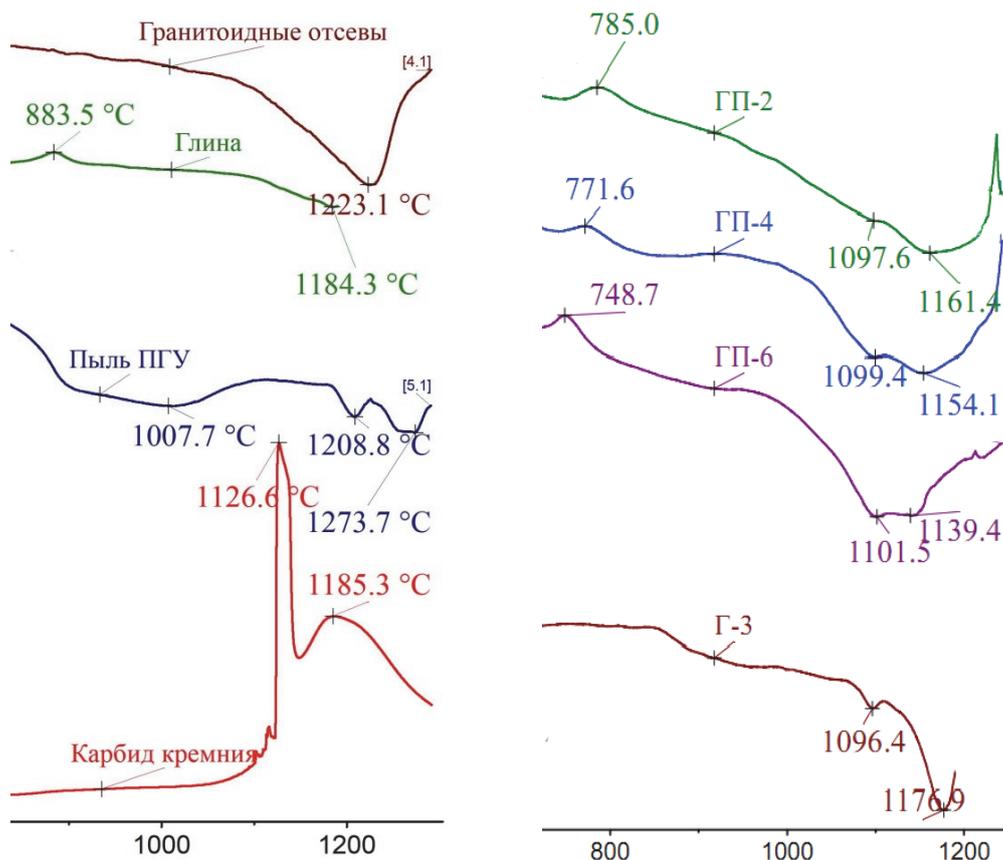


Рисунок 1 – Фрагменты кривых ДСК сырьевых компонентов и керамических композиций Г-3 (базовой), ГП-2, ГП-4 и ГП-6, содержащих соответственно 10, 20 и 30 мас.ч пыли ПГУ

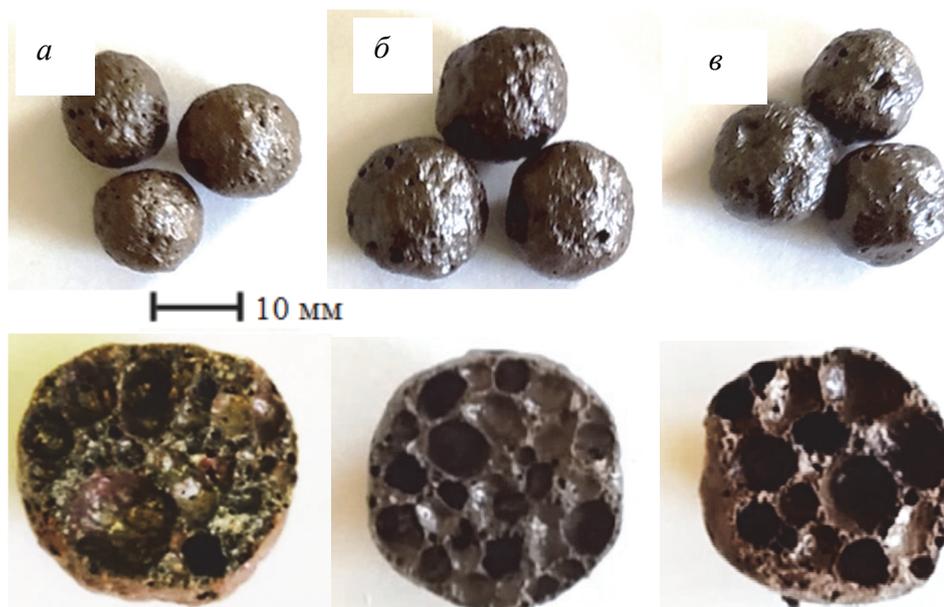


Рисунок 2 – Фотографии обожженных гранул и их срезов: а – состав Г-3; б – ГП-3; в – ГП-4

Пористая структура полученных теплоизоляционных материалов отличается равномерностью, изометричностью пор, остеклованностью как поверхности гранул, так и внутренней поверхности пор, что способствует увеличению механической прочности при сжатии материала и улучшению его химической стойкости.

Интервал показателей основных физико-химических свойств полученных материалов фракции 10–14 мм приведен в таблице.

Показатели основных свойств разработанных пористых заполнителей составов Г-3, ГП-3 и ГП-4

Свойства	Показатели свойств
Объемная масса, кг/м ³	550–800
Насыпная масса, кг/м ³	385–550
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	0,075–0,085
Механическая прочность при сжатии, МПа	2,1–2,3
Водопоглощение, %	4,0–7,5
Коэффициент вспучивания	2,9–3,8
Морозостойкость, циклов	150–200
Удельная эффективная активность естественных радионуклидов, Бк/кг	90,0–93,0

В результате проведенных экспериментальных исследований разработаны рецептуры сырьевых композиций, состоящих из отходов горнодобывающей и металлургической промышленности, отечественной глины месторождения «Лукомль», из которых изготовлены керамические массы для приготовления сырцовых гранул и получены теплоизоляционные материалы, обладающие комплексом требуемых физико-механических характеристик – объемной и насыпной плотностью, теплопроводностью, морозостойкостью, механической прочностью при сжатии.

Учитывая фактор промышленной разработки Микашевичского месторождения строительного камня и наличия значительного количества некондиционной фракции – гранитоидных отсеков, большого количества техногенных отвальных отходов электросталеплавильного производства, которые исчисляются миллионами тонн, доступности глинистого сырья, подтверждена целесообразность их использования для получения теплоизоляционных пористых материалов, а также экономическая и экологическая эффективность одновременной комплексной утилизации двух видов техногенных отходов.

Литература

1. Заполнители пористые для легких бетонов. Технические условия (Переиздание): ГОСТ 32496–2013. – Введ. 01.01.2015. – М: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2015. – 19 с.
2. Химические анализы горных пород кристаллического фундамента Белоруссии: Справ. / А. М. Пап [и др.]. Минск: Наука и техника, 1988. – С. 21–23.
3. Комплексное исследование физико-химических свойств пыли металлургического производства в целях определения основных направлений ее переработки / Е. О. Богдан [и др.]. // Стекло и керамика. – 2020. – №5. – С.26–34.
4. Хомич, П.З. Полезные ископаемые Беларуси / П.З. Хомич, С.П. Гудак, А.М. Синичка. – Минск: Адукацыя і выхаванне, 2002. – С. 346–365.
5. Исследование физико-химических процессов, происходящих при формировании пористой структуры теплоизоляционных материалов на основе гранитоидных пород Беларуси / С.Е. Баранцева [и др.] // Труды БГТУ, сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2020. № 2. С. 13–20.

Ю. Г. Павлюкевич, канд. техн. наук, доц.
Н. Н. Гундилович, ассистент
И. В. Каврус, канд. техн. наук, доц.
М. В. Голубева, студ.
(БГТУ, г. Минск)

КРЕМНЕЗЕМИСТЫЙ ОГНЕУПОРНЫЙ ПРИПАС ИЗ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Кремнеземистые огнеупоры из кварцевого стекла благодаря высоким физико-химическим свойствам широко востребованы в качестве огнеупорного термостойкого припаса теплотехнических установок и агрегатов предприятий производства стекла и керамики.

Огнеупорные материалы и изделия, работающие в условиях значительных перепадов температур, такие как сливные лотки, детали питателей, тигли и горшки для плавки стекловидных материалов, должны обладать свойствами, обеспечивающими надежную их эксплуатацию в течение длительного времени: термостойкостью, механической прочностью, химической устойчивостью к воздействию агрессивных расплавов и требуемой теплопроводностью [1].

Известно [1], что термостойкость и эксплуатационные характеристики огнеупорных изделий тем выше, чем ниже коэффициент термического расширения, модуль упругости и чем выше механическая прочность, теплопроводность и пластичность. Кварцевое стекло, из которого изготавливают кремнеземистый огнеупорный припас, благодаря низкому температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР) $(0,5-1,0) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (в диапазоне температур от 20 до 1400 °С) имеет термостойкость 800–1000 °С (по ГОСТ 11103). Однако в отличие от кварцевого стекла, которое является плотным материалом, огнеупорное изделие состоит из отдельных зерен, образующих каркас материала. В данном случае регулирование степени спекания материала позволяет формировать каркас материала, состоящий как из прочно связанных частиц кварцевого стекла, так и слабо связанных между собой зерен. Наличие пор и участков слабого прилегания зерен в материале позволяет ограничивать распространение трещин и локализовать их, что обеспечивает повышенную термостойкость кремнеземистого огнеупора в сравнении с кварцевым стеклом. В свою очередь, площадь контакта между частицами кварцевого стекла и количество контактов между ними зависит от фракционного состава стекла, применяемого для получения огнеупоров, а также содержания

связующего, обеспечивающего технологические свойства полуфабриката и огнеупорных изделий.

Таким образом, актуальной задачей является изучение влияния структуры, фазового состава и режимов термообработки на физико-химические и теплофизические свойства кремнеземистого огнеупорного припаса из кварцевого стекла.

В качестве сырьевых материалов для изготовления опытных образцов, было использовано кварцевое стекло марки С5-1 (ТУ 11-ТХ0.027.008-90) производства ОАО «Коралл», выпускаемое предприятием в виде трубок различного диаметра. В качестве связующего использовался полифенилсилоксан. Формование образцов производилось методом полусухого прессования из пресс-порошков двухфракционного состава, содержащих 75 % (здесь и далее мас.%, если не указано другое) крупной фракции (одна из фракции, мм: 0,25–0,5; 0,5–1,0; 1–2) и 25 % мелкой фракции (менее 0,25 мм). Образцы изготавливались в виде цилиндров диаметром 25 мм, высотой 40 мм. Температура обжига образцов составляла 1150–1250 °С с изотермической выдержкой 1–3 ч.

Степень спекания материала оценивалась на основе результатов определения водопоглощения, открытой пористости и кажущейся плотности опытных образцов. Результаты исследования позволили установить, что водопоглощение образцов составляло 9,57–25,61 %, открытая пористость 18,87–43,43 %, кажущаяся плотность 1255–1779 кг/м³. Выявлено, что с увеличением температуры обжига от 1150 до 1250 °С и продолжительности изотермической выдержки от 1 до 3 ч наблюдается снижение водопоглощения и пористости, а также рост кажущейся плотности исследуемых образцов, что объясняется процессами спекания материала. Повышение дисперсности применяемого кварцевого стекла сопровождалось увеличением степени спекания материала, что объясняется интенсификацией переноса вещества за счет повышения свободной поверхностной энергии в исследуемых системах. Механическая прочность при сжатии исследуемых образцов составляла от 2,2 до 8,8 МПа. Результаты исследования показали, что повышение температуры обжига от 1150 до 1250 °С, дисперсности кварцевого стекла и продолжительности изотермической выдержки от 1 до 3 ч сопровождается ростом предела прочности при сжатии опытных образцов. С увеличением дисперсности частиц возрастает суммарная поверхностная энергия и контактная площадь соприкосновения зерен, повышается дефектность структуры, что создает благоприятные условия для спекания. Свойства кремнеземистых огнеупоров в значительной степени определяются свойствами кварцевого стекла, из которого они изготавливаются. Кварцевое стекло является термодинамически

неустойчивым, поскольку его свободная энергия больше свободной энергии любой кристаллической формы кремнезема. В связи с этим, обеспечение постоянства фазового состава и физико-химических свойств осложняется нежелательным процессом кристаллизации при обжиге полуфабриката и эксплуатации изделий [1].

Проведенные ранее исследования [2] позволили выявить значительное влияние процессов кристаллизации кварцевого стекла на механическую прочность керамических изделий, полученной на основе фракции 100–250 мкм при температурах обжига выше 1100 °С. По данным рентгенофазового анализа установлено, что формирование кристобалита при кристаллизации кварцевого стекла, сопровождающееся изменением объема и плотности, приводит к снижению механической прочности вследствие возникновения внутренних напряжений в материале, которые при превышении предела прочности обуславливают зарождение и рост трещин. Однако результаты показали, что с увеличением размера частиц используемого кварцевого стекла наблюдается снижение воздействия процессов кристаллизации на механическую прочность изделий, и преобладание процессов спекания в обеспечении прочности материала с ростом температуры обжига и продолжительности изотермической выдержки. Установленная закономерность объясняется более высокой свободной поверхностной энергией тонкодисперсных материалов и значительной дефектностью структуры исследуемых в работе [2] изделий, поры которых выступают в качестве локальных трехмерных дефектов, обуславливая повышенную склонность к кристаллизации в сравнении с более плотным материалом.

На рис.1 изображена структура кремнеземистого огнеупорного припаса из кварцевого стекла.

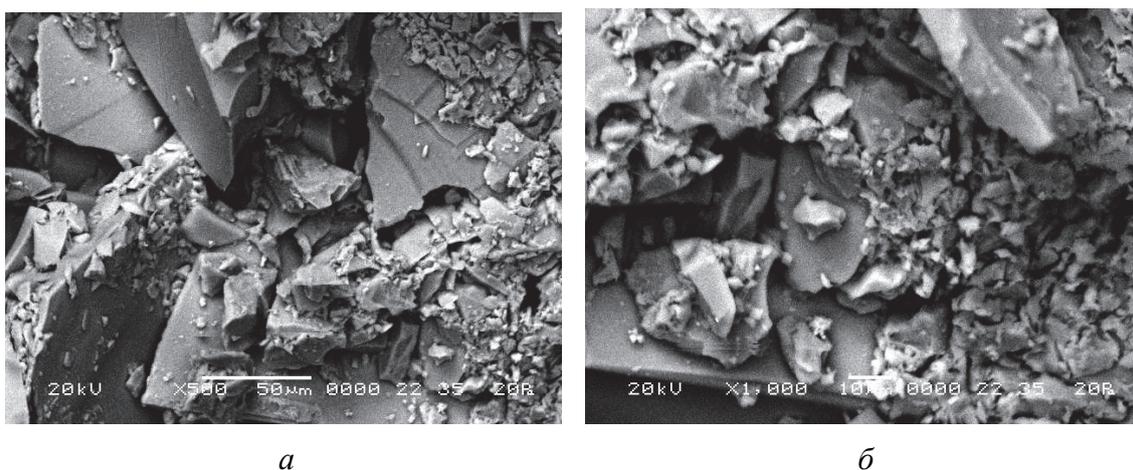


Рисунок 1 – Структура кремнеземистого огнеупорного припаса из кварцевого стекла при увеличении $\times 500$ (а) и $\times 1000$ (б)

Электронная сканирующая микроскопия позволила установить, что полученные образцы характеризуются однородной структурой, зерна кварцевого стекла имеют неправильную форму с наличием криволинейных плоскостей и острых углов (рисунок 2). Наблюдается высокая плотность упаковки частиц в материале, что достигается за счет использования двухфракционных составов кварцевого стекла, содержащих 75 % крупной фракции и 25 % мелкой. При этом, частицы мелкой фракции заполняют поровое пространство между зернами кварцевого стекла крупной фракции, увеличивая плотность материала, количество контактов между частицами и их площадь взаимодействия, что способствует интенсификации процесса спекания и росту механической прочности изделий.

Важной характеристикой для огнеупоров является теплопроводность, которая оказывает значительное влияние на термостойкость и особенности эксплуатации изделий. Аморфная структура кремнеземистого огнеупора из кварцевого стекла обуславливает фононную проводимость тепла, которая будет зависеть от структуры, пористости и наличия примесей в составе материала.

Методом лазерной вспышки установлено, что коэффициент теплопроводности разработанных материалов составляет от 0,29 до 0,75 Вт/(м·К) в диапазоне температур 20–1000 °С (рис. 2).

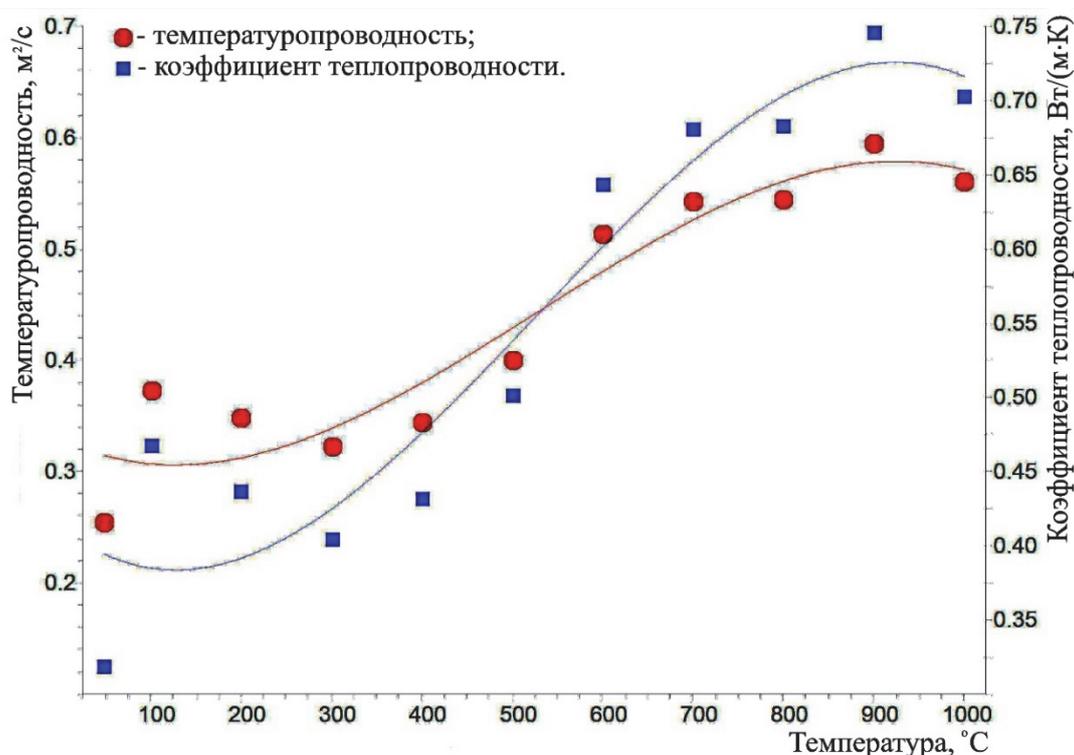


Рисунок 2 – Зависимость температуропроводности и коэффициента теплопроводности опытных образцов от температуры

Дифференциальная сканирующая калориметрия исследуемых образцов, позволила определить удельную теплоемкость материала при температурах 20–1200 °С (рис. 3).

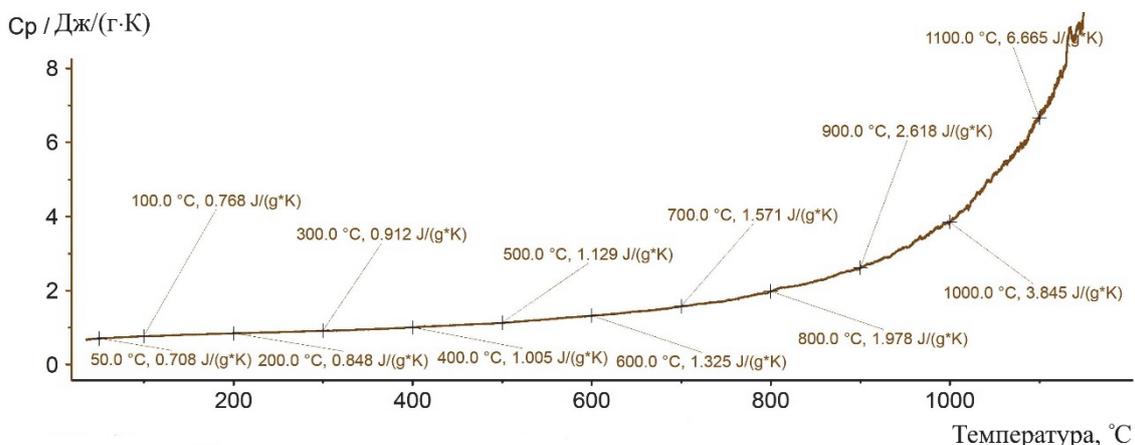


Рисунок 3 – Зависимость удельной теплоемкости опытных образцов от температуры

В работе установлена зависимость ТКЛР полученного кремнеземистого огнеупорного материала из кварцевого стекла от температуры, которая представлена на рис. 4.

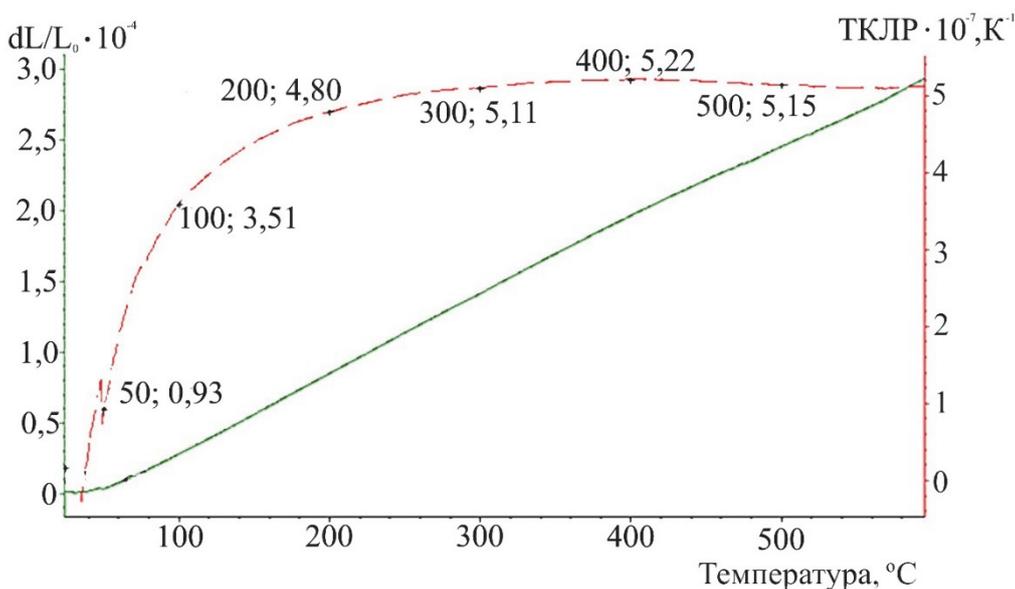


Рисунок 4 – Зависимость ТКЛР опытных образцов от температуры

В таблице представлены основные физико-химические и теплофизические свойства разработанного кремнеземистого огнеупорного припаса из кварцевого стекла.

Физико-химические и теплофизические свойства разработанного кремнеземистого огнеупорного припаса из кварцевого стекла

Наименование показателя	Значение
Прочность при сжатии, МПа	8,2–8,8
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), при температуре, °С:	
20	0,30
500	0,49
1000	0,72
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К), при температуре, °С:	
20	710
500	915
1000	1630
ТКЛР, $\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, при температуре, °С:	
20	0,52
500	0,56
1000	0,63
Термостойкость, циклов	не менее 60
Кажущаяся плотность, кг/м ³	1496–1570
Водопоглощение, %	15,40–17,57
Открытая пористость, %	28,64–31,94

Для получения кремнеземистого огнеупорного припаса из кварцевой керамики в качестве оптимальных температурно-временных параметров выбраны: температура обжига 1200 °С, продолжительность изотермической выдержки 2 ч. Наиболее высокие физико-химические и теплофизические свойства образцов достигаются при использовании кварцевого стекла фракции 0,25–0,5 мм.

Опытные образцы оптимального состава, полученные по разработанному режиму обжига, характеризовались открытой пористостью 20,09 %, водопоглощением 10,25 %, кажущейся плотностью 1755 кг/м³, пределом прочности при сжатии 5,4–8,8 МПа.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о возможности использования разработанных материалов в качестве кремнеземистого огнеупорного припаса из кварцевого стекла при производстве тиглей и горшков, применяемых на предприятиях керамики для изготовления глазурей и фритт.

Литература

1. Пивинский, Ю. Е. Кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, А.Г. Ромашин. – М.: Металлургия, 1974. – 264 с.
2. Павлюкевич, Ю. Г. Микрофильтрующая кварцевая керамика для фракционирования компонентов крови / Ю. Г. Павлюкевич, Н. Н. Гундилович, Л. Н. Николаевич // Труды БГТУ. Сер. 2, Хим. технологии, биотехнология, геоэкология. – 2017. – № 2. – С. 152–158.

Ю. Г. Павлюкевич, канд. техн. наук, доц.
П. С. Ларионов, асп.
Е. Е. Трусова, канд. техн. наук, доц.
А. П. Кравчук, канд. техн. наук, доц.
И. А. Раевская, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПРОПАНТОВ К РАСТВОРУ HCl И HF

Пропант – гранулообразный материал, предназначенный для интенсификации добычи нефти и газа методом гидравлического разрыва пласта. Он подается в скважину вместе с жидкостью гидроразрыва и служит расклинивающим агентом, предотвращающим смыкание образовавшихся трещин.

Гидроразрыв пласта осуществляется в несколько стадий: подготовка скважины, подача жидкости гидроразрыва, подача пропанта, завершение подачи жидкости гидроразрыва.

Современные жидкости гидроразрыва являются сложными многокомпонентными системами. Для регулирования свойств жидкостей гидроразрыва применяются различные химические добавки (буферные агенты, бактерициды, биоциды, деструкторы, стабилизаторы глин, антифильтрационные добавки, понизители потерь давления на трение, температурные стабилизаторы, деэмульгаторы и др.) [1–4].

Жидкости для гидроразрыва и добавки к ним преимущественно характеризуются $\text{pH} < 7$. При подаче в скважину они химически воздействуют на гранулы пропанта, обуславливая разрушение их поверхности и ухудшение эксплуатационных характеристик. Поэтому к пропантам предъявляются требования по кислотостойкости согласно ГОСТ Р 51761 и ГОСТ Р 54571.

В работе проведены исследования устойчивости к воздействию кислот HF и HCl стеклокерамических пропантов. Стеклокристаллические пропанты получали на основе стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, содержащих, мас. %: R_2O – 6–15; CaO – 8–17; MgO – 2–11; Al_2O_3 – 12,61; Fe_2O_3 – 4,8; Cr_2O_3 – 0,9; SiO_2 – 56,3; TiO_2 – 0,41, путем их направленной объемной кристаллизации при температуре 800–900 °C в течение 10–60 мин.

Оценку химической устойчивости пропантов проводили по их растворимости в смеси кислот при температуре 66 °C в течение 30 мин

растворе кислот HCl и HF (концентрации 12 мол. % HCl и 3 мол. % HF) в соответствии с ГОСТ Р 51761 и ГОСТ Р 54571.

Влияние химического состава и температурно-временного режима кристаллизации на растворимость стеклокерамических пропантов в смеси HF и HCl приведено на рис. 1.

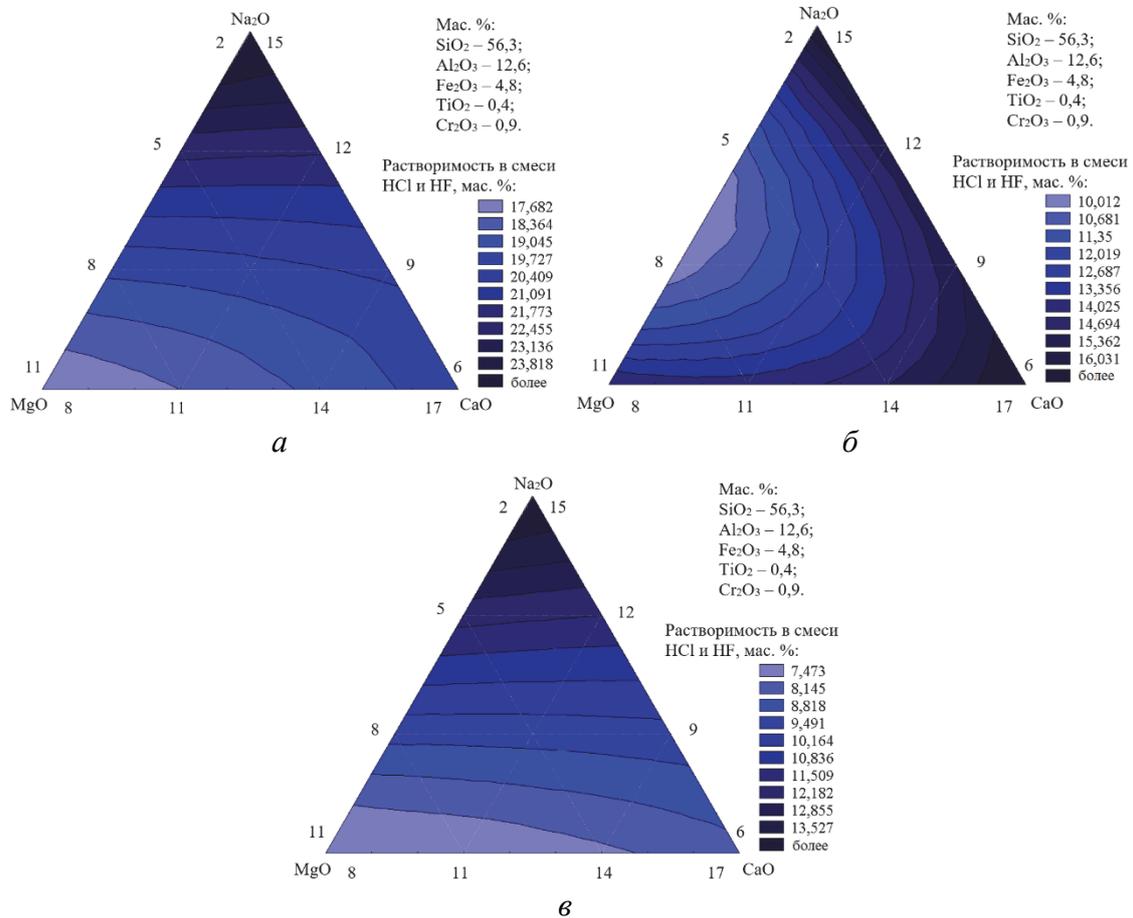


Рисунок 1 – Влияние химического состава стеклокерамических пропантов, полученных при температуре 800 (а), 850 (б) и 900 (в) °С, на их растворимость в смеси HCl и HF

Установлено, что химическая устойчивость стеклокерамических пропантов главным образом определяется их фазовым составом.

Согласно данным рентгенофазового анализа в качестве основной кристаллической фазы в исследованной системе выделяется пироксеновый твердый раствор типа авгита (Ca,Mg,Fe²⁺)(Mg, Fe²⁺,Al,Fe³⁺)[(Si, Al)₂O₆]. Помимо авгита в кристаллизованных образцах присутствует побочная фаза – нефелин Na[AlSiO₄].

В пироксеновые твердые растворы могут изоморфно встраиваться и замещаться Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺, Na⁺ и др. элементы.

Данные изоморфные замещения способствуют снижению растворимости стеклокерамических пропантов в смеси кислот, благодаря насыщению пироксеновой кристаллической решетки элементами, повышающими химическую устойчивость. Кроме того, обеднение стеклофазы щелочными и щелочноземельными элементами оказывает положительное влияние на химическую устойчивость материала.

Наиболее интенсивно кристаллизация пироксенового твердого раствора типа авгита наблюдается в области составов стекол, мас. %: R_2O 6–12; CaO – 8–14; MgO – 8–11; Al_2O_3 – 12,61; Fe_2O_3 – 4,8; Cr_2O_3 – 0,9; SiO_2 – 56,3; TiO_2 – 0,41 при температуре направленной кристаллизации 850–900 °С. Для этих составов соотношение фаз авгита к нефелину находится в пределах (90–95):(5–10), растворимость закристаллизованных стекол в смеси кислот составляет 7–13 мас. %.

При увеличении в составах стеклокерамических пропантов, полученных при температурах 800–900 °С, содержания R_2O до 12–15 мас.% взамен CaO и MgO , их растворимость превышает 10 мас. % и находится в интервале значений 11–23 мас. %. Соотношение фаз авгита к нефелину составляет (85–90):(10–15).

Таким образом, изменение соотношения кристаллических фаз в сторону увеличения содержания авгита при снижении количества нефелина существенно повышает химическую устойчивость материала, что позволяет использовать его производстве пропантов.

Результаты исследования влияния температурно-временного режима получения стеклокерамических пропантов на их растворимость в смеси кислот HCl и HF , приведенные на рис. 2, показывают, что наибольшие изменения химической устойчивости получаемого материала наблюдаются с ростом температуры кристаллизации.

Выявлены оптимальные температура и время кристаллизации стекол на основе системы $Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ при получении стеклокерамических пропантов: температура кристаллизации – 900 °С; время выдержки – 30 мин. Синтезированные пропанты характеризуются плотной тонкокристаллической структурой. С ростом температуры кристаллизации увеличивается количество мелких кристаллов, что помимо прочих факторов обеспечивает высокую химическую устойчивость стеклокерамики к воздействию раствора кислот HCl и HF .

Таким образом, наилучшими показателями химической устойчивости к смеси кислот обладают стеклокерамические пропанты, полученные в системе $Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ в области составов, мас. %: R_2O 6–12; CaO – 8–14; MgO – 8–11; Al_2O_3 – 12,61; Fe_2O_3 – 4,8;

Cr_2O_3 – 0,9; SiO_2 – 56,3; TiO_2 – 0,41, закристаллизованные при температуре 900 °С в течение 30 мин и характеризующиеся растворимостью в смеси кислот HCl и HF на уровне 7–10 мас. %, что удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 51761 и ГОСТ Р 54571.

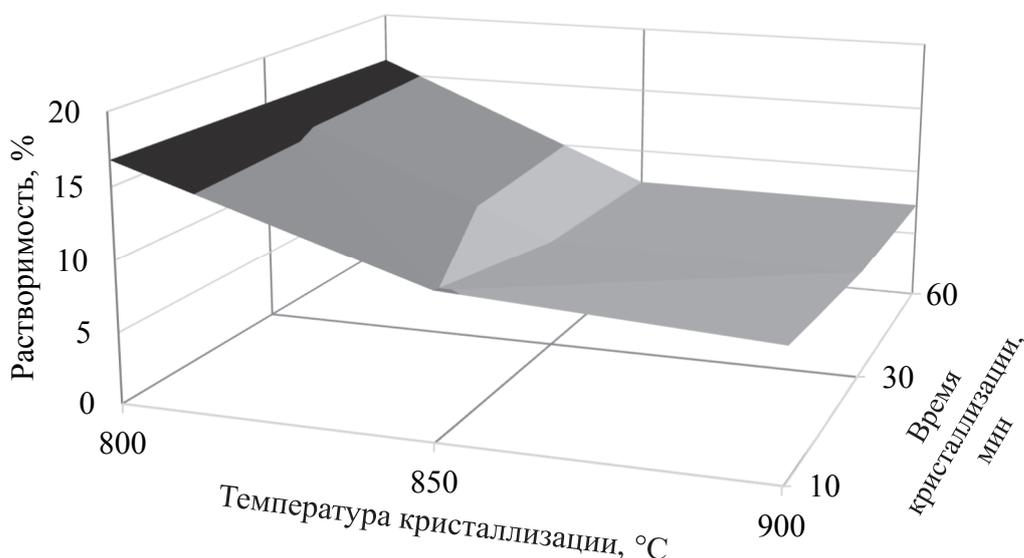


Рисунок 2 – Влияние температурно-временного режима кристаллизации на химическую устойчивость стеклокерамических пропантов к смеси HF и HCl

Сравнение химической устойчивости к смеси HF и HCl разрабатываемых стеклокерамических пропантов с магнезиально-кварцевыми и алюмосиликатными пропантами известных производителей (Боровичский комбинат огнеупоров, Wauli, ООО «Форэс», ООО «Вел-Проп») показывает, что стеклокерамические материалы превосходят алюмосиликатные и магнезиально-кварцевые аналоги по исследованному показателю.

Литература

1. Иванов, С.И. Интенсификация притока нефти и газа к скважинам: Учебное пособие / С.И. Иванов. – М., 2006. – 566 с.
2. Каплан, Л.С. Введение в технологию и технику нефтедобычи / Л.С. Каплан, У.З. Ражетдинов. – Уфа, 1995. – 236 с.
3. Силин, М.А. Промысловая химия: Учебное пособие / М.А. Силин [и др.]. – М., 2016. – 350 с.
4. Методы извлечения остаточной нефти / М.Л. Сургучев [и др.]. – М., 1991. – 347 с.

H. A. Khrypovich, Ass. Professor, Ph.D. Doctor
H. V. Belskaya, Ass. Professor, Ph.D. Doctor
A. V. Zelianukha, Sen. Lecture
(BNTU, Minsk)

**CLEANER PRODUCTION METHODS USING IN THE AIM
TO REDUCE EMISSIONS TO THE ATMOSPHERE IN CERAMICS
PRODUCTION TECHNOLOGICAL PROCESS**

In the context of compliance with the requirements of the Council of the European Union Directive 96/61/EC (Directive on integrated pollution prevention and control) in ceramic technology, it is particularly important to ensure that air emissions are reduced. Gaseous compounds are released from raw materials during drying, calcination and firing, as well as during fuel combustion. A typical gaseous contaminant in ceramic technology is fluorine. The concentration of SO_x (mainly SO₂) in flue gases is closely related to the sulfur content in the feedstock and in the fuel. In ceramic materials, sulfur can be present in the form of pyrite (FeS₂), gypsum, and other sulfates, as well as organic sulfur-containing compounds. In gaseous fuels, sulfur is practically absent, but its oxides are formed during the combustion of solid fuel and fuel oil. NO_x is mainly released when the thermal "binding" of nitrogen and oxygen in the air supplied for combustion of the fuel. This reaction is facilitated by elevated temperatures (especially more than 1200 °C) and excess oxygen.

Also, the binding reaction can occur in the hot zone of the torch, even if the temperature in the furnace is below 1200 °C. When nitrogen compounds contained in fuels (usually solid and liquid) and organic additives are burned, NO_x is formed at lower temperatures. Carbon monoxide (CO) is released by the combustion of organic substances present in ceramics, especially in conditions of lack of oxygen. Volatile organic substances can be present both directly in the raw material, and can be part of the material in the form of various auxiliary substances: binders, pore-forming agents, desiccants, adhesives, thermal and burn-out additives. At the initial stage of heat treatment, carbonation of organic compounds occurs, accompanied by the release of a wide range of volatile organic compounds. Emissions of heavy metals in the production of ceramics are formed mainly during the firing of glazed products. To prevent the emission of heavy metals from ceramic pigments and glazes, it is proposed to conduct firing of such products in a high-speed mode, in which heavy metals enter a strong crystal structure such as spinel or zircon, and the volatilization of components is minimized. Almost all clays contain fluoride. When the material is heated, hydrofluoric

acid is released. However, at low temperatures (500–700 °C) and the presence of water vapor, calcium fluoride is formed, which dramatically reduces the release of fluoride into the atmosphere. The decomposition of calcium fluoride is observed at temperatures above 900 °C, so the introduction of calcium-containing additives into raw materials and compliance with the firing and drying regime significantly affect the release of such a dangerous atmospheric pollutant as fluorine [1].

In order to reduce emissions of nitrogen oxides, sulfur, chlorine, fluorine and volatile organic compounds, it is recommended to use raw materials with a low content of these elements, which is not always possible in Belarus, and if there is access to other raw materials, transport costs increase. Introduction of calcium additives in the charge is possible in the production of bricks, ceramic pipes and glazed products, but it is not applicable in the production of refractories, i.e. for Belarus, which practically does not produce refractories, the introduction of this method is promising in most enterprises.

Main methods of process optimization according to the best available technologies approved in the EU [1–5] :

- optimization of the firing process;
- reduction of water vapor content in flue gases ;
- the post-combustion gases of the heating zone in a furnace;
- use of low-NO_x burners;
- use of modern absorption systems for flue gas treatment.

Reducing the water vapor content in the flue gases can be achieved by using indirect heating of the furnace using gas emitter burners [5] or electric heating of the furnace. Modern equipment-roll-out hearth furnaces, roller furnaces [2, 3] – is very promising in the production of facing and floor tiles, tableware, decorative, sanitary products, technical ceramics, abrasives on an inorganic bond, but requires serious capital investments.

Afterburning of flue gases is provided by feeding them from the heating zone to the firing zone, where they are burned under the influence of high temperature. For this purpose, the part of the furnace where volatile organic compounds are released (the carbonation zone) must be separated from the rest of the furnace space, which is done using one or more sliding shutters or a special gas suction system. This technique makes it possible to significantly reduce the level of emissions of not only volatile organic compounds, but also carbon monoxide. The introduction of thermal afterburning when using a tunnel furnace as a simple countercurrent heat exchanger often creates difficulties during its operation and increases the associated costs. As a result, in recent years, enterprises, especially new ones, have become increasingly interested in systems for external afterburning of flue gases in thermosets and catalytic afterburning systems [5].

Horizontal cascade – type adsorbers, dry cleaning with bag and electric filters, and wet cleaning with nozzle and centrifugal scrubbers and Venturi scrubbers can be recommended as absorption units for flue gas cleaning [1, 4]. The table shows a comparative analysis of the technological and economic efficiency of various methods of cleaning waste gases [1, 5]:

Process parameters, efficiency, consumption level and costs for various flue gas treatment technologies

Method	Horizontal cascade type adsorbers			Dry flue gas filtration		Wet flue gas cleaning	
		SO ₂ < 1500 mg/m ³ (n. o.)	SO ₂ ≥ 2500 mg/m ³ (n. o.)				
Absorber	CaCO ₃	Modified CaCO ₃	Modified CaCO ₃	Ca(OH) ₂	NaHCO ₃	Water / Ca(OH) ₂ or CaCO ₃	Caustic soda
Efficiency: HF	90 % (to 99 %)	to 99 %	to 99 %	80 to 96 %	> 95 %	92–99 %	98 %
SO ₂	8–20 %	43 to 85 %	30–43 %	7 to 80 %	98–99 %	20–98 %	90–98%
SO ₃	80 %	80–85 %	80–85 %	80–90 %	98–99 %	92–95 %	94–96 %
HCl	50 %	> 50 %	50 %	10–85 %	89 %	50 to 95 %	90–95 %
Dust	100 %	100 %	99 %	90–99 %	99 %	100 %	100 %
Excess sorbent ^A	2,5	2,5	2,5	1,35–2,00		1,01–2,00	
Water consumption (m ³ / day) ^B	0	0	0	0		86–240	
Power consumption (kWh / day) ^B	641–864	864	864	1200–2880		2352–4824	
The sorbent cost (EUR/t)	59	99	99	104		30–100	
Capital investment (thousand euros) B, C ^{B, C}	228–278	692	692	766–1081		511–659	

Note: A – the ratio between the amount of sorbent required in practice to ensure the required cleaning efficiency and calculated theoretically (based on the stoichiometry of the adsorption reaction);

B – according to the data of four typical enterprises;

C – installation Costs and overhead.

As the analysis of the table and approaches to the methodology of cleaner production of ceramics shows for Belarusian realities, the most applicable methods are the introduction of calcium additives in raw materials, optimization of combustion and firing processes, as well as, if possible, modernization of equipment in order to intensify fuel combustion and reduce energy and heat losses.

Bibliography

1. VITO (2003). «The Flemish BAT-report on the ceramic industry (brick and roof tile industry), English translation of parts of the original Dutch version – published in 1999».

2. CERAME-UNIE (2003). "Proposed Best Available Techniques (BAT) Reference Document (BREF) for the European Ceramic Industry, Rev. Nov. 2003".

3. UBA (2001). "Exemplary Investigation into the State of Practical Realisation of Integrated Environmental Protection within the Ceramics Industry under Observance of the IPPC-Directive and the Development of BAT Reference Documents".

4. TWG Ceramics (2005). "Merged and sorted comments master spread sheet on draft " Part 1 and 2.

**Ю.Г. Павлюкевич, канд. техн. наук, доц.
П.С. Ларионов, мл. науч. сотр.
(БГТУ, г. Минск)**

РАЗРАБОТКА УЗЛА ФОРМОВАНИЯ УСТАНОВКИ ДЛЯ ВЫТЯГИВАНИЯ ИЗ РАСПЛАВА УЛЬТРАТОНКИХ ЛИСТОВЫХ СТЕКОЛ

Стекла тонких номиналов получают флоат-способом и способом вертикального вытягивания.

Флоат-способ имеет ограничения по минимальной толщине формируемого стекла (не менее 1 мм) и не может рассматриваться при производстве ультратонких листовых стекол.

Особый интерес представляет способ вертикального вытягивания вниз. Он позволяет формировать тонкое листовое стекло или стеклянную ленту толщиной менее 1 мм. Известно много предложенных или реализованных на практике его вариантов, однако все они могут быть разделены по совокупности общих признаков на две группы:

- 1) формирование ленты стекла вытягиванием вниз из расплава, сливаемого из бассейна печи по огнеупорному телу различной конструкции;
- 2) получение листового стекла вытягиванием вниз из щели различной ширины и формы в дне выработочной камеры, заполненной стекломассой.

Способы непрерывного производства листового стекла путем слива стекломассы из бассейна по внутренним направленным навстречу одна другой сторонам огнеупорного тела с последующим вытягиванием ее вниз характеризуется неустойчивостью трудноуправляемого процесса. Этот недостаток обуславливается тем, что жидкая стекломасса при незначительной вязкости, стекая в свободном падении с носка стекловаренной печи, не успевает охладиться до вязкости, соответствующей начальной стадии образования ленты, стремится сузиться и деформироваться, так как в ней почти полностью отсутствует растягивающие усилия, способствующие сохранению плоской ленты до необходимого ее затвердевания и фиксации [1].

Еще одним вариантом этого способа является слив стекломассы с помощью питателя в желоб формирующего тела, выполненного в виде клина и расположенного в выработочной камере. Устанавливаемый таким образом стабильный слив с поверхности через верхние кромки огнеупорного тела, способствует постепенному охлаждению стекломассы и наращиванию ее вязкости. Стекая по двум направляющим вниз

стекломасса в основании клина объединяется в «луковицу» и вытягивается в тонкую ленту стекла. Для ускорения фиксации ее размеров при резком увеличении вязкости формуемую ленту стекла направляют между двумя холодильниками, а во избежание уменьшения ширины ленты ее борта до входа в пространство между холодильниками удерживаются двумя парами бортоформирующих роликов.

Для выравнивания толщины ленты стекла по ее ширине применяют желоба с вогнутыми или выпуклыми кромками. Это позволяет распределять стекломассу таким образом, что через среднюю часть на клин поступает стекломассы больше чем через края. Вследствие меньшего поступления количества стекла на ее прибортовой участок, охлаждение бортов идет более интенсивно, за счет чего температура на этих участках ниже чем в середине. В результате бортовые участки растягиваются сильнее и выравниваются с серединой. Это уменьшает разнотолщинность ленты стекла по ее ширине [2]. Поскольку температурные неоднородности по ширине ленты при быстром вытягивании приводят к появлению продольных утолщенных полос, указанные способы непригодны для изготовления ультратонких листовых стекол. Для получения стеклянной ленты толщиной менее 100 мкм используют метод вертикального вытягивания вниз из щели, расположенной в дне выработочной камеры [3, 4].

Во всех случаях выработку организуют таким образом, что вначале формируется и охлаждается середина ленты, а затем последовательно формируются и охлаждаются борта ленты. Благодаря этому формование ленты стекла осуществляется без сужения ее ширины, так как силы поверхностного натяжения уравниваются силами смачивания формируемых позже краев ленты.

При разработке узла формования установки для вытягивания из расплава ультратонких листовых стекол для повышения термической однородности стекломассы, поступающей на формование, исключения разнотолщинности ленты стекла, создания устойчивых бортов ленты и предотвращения сужения последней использована лодочка трапециoidalной формы со щелью, губы которой выполнены с суженным выпускным отверстием.

Для более устойчивого процесса вытягивания во избежание значительного сужения ленты стекла при высоких скоростях вытягивания концевые участки щели были изготовлены с наклонным торцевым стенкам под углом 60° к ее горизонтальной части.

При изготовлении плоского стекла вертикальным вытягиванием вниз основными пороками поверхности являются полосность и волнистость, наличие которых обусловлено термической и химической неоднородностью стекломассы, поступающей на формование, наличием

конвективных потоков воздуха в камере формирования, контактом стекломассы с формующим телом. Размер неровностей на поверхности стекла характеризуют амплитудой и длиной волны. Чем больше амплитуда и меньше длина волны, тем хуже качество стекла. При сужении ленты стекла в процессе формирования происходит нарастание амплитуды и сокращение длины волны порока, т.е. ухудшается качество стекла. При растягивании ленты происходит обратный процесс: амплитуда уменьшается, длина волны нарастает и качество стекла улучшается. С целью оценки влияния технологических параметров на стабильность геометрических характеристик формируемой ленты стекла с помощью профилометра ПРОФИ-130 изучалось качество поверхности стекла. Высота неровностей, определенная по 10 точкам, для флоат-стекла составляет 0,323 мкм, а для тянутого стекла – 0,32–0,38 мкм. Отношение толщины формируемого стекла к величине неровностей не превышает 0,1–0,5%.

Устройство позволяет при разных скоростях и переходе от тонких к ультратонким стеклам обеспечить высокое качество поверхности стекла, сопоставимое с характеристикам флоат-стекла.

Литература

1. Способ непрерывного производства листового стекла: а.с. 617390 СССР, МКИ С03 В 17/00 / П.В. Бромлей, Б.И. Борисов, Д.Л. Орлов [и др.]; Государственный научно исследовательский институт стекла и Бюро проектно-конструкторское и технической помощи ГНИИС. – № 2104452/29; заявл. 13.02.75, опуб. 30.07.78 // Открытия. Изобрет. – 1978. – №28.

2. Устройство для изготовления непрерывной ленты стекла вытягиванием вниз: а.с. 1675232 А1 СССР, МКИ С 03 В17/06 / О.А. Голозубов, В.П. Семирова, В.В. Виноградова [и др.]; Государственный научно исследовательский институт стекла.– №4677845/33; заявл. 14.04.89, опубл. 07.09.91 // Открытия. Изобрет.– 1991.– №33.

3. Устройство для вытягивания ленты стекла вниз: а.с. 16629956 СССР, МКИ С03 В 17/04 / О.А. Голозубов, П.В. Семирова, В.Н. Болотин [и др.]; Государственный научно исследовательский институт стекла. – № 4716970/33; заявл. 10.07.89, опуб. 15.07.91 // Открытия. Изобрет. – 1991. – №28.

4. Лодочка для формирования листового стекла: а.с. 313783 СССР, МПК С 03В 15/06 / М.А. Царицин, В.В. Ростокинский; Государственный научно-исследовательский институт стекла. – № 1412167/29-33; заявл. 06.03.70, опубл. 07.09.71 // Открытия. Изобрет. – 1971. – №27.

Л. Ф. Папко, канд. техн. наук, доц.
М. В. Дяденко, канд. техн. наук, доц.
Ю. Г. Павлюкевич, канд. техн. наук, доц.
Е. Е. Трусова, канд. техн. наук, доц.
(БГТУ, г. Минск)

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ГЕРМЕТИКИ

Стекловидные материалы находят широкое применение для создания герметичных спаев элементов изделий технического назначения. Одним из основных требований, предъявляемых к таким материалам, является согласование по температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР) со спаиваемым материалом. При спаивании разнородных материалов, например, металла и керамики, показатели ТКЛР спая должны иметь усредненную величину. Другой важной характеристикой герметиков является температура пайки (температура обжига), при которой формируется вакуумплотное соединение. При разработке стеклогерметиков, как правило, стремятся снизить температуру обжига, поэтому широкое применение получили легкоплавкие стеклоприпой с температурой пайки 380–600 °С, синтезированные на основе системы $ZnO-PbO-B_2O_3$ [1].

Однако имеется потребность в создании стекловидных материалов, обеспечивающих вакуумплотное соединение в условиях работы при высоких температурах в течение длительного времени. Одним из таких применений является использование стекловидных материалов в качестве герметиков при создании твердооксидных топливных элементов, рабочая температура которых достигает 900 °С. Ключевой проблемой таких элементов является получение герметичного спая между твердым электролитом и керамическим анодом из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, с интерконнектором из жаростойких сплавов, чтобы предотвратить смешивание топлива с окислителем и обеспечить электрическую изоляцию. ТКЛР герметика может составлять до $120 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ [2].

Высокую температуру применения могут обеспечить стеклокристаллические герметики. При проектировании составов герметиков в первую очередь необходимо обеспечить требуемые термические свойства. Соответственно в стеклокристаллическом материале должны выделяться кристаллические фазы с высоким показателем ТКЛР. В частности, такими фазами являются: силикат бария $BaSiO_3$ и ортосиликат

бария BaSi_2O_5 ($\alpha = (90-140) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$); энстатит MgSiO_3 различных модификаций с ТКЛР от $80 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ до $135 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$; форстерит Mg_2SiO_4 ($\alpha = 94 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$); стронциевый анортит $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($\alpha = (80-110) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$); нефелин NaAlSiO_4 ($\alpha = 115 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) [3].

Разработка стеклокристаллических материалов для твердооксидных топливных элементов с выделением в качестве кристаллических фаз силикатов бария и магния ведутся на основе систем $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$. Известны также стеклогерметики основе низкокремнеземистой части системы $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{La}_2\text{O}_3) - \text{SiO}_2$, где $\text{RO} - \text{CaO}, \text{SrO}, \text{BaO}$. В качестве основы для получения герметиков могут быть использованы щелочесодержащие стекла системы $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})-\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [3, 4].

В результате исследования стекол систем $\text{SrO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ установлена возможность получения кристаллизующихся материалов с высоким ТКЛР на основе щелочесодержащих стекол при частичной замене MgO на CaO [5].

В настоящей работе синтез стекол проводился на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Содержание SiO_2 в опытных стеклах составляет 45–50 мол.%, содержание модификаторов MgO и CaO 25–30 мол.% при их различном соотношении. Для регулирования реологических свойств стекол вводились добавки B_2O_3 . Апробировалось также введение добавок TiO_2 в качестве инициатора кристаллизации.

При термической обработке монолитных образцов опытных стекол они проявляют склонность к поверхностной кристаллизации с образованием кристаллической пленки либо кристаллической корки. Поскольку спаи формируются из порошков стекла, наличие высокоразвитой поверхности стимулирует образование центров кристаллизации по всему объему.

По результатам исследования кристаллизационной способности стекол методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра DSC 404 F3 Pegasus фирмы «Netzsch» установлено наличие выраженного термического эффекта кристаллизации стекол. На рис. 1 представлены наиболее характерные кривые ДСК стекол с содержанием SiO_2 50 мол. % при различном мольном соотношении модификаторов MgO и CaO .

По данным ДСК склонность к кристаллизации возрастает с увеличением содержания оксида кальция, при этом также повышаются температуры начала кристаллизации и максимума экзоэффекта. При высоком содержании оксида магния (до 25 мол.%) интенсивность экзоэффектов снижается. Температура максимума экзоэффекта изменяется от 845 до 882 °С, т.е. ниже рабочей температуры, которая составляет

900–950 °С. На основании этого можно сделать вывод о том, что при рабочей температуре не следует ожидать активной кристаллизации остаточной стеклофазы.

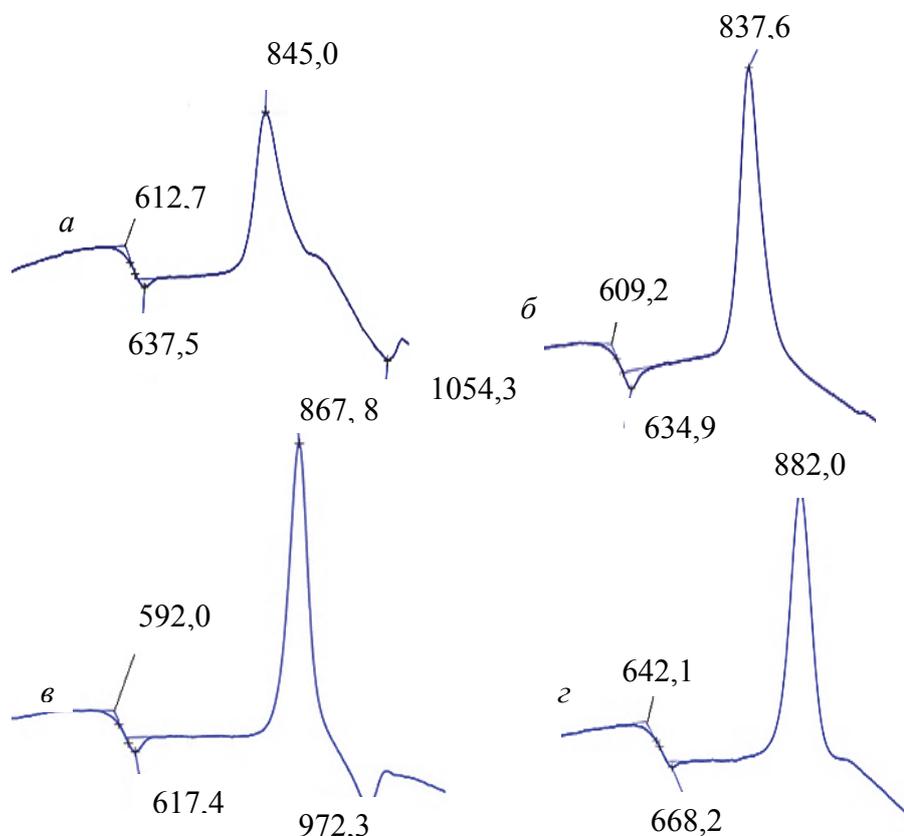


Рисунок 1 – Кривые ДСК стекол при соотношении MgO и CaO, составляющем 5 : 1 (а), 3 : 2 (б), 1 : 1 (в) и 2 : 3 (г)

Формирование стеклокристаллических материалов на основе порошков опытных стекол, наносимых на подложки из циркониевой керамики и стали марки Crofer 22, происходило в процессе обжига при температуре 1070 °С с выдержкой в течение 15 мин. По результатам анализа гранулометрического состава порошков размер частиц порошка изменяется от 4 до 40 мкм, при этом около 50 % составляют частицы размером 10–20 мкм.

Стеклокристаллические материалы плотной структуры с хорошей растекаемостью на подложке получены с использованием образцов стекол, в которых молярное соотношение MgO : CaO составляет не менее 1 : 1, в частности содержание оксида магния не менее 15 мол. %.

Вязкость стеклообразного материала при формировании плотного слоя должна составлять 10^3 – 10^4 Па·с. Поскольку при кристаллизации вязкость стекловидных материалов повышается, количество кристаллической фазы ограничивается по объему, а остаточная фазы не должна

быть высоковязкой. Поэтому на основе порошков стекол с повышенным содержанием СаО, отличающихся более высокой склонностью к кристаллизации, не получены плотные стеклокристаллические материалы.

По данным рентгенофазового анализа на фазовый состав ситаллоцементов влияют в первую очередь оксиды группы RО. При совместном введении MgO и СаО в качестве кристаллических фаз выделяются диопсид $MgCa[Si_2O_6]$, геленит $Ca_2Al[SiAlO_7]$ и нефелин $Na[Si_2Al_2O_8]$. С ростом содержания СаО в фазовом составе преобладают геленит и нефелин. В отсутствие оксида кальция выделяются энстатит $Mg[SiO_3]$ и нефелин $Na[Si_2Al_2O_8]$.

Термические свойства стекол и стеклокристаллических материалов определяли dilatометрическим методом с использованием dilatометра DIL 402 PC фирмы «Netzsch». Показатели ТКЛР стекол в интервале температур 20–400 °С изменяются в пределах от $72,2 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ до $88,0 \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Показатели ТКЛР стеклокристаллических материалов составляют $(80,5–107,4) \cdot 10^{-7} K^{-1}$.

Как следует из рис. 2, имеется определенная связь между соотношением модификаторов и показателями термического расширения. Эта связь обусловлена как фазовым составом стеклокристаллических материалов, так и соотношением кристаллических и стекловидных фаз. Повышение кристаллизационной способности стекол с ростом содержания оксида кальция обуславливает более выраженное влияние кристаллических фаз на показатели ТКЛР. Изменение содержания Na_2O и V_2O_5 в составе стекол практически не влияют на показатели ТКЛР стеклокристаллических материалов в отличие от термических свойств исходных стекол.

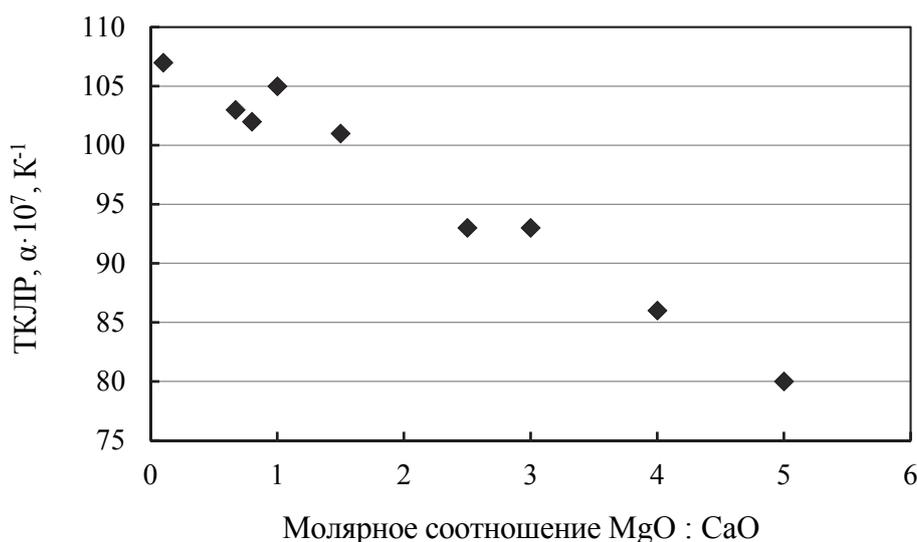


Рисунок 2 – Влияние содержания MgO и СаО на ТКЛР стеклокристаллических материалов

Если ТКЛР герметика будет выше, чем эти показатели для металла, в нем возникнут напряжения растяжения, что может вызвать появление микротрещин в стеклофазе и нарушение герметичности спая. Оптимальные показатели ТКЛР стеклокристаллических материалов достигаются при значениях, составляющих $(95-110) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. В данном случае этот показатель герметика является промежуточным между ТКЛР керамики и металла. Заданные показатели ТКЛР достигаются при мольном соотношении MgO : CaO, изменяющемся от 2 : 3 до 3 : 2.

Выбор оптимального состава высокотемпературного герметика определяется показателями ТКЛР и качеством формируемого спая. Совокупность этих характеристик оптимальна для стекла, состав которого включает, мол. %: SiO₂ 50,0; CaO 15,0; MgO 15,0; Na₂O 10. Данный материал обеспечивает стабильность термических свойств в процессе длительной термической обработки при температуре 900 °С. После выдержки в течение 24 ч при данной температуре ТКЛР стеклокристаллического материала составил $105,4 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ при исходном показателе, составлявшем $105,0 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Стабильность свойств стеклогерметика является одним из базовых требований к данному материалу.

Литература

1. Бобкова, Н.М. Легкоплавкие стекла на основе свинцово-боратных систем / Н.М. Бобкова // Стекло и керамика. – 2009. – №6. – С.12–15.
2. Wolfram, Höland Glass-ceramic technology / Höland Wolfram, George H. Beall. – Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. – 2012. – 414 p.
3. Kaur, Gurbinder Solid Oxide Fuel Cell Components. Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals / Gurbinder Kaur. – Springer International Publishing Switzerland, 2016. – 408 p.
4. Novel Glass–Ceramik Composition as Sealant for SOFs / F. Smeacetto [et al.] // J. Am. Soc. – 2014. – №97. – P. 3835–3842.
5. Высокотемпературные стеклогерметики для твердооксидных топливных элементов / Л. Ф. Папко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2. – 2018. – №. 2. – С. 94–99.

И. М. Терещенко, канд. техн. наук, доц.
Б. П. Жих, мл. науч. сотр.
И. Н. Казакова, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ПЕРСПЕКТИВЫ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ОСАЖДЕННОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ОСНОВЕ СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

В настоящее время, дисперсный диоксид кремния – один из важнейших компонентов, обеспечивающих получение легких, прочных, качественных цветных резин для изготовления шин, подошв в обуви, прорезиненных тканей, изделий санитарии, гигиены и др.

Использование белой сажи как наполнителя каучуковых композиций (и не только) обеспечивает повышение диэлектрических свойств, клейкости и износостойкости резины.

Получаемые изделия обладают высокими показателями относительного удлинения, износо- и изгибоустойчивостью, сопротивлением тепловому старению, в сравнении с техническим углеродом.

Благодаря его активности прочность изделий на основе синтетического каучука повысилась практически в 10 раз, а из натурального – почти в два раза. В итоге содержание кремнезёмистого наполнителя в резиновых смесях непрерывно возрастает и достигает в настоящее время 100 кг SiO₂/100 кг смеси.

Кроме того, синтетический диоксид кремния находит применение в производстве зубных паст, в качестве добавки и вспомогательного вещества в пищевой и фармацевтической промышленности, в компьютерной и медицинской технике, в производстве катализаторов и адсорбентов.

Основными потребителями осажденного диоксида кремния в мире являются: производство автомобильных шин 46,7 %; косметические и гигиенические средства 32,1 %; производство пива 10,8 %; лакокрасочная промышленность 6,7 %; иное 3,6 %.

В настоящее время повсеместно отмечается заметный рост потребности промышленности в целом в различных типах аморфных кремнезёмов. Общемировая потребность в аморфном SiO₂, в том числе нанодисперсном, составляет около 1 млн. тонн.

Наибольшими промышленными возможностями по его производству обладают европейские фирмы «Ivonik industries AG» (Германия), «Rhodia» (Франция), «AKZO» (Голландия), растут мощности китайских и корейских производителей.

Ожидается, что рост рынка обувной, резиновой и резинотехнической отраслей в Азии, приведет к дальнейшему росту потребности в нанокремнезёмах.

Для отечественного рынка нанодисперсного кремнезема – вещество малоизвестное. Более 90 % диоксида кремния завозится в Россию из-за рубежа, а в Республике Беларусь его производство вовсе не налажено, у отечественных предприятий есть хорошие шансы стать поставщиком данного вида продукции, решить проблему импортозамещения в стране.

Белорусский, как и российский рынок аморфного диоксида кремния в последние годы активно развивается, независимо от показателей, которые демонстрирует экономика страны в целом, хотя многие потенциальные потребители до сих пор не осведомлены о тех преимуществах, которые дает это вещество. Именно поэтому этот рынок обладает высокой инвестиционной привлекательностью и хорошими перспективами для дальнейшего роста.

В Республике Беларусь белая сажа не производится, она только импортируется, причем объёмы импорта непрерывно возрастают.

По данным, предоставленным таможенным комитетом, по импорту диоксида кремния, в 2016 г потребление составило 2718 т на сумму 3,927 млн.\$, а в 2018 г – 3624 т на сумму 5,958 млн.\$.

Обращает на себя внимание средняя стоимость осажденного SiO_2 , рассчитанная на основе приведенных данных – 1643,9 \$/т.

В качестве базового предприятия для освоения разработанной в БГТУ технологии нанодисперсного кремнезема предлагается ОАО «Домановский ПТК», главной сферой деятельности которого является производство растворимых силикатов щелочных металлов (жидкого стекла) – основного вида сырья для получения белой сажи.

В настоящее время предприятие переживает не лучшие времена, поскольку экспортноориентированные производственные мощности ОАО «Домановский ПТК» составляют около 25 000 т жидкого стекла, в то время как промышленность РБ потребляет около 6000–7000 т/год.

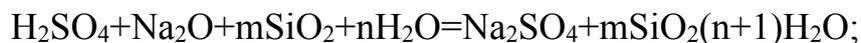
Резкое снижение экспортных поставок жидкого стекла привело к ухудшению экономических показателей деятельности предприятия. Выходом из сложившейся ситуации могло бы явиться освоение производства нового вида продукции на основе жидкого стекла, востребованного на рынках и, к тому же, обладающего высокой прибавочной стоимостью в сравнении с жидким стеклом.

Нанодисперсный диоксид кремния в полной мере отвечает указанным выше требованиям.

На основе предварительно проведенного анализа способов получения осажденного диоксида кремния (ОДК) выбран периодический

способ сернокислотного осаждения SiO₂ из промышленно получаемого жидкого стекла – растворимого силиката натрия.

Выбранный способ включает следующие стадии: осаждение диоксида кремния в ходе следующей реакции:



фильтрация полученного раствора; промывка осадка; его диспергирование; сушка и измельчение продукта.

Проведенными исследованиями показано, что стадию осаждения целесообразно проводить исходя из сильно разбавленных растворов исходных реагентов в несколько этапов, включающих:

- получение водного базового раствора с pH=4;
- одновременное введение силиката и подкисляющего реагента при постоянном значении pH, при нагреве до определенной температуры и перемешивании;
- увеличение значения pH до 7–10;
- вновь одновременное введение силиката и подкисляющего реагента при сохранении принятого значения pH;
- снижение значения pH (менее 6).

Для быстрого достижения гомогенности реакционной смеси, а также поддержания требуемых значений pH необходимо интенсивное перемешивание содержимого реактора с частотой не менее 400 мин⁻¹. Установлено, что конечные свойства белой сажи, такие, как удельная поверхность частиц, сорбционный объем, плотность могут регулироваться за счет варьирования концентрации реагентов, скорости их подачи в реактор, температуры на каждой стадии синтеза, интенсивности перемешивания, значений pH и другое.

Следует также отметить высокую вязкость отфильтрованного субстрата, и, как следствие, необходимость стадии его разжижения без дополнительного введения воды, поскольку при этом возрастают затраты на последующую стадию – обезвоживание осадка, для чего используются как введение флокулянтов, так и обработка ультразвуком.

В настоящей работе рассмотрено влияние одного из влияющих факторов на качество конечного продукта, а именно, температуры синтеза в период формирования зародышей.

На начальных стадиях разработки технологического процесса она составляла 80 °С, а затем было опробовано ее снижение до 40 °С при сохранении неизменными значениями остальных параметров осаждения.

На рис.1 и в таблице представлены изотермы адсорбции азота для полученных образцов, а также значения удельной поверхности и сорбционного объема.

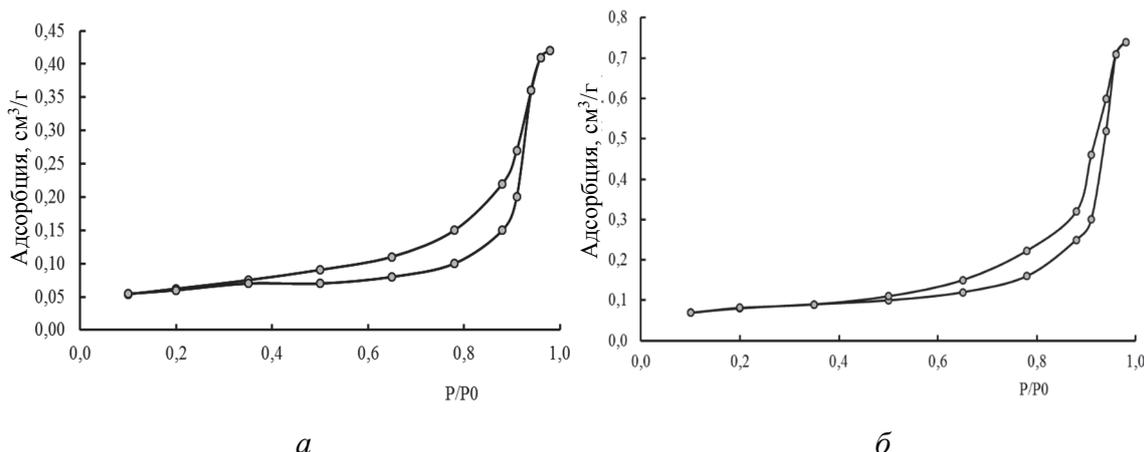


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции белой сажи:
а) $S_{уд} = 214 \text{ см}^2/\text{г}$, б) $S_{уд} = 260 \text{ см}^2/\text{г}$

Полученные значения удельной поверхности соответствуют средним размерам частиц SiO_2 – 12,7 для первого образца и 10,0 нм – для второго. Чем выше площадь поверхности наполнителя, тем больше степень упрочнения полимера.

Значения основных характеристик полученных образцов

Свойство	Образец	
	а	б
Удельная поверхность по БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	214,0	260,0
Сорбционный объем, $\text{см}^3/\text{г}$ при $P/P_0=0,98$	0,42	0,72

Как известно, дисперсность частиц SiO_2 определяет его упрочняющую способность в случае использования в качестве наполнителя в составах полимерных композиций, прежде всего каучуков. Развитие производства современных автомобильных шин идет по пути замещения технического углерода (традиционный усиливающий наполнитель) на ОДК.

При этом, удается снизить сопротивление качению, а значит – и расход топлива, улучшить сцепление с мокрым дорожным полотном при сохранении уровня износостойкости.

Высокое значение сорбционного объема ($0,72 \text{ см}^3/\text{г}$ у образца б) свидетельствует о доминации микропор в структуре частиц, в то время как для второго образца характерна мезо- и даже макропористость.

Объяснять полученную закономерность следует следующим образом: на рассматриваемой стадии синтеза диоксида кремния происходит образование зародышей.

При высокой температуре раствора (что соответствует повышенной растворимости осаждаемого вещества, образуется относительно

небольшое количество центров (зародышей), на которых впоследствии осаждаются выделяющийся из раствора нанокремнезем.

Поскольку количество зародышей ограничено, то размер формирующихся частиц SiO_2 возрастает. Наоборот, пониженная температура синтеза на этой стадии приводит к увеличению количества зародышей, что эквивалентно снижению диаметра частиц конечного продукта.

Литература

1. Осажденный диоксид кремния и способ его получения: пат. RU2087417: МПК C01B 33/193, C08K 3/00, C08L 101/00 / Ивонник Шевалье, Эвелин Прат; дата заявки: 1994.09.29, дата публ.: 1997.08.20.

2. Синтез и характеристика нанодисперсного кремнезема, получаемого периодическим кислотным способом / И.М. Терещенко [и др.] // Нефтехимия-2018: материалы методической научно-технической конференции, 27–30 ноября 2018. – Минск: БГТУ, 2018. – Ч.2. – С. 83–86.

3. Шабанова, Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с.

Т. В. Воловик, инж.
А. Г. Губская, канд.техн.наук
А. П. Гапотченко
(ГП «Институт НИИСМ»)

ОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Для реализации требований строительных норм по обеспечению высоких эксплуатационных свойств наружных ограждающих конструкций широко используются различного рода защитные и отделочные покрытия. Выбор фасадного покрытия зависит от материала, на который оно будет наноситься. Окрасочное покрытие для силикатных материалов должно обладать высокой степенью адгезии и способностью проникать внутрь, в структуру материала для предотвращения отслаивания, водоотталкивающими свойствами, но при этом не лишать материал способности дышать, то есть обладать паропроницаемостью во избежание отслаивания и разрушения.

В состав окрасочного покрытия входят:

- основа (связующий компонент);
- красящий пигмент;
- минеральные наполнители;
- прочие добавки.

Государственным предприятием «Институт НИИСМ» проводятся исследования по комплексному решению проблемы получения окрасочных покрытий с использованием кремнеземсодержащих отходов как для получения связующего, так и минерального наполнителя.

Разработана безварочная технология получения натрий- или калий-силикатного связующего (жидкого стекла), которая включает следующие переделы:

- получение суспензии из богатых диоксидом кремния техногенных отходов;
- получение раствора гидроксида натрия (калия);
- перемешивание полученной суспензии и раствора щелочи;
- образование натрий (калий) силикатного связующего (жидкого стекла).

Образование натрий- или калийсиликатного связующего происходит по следующим реакциям:



Проведены исследования, показывающие возможность использования в качестве реагентов – растворов гидроксидов натрия или калия, получаемых в качестве побочных продуктов на ОАО «Беларуськалий».

В качестве кремнеземсодержащих отходов исследованы кремнеземсодержащие материалы, образуемые в больших объемах и нуждающихся в утилизации: отсеvy дробления горных пород, золы, образуемые на белорусских ТЭЦ, кремнегель и микрокремнезем.

При проведении исследований были использованы:

– отсеvy дробления горных пород РУПП «Гранит» фракций менее 0,315 мм, 0,315–0,63 мм, 0,63–1,25 мм, 1,25–2,5 мм;

– золы Жодинской и Бобруйской ТЭЦ. Положительным аргументом в пользу данных зол является высокое содержание диоксида кремния. Золоy от сжигания торфа не рассматривались в проведении исследований из-за небольшого их количества. Кроме того, данные золы могут являться потенциальным источником повышенной радиационной опасности: торф накапливает в значительное количество радионуклидов Чернобыльского происхождения: цезия-137 и стронция-90;

– кремнегель. Кремнегель является побочным продуктом производства фтористого алюминия на ОАО «Гомельский химический завод». В настоящее время практически весь объем его вывозится в отвалы, загрязняя окружающую среду. Установлено, что основную массу исходной пробы кремнегеля составляют частицы со средним размером 16,585 мкм. Содержание основного вещества – оксида кремния SiO_2 в кремнегеле колеблется в пределах 83–90 %;

– микрокремнезем – материал, состоящий из микроскопических частиц сферической формы, получаемых в результате производства кремнийсодержащих сплавов. Кремневые сплавы вырабатываются в электродуговых печах. Чистый кварц плавится с углем и рудами при очень высоких температурах, а пылевидные отходы собираются путем охлаждения и фильтрования печных газов. Частицы микрокремнезема имеют гладкую поверхность и сферическую форму. Средний размер зерен составляет 0,1–0,2 мкм, а удельная площадь поверхности составляет от 13000 до 35000 $\text{м}^2/\text{кг}$. Порошок, собранный в фильтрах, характеризуется высоким содержанием SiO_2 (до 98%) (таблица 4) и фактически состоит из рыхлых агломератов с очень низкой насыпной плотностью (120–430 $\text{кг}/\text{м}^3$). Истинная плотность составляет примерно 2200–2300 $\text{кг}/\text{м}^3$.

На основании проведенных исследований установлено, что:

– по содержанию кварца отсеvy дробления не могут конкурировать с золами, кремнегелем и микрокремнеземом. Кроме того, они сложены крупными частицами и для их измельчения до высокой удельной поверхности требуются большие затраты энергии;

– микрокремнезем дает возможность получить качественное связующее, но является экспортируемым и дорогостоящим сырьем;

– золы не обладают реакционной способностью, необходимой для реакции силикатообразования.

Поэтому при разработке безварочной технологии получения натрий или калийсиликатного связующего на основании проведенных анализов химического, минералогического и дисперсного состава отходов, образуемых в различных отраслях промышленности, в качестве кремнеземсодержащего компонента выбран кремнегель – отход ОАО «Гомельский химический завод».

Установлено, что оптимальная температура, при которой происходит реакция силикатообразования в случае использования в качестве кремнеземсодержащего компонента кремнегеля или микрокремнезема, составляет 90–95°C. При уменьшении температуры увеличивается время, необходимое для протекания реакции, при увеличении – могут происходить процессы коагуляции, ухудшающие качество готового продукта. Время изотермической выдержки при температуре 90–95°C зависит от модуля получаемого связующего (жидкого стекла) и увеличивается с увеличением модуля. При увеличении модуля от 2,0 к 2,5–2,65 увеличивается количество осадка, ухудшающее внешний вид силикатного связующего. В осадок выпадают соли алюминия, содержащиеся в кремнегеле.

По физико-техническим свойствам полученное силикатное связующее близко к жидкому стеклу, получаемому по традиционной технологии, путем варки силикат-глыбы и ее растворения. Использование в качестве основного компонента техногенных отходов, а также его получение по технологии с низкими энергозатратами позволяет значительно снизить стоимость продукта.

Как уже упоминалось ранее, помимо основы (связующего компонента) в состав декоративного окрасочного покрытия для силикатных материалов входят минеральные наполнители. Одним из основных условий для получения долговечных окрасочных покрытий для силикатных материалов является выбор наполнителя с высокой паропроницаемостью.

В соответствии с СТБ 1228-2000 «Кирпич и камни силикатные. Технические условия» покрытие для силикатного кирпича должно иметь паропроницаемость не менее 70 % паропроницаемости основы (силикатного кирпича). Несоблюдение данного положения неизбежно приводит к возникновению дефектов, основным из которых является отслоение покрытия, то есть снижение его долговечности.

При проведении экспериментальных работ в качестве наполнителя были использованы отходы ячеистого бетона после автоклавной

обработки с плотностью 500 кг/м^3 филиала №3 «Минский комбинат силикатных материалов» ОАО «Белорусский цементный завод».

Экспериментальным путем установлено, что для получения качественного окрасочного покрытия величина зерен наполнителя должна быть не более 200 мкм. При увеличении размера зерен наблюдается расслаивание: наполнитель всплывает на поверхности связующего. Уменьшение тонины наполнителя неизбежно приведет к увеличению энергозатрат на его получение. Использование окрасочного покрытия с наполнителем из ячеистого бетона позволило получить окрашенный силикатный кирпич со стойкой к механическим воздействиям поверхностью, соответствующим всем требованиям ТНПА: ГОСТ 379-2015 «Кирпич, камни, блоки и плиты перегородочные силикатные. Общие технические условия». Паропроницаемость полученного покрытия составила $0,068 \text{ мг/(м} \cdot \text{ч} \cdot \text{Па)}$ – 76 % от паропроницаемости основы ($0,089 \text{ мг/(м} \cdot \text{ч} \cdot \text{Па)}$).

Для окраски хризотилцементных материалов показатель «паропроницаемость» не имеет такого большого значения как для силикатного кирпича.

Это связано с плотностью материала и его пористостью. Поэтому есть возможность использовать для получения окрасочного покрытия более тяжелый наполнитель, например, самую мелкую фракцию отсевов дробления горных пород производства РУПП «Гранит» – менее 0,315 мм.

Экспериментальные образцы листов хризотилцементных соответствуют всем требованиям ГОСТ 18124-2012 «Листы хризотилцементные плоские. Технические условия». Положительным фактором является то, что в результате нанесения покрытия на хризотилцементные листы заметно увеличивается прочность при изгибе, плотность при одновременном снижении их водопоглощения и, таким образом, увеличить их долговечность.

И. М. Терещенко, канд. техн. наук, доц.

И. В. Войтов, д-р техн. наук, проф.

Б. П. Жих, мл. науч. сотр.

(БГТУ, г. Минск)

А. М. Артамонов, А. П. Мартысюк

(НПК «Гранит», Минск)

А. В. Войтова, студ.

(БГТУ, г. Минск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТСЕВОВ ДРОБЛЕНИЯ ГРАНИТОИДНЫХ ПОРОД РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНОГО ВОЛОКНА

Рациональное природопользование, помимо прочих аспектов, подразумевает как можно более полное использование отходов, возникающих при добыче и обработке исходного минерального сырья, поиск новых перспективных направлений их применения с учетом особенностей.

В этом плане ситуация, сложившаяся на предприятиях по добыче и переработке плотных горных пород, оставляет желать лучшего.

Существующая технология получения щебня из исходного сырья не позволяют снизить объемы выхода отсевов, которые могут составлять до 40 % от объема производимого товарного продукта, поэтому их использование является актуальной задачей.

Республиканское унитарное производственное предприятие «Гранит» (РУПП «Гранит») является крупной организацией по добыче и переработке плотных горных пород с объемом выпуска более 21 млн. т нерудных строительных материалов в год: щебня и различных фракций, отсевов фракции ≤ 5 мм, а также фракционированных отсевов, щебеночно-песчаных смесей.

При этом отсевы – продукты дробления горных пород с размерами зерен менее 5 мкм составляют 30–33 % от общего объема производимой продукции, из которых 10–12 % получают в результате взрывных работ, остальное – в процессе дробления в четыре стадии на линиях грануляции.

Потенциальными потребителями фракции 0,16–2 мм являются предприятия, производящие сухие строительные смеси, асфальтобетон, железнодорожные изделия, в которых можно использовать эту фракцию вместо строительного песка.

Крошка фракции 2–5 мм представляет интерес для областных строительного-дорожных компаний, отвечающих за содержание дорог в регионе. Кроме того, отсевы фракции 0–5 мм используются рядом керамических предприятий для отощения масс.

Однако, как и в предыдущем случае, цена на отсеvy должна соответствовать ценам на строительный песок для повышения конкурентоспособности.

Во-вторых, одна из причин, по которой отсеvy в основном вывозятся в отвалы, состоит в том, что стоимость их транспортирования по железной дороге значительно превышает цену за данный продукт.

Так, стоимость одного полувагона отсевов составляет около 25 бел. руб., в то время как его перевозка, например, до Минска – около 350 бел. руб.

К тому же при отрицательных температурах отсеvy смерзаются, что осложняет их транспортировку, погрузочно-разгрузочные работы, а летом в пик спроса на отсев дробления горных пород обычно не хватает вагонов для его перевозки.

Таким образом, отсев дробления горных пород является материалом местного значения, что ограничивает его использование.

В итоге в целом объемы потребления отсевов невелики. Количество образующихся отсевов значительно превышает спрос, что приводит к их накоплению и ухудшению экологической обстановки.

Выходом из ситуации является поиск новых областей применения гранитных отсевов, позволяющих получать продукцию с высокой прибавочной стоимостью. В этом случае экономическая целесообразность обеспечит преодоление отмеченных проблем.

В БГТУ в ходе проведения исследований особенностей гранитных отсевов Микашевичского месторождения выявлена высокая способность расплавов, получаемых на основе отсевов, к волокнообразованию. Этот факт позволяет предположить, что гранитоидные дисперсные материалы могут рассматриваться как перспективное сырье для получения минерального волокна.

Проведенные исследования основных характеристик гранитоидных отсевов, а именно химико-минералогического состава, характера плавления, кристаллизационной способности и поверхностного натяжения расплавов, позволили установить возможность получения минерального волокна диаметром 4–15 мкм с высокой устойчивостью к воздействию химически активных сред с температурой эксплуатации не ниже 750 °С.

Эти обстоятельства определяют возможность получения на базе отсевов дробления гранитоидных пород ряда продуктов с волокнистой основой, широко используемых в строительной отрасли, промышленности и энергетике с потенциально низкой себестоимостью производства, за счет следующих факторов:

– основные затраты на подготовку гранитоидного сырья к производству волокон выполнены в ходе предварительной обработки гранитоидов;

- высокая степень дисперсности потенциального сырья для получения минерального волокна;
- отсутствие тугоплавких минералов в составе гранитоидов;
- высокая степень однородности химико-минералогического состава отсевов, достигаемая в ходе переработки гранитоидного сырья;
- высокая устойчивость к кристаллизации расплавов, получаемых из отсевов при плавлении в газовых печах при 1450–1470 °С;
- смачиваемость платины и ее сплавов опытными расплавами (краевой угол смачивания) близка к таковой для боросиликатных стекол;
- склонность к волокнуобразованию – 5 баллов (по пятибалльной шкале).

Перечисленные характеристики обеспечивают преимущества гранитоидного сырья в сравнении с традиционно используемыми для производства минерального волокна базальтовыми породами.

Результаты лабораторных исследований подтверждены полупромышленными испытаниями, проведенными в цехе №12 ОАО «Полоцк Стекловолокно».

В ходе апробации установлено, что данная порода может быть использована без подшихтовки в качестве сырья для получения тонкого непрерывного волокна и изделий из него.

И. М. Терещенко, канд. техн. наук, доц.

И. В. Войтов, д-р техн. наук, проф.

Б. П. Жих, мл. науч. сотр.

(БГТУ, г. Минск)

А. М. Артамонов, А. П. Мартысюк

(НПК «Гранит», Минск)

А. В. Войтова, студ.

(БГТУ, г. Минск)

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ШТАПЕЛЬНОГО ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ГОРНЫХ ПОРОД МИКАШЕВИЧСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В настоящее время волокна на основе базальтов широко используются для изготовления теплозвукоизоляционных материалов с различными связующими либо без них, строительных элементов (сэндвич-панели, модульные плиты), технических тканей, композиционных материалов на основе смол и пластмасс и т. д.

Основные преимущества базальтовых материалов состоят в сочетании комплекса ценных характеристик, которые превышают таковые для Е-стекловолокна, и близки к специальным волокнам, например, на основе S-стекла [1]. Так, базальтовые волокна имеют повышенную природную прочность, стойкость к влиянию агрессивных сред, длительный срок службы, прекрасные термо- и электроизоляционные свойства.

Следует отметить, однако, что базальты и им подобные породы являются достаточно сложными объектами с точки зрения технологии получения волокнистых материалов на их основе вследствие непостоянства химического состава, высоких температур плавления, неизбежности дополнительной гомогенизации полученного расплава, содержания тугоплавких включений, высокого поверхностного натяжения и склонности к кристаллизации расплавов, низкой теплопрозрачности. В связи с этим не всякая базальтовая порода пригодна для производства волокна, в особенности, непрерывного.

В Республике Беларусь отсутствуют разрабатываемые месторождения базальтов, однако имеются месторождения гранодиоритовых пород. Целью настоящей работы является определение их пригодности для получения тонкого штапельного волокна. Особенности химико-минералогического состава горных пород [2] во многом определяют их способность к стекло- и волокнообразованию, в связи с чем были изучены в первую очередь.

Содержание основных породообразующих оксидов в пробе породы, полученной на основе отсеков дробления, варьируется в следующих пределах, мас. %: SiO_2 – 51,4–54,4; Al_2O_3 – 14,0–15,0; CaO – 7,0–7,5; $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ – 9,1–10,5; MgO – 4,9–5,5; Na_2O – 2,8–3,0; K_2O – 3,1–3,6; TiO_2 – 1,4–1,5; SO_3 – 0,4–0,5; P_2O_5 – 0,8–0,9; ППП – 1,7–1,9.

Минералогический состав породы представлен плагиоклазами – 65–70%, роговой обманкой – 5–7%, биотитом – 4–6%, микроклином – 8–9%, амфиболами – 10–11%, магнетитом – 6–9%. Отсутствие тугоплавких минералов (кварц, дунит, оливины) обеспечивает полное плавление породы в интервале 1210–1320°C, а также быстрое достижение расплавом гомогенного состояния.

Расчетные данные по модулю кислотности, значения которого варьируется в пределах $M_k = 5,6$ – $5,7$, свидетельствуют о хорошей химической и термической устойчивости полученных волокнистых продуктов. Исходная горная порода измельчалась до фракции менее 0,06 мм, помещалась в фарфоровые тигли и плавилась в лабораторной газовой печи при соблюдении газового режима: скорость подъема температуры 300°C в час, максимальная температура 1450 °C, выдержка при максимальной температуре 1 час. Выработка стекол производилась выливанием на металлическую плиту. Визуальное изучение полученных образцов показало высокую степень однородности, отсутствие включений, что было подтверждено микроскопическим анализом. Кристаллизация полученных расплавов в ходе охлаждения не отмечалась. Таким образом, при принятых условиях плавления образуются стекла с высокой степенью однородности.

Важным показателем, характеризующим пригодность пород для получения волокон, является вязкость получаемых на их основе расплавов, точнее, ее зависимость от температуры. Данная характеристика оказывает влияние на все технологические стадии производства волокна, начиная от плавления и завершая волокнообразованием.

В табл. 1 и на рис. 1 приведены расчетные данные по зависимости $\eta = f(T)$. Расчет производится по методике, предложенной Татаринцевой О.С. [3] по следующей формуле:

$$\eta = 3,62 \cdot (\text{SiO}_2)^{3,07}(\text{Al}_2\text{O}_3)^{-0,16}(\text{CaO})^{-0,40}(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO})^{1,34}(M_k)^{1,25}(t - 1100)^{-2,58}.$$

Таблица 1 – Расчетные данные зависимости вязкости расплава исследуемой породы от температуры

T, °C	1250	1300	1350	1400	1450	1500
η , Па·с	106,194	50,554	28,427	17,759	11,932	8,455

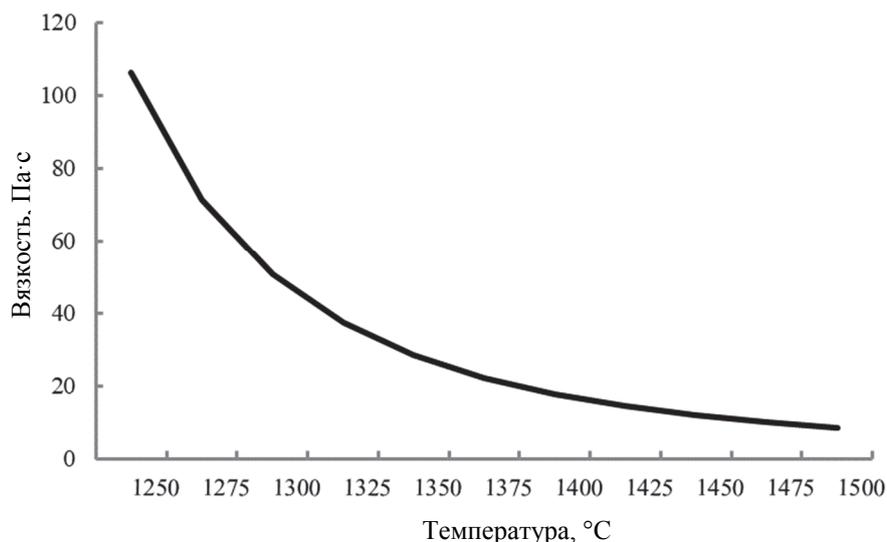


Рисунок 1 – Расчетные данные зависимости вязкости расплава исследуемой породы от температуры

Исходя из рассчитанных данных, вязкость полученных расплавов исследуемой породы при температуре 1450 °С (температура волокнообразования) составляет 11,9 Па·с, что позволяет отнести их к вязким. Как правило, такие расплавы устойчивы к кристаллизации, а их использование целесообразно для получения тонкого непрерывного волокна диаметром 8–15 мкм. Для получения штапельного волокна требуется существенно меньшее значение вязкости (1–3 Па·с) при температуре волокнообразования. Таким образом, при использовании данной породы для получения штапельного волокна необходима ее подшихтовка известняком или доломитом для снижения вязкости.

С целью оценки характеристик получаемых стекол в магматическую породу вводился доломит месторождения «Руба» в количестве 5, 7 и 10 мас.% и определялась вязкость полученных расплавов. Полученные данные, представленные на рис. 2, показывают, что при увеличении добавки доломита до 10 мас.% закономерно снижается вязкость с 11,9 Па·с до 2,9 Па·с при температуре 1450 °С.

Ниже приведена таблица значений вязкости смесей, включающих исследуемую породу и доломит, при температуре волокнообразования (1450 °С).

Таблица 2 – Значение вязкости при 1450 °С исследуемой породы при введении в ее состав доломита

Содержание доломита, мас.%	η , Па·с
5	5,62
7	4,34
10	2,92

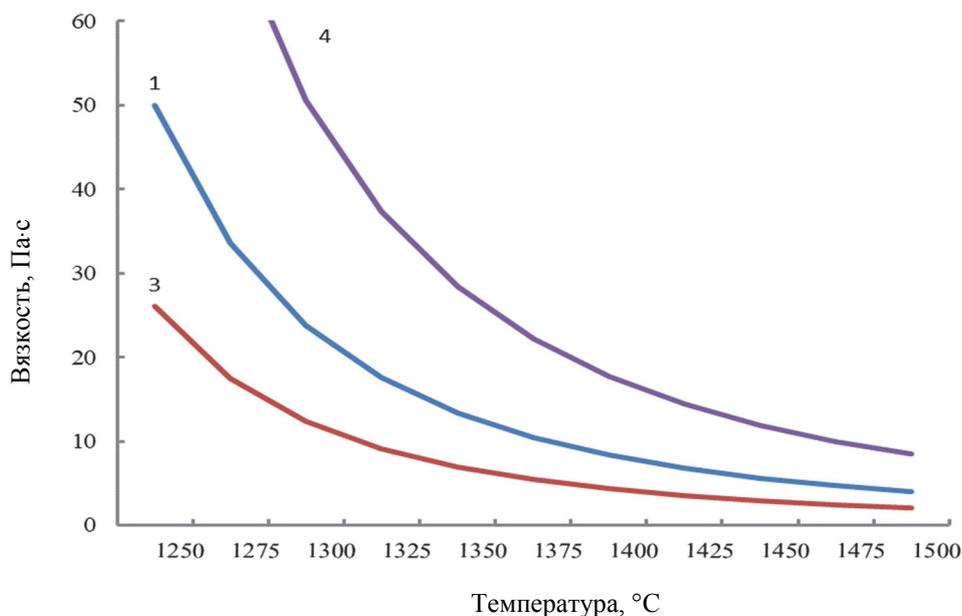


Рисунок 2 – Температурная зависимость вязкости расплавов исследуемой породы (4) с добавлением 5 мас.% (1) и 10 мас. % (3) доломита

Температурный интервал плавления: начало плавления 1060–1080 °С; завершение плавления 1400–1420 °С. Температурный интервал формирования волокон – 1390–1490 °С. Оптимальная температура вытяжки волокон – 1440–1450 °С. Поверхностное натяжение расплавов 364–368 Н/м. Краевой угол смачивания 24,8–25,3 °.

Таким образом, состав смеси, содержащий 10% доломита, пригоден для получения штапельного волокна.

Литература

1. Джигирис, Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий /Д.Д. Джигирис, М.Ф. Махова. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 416 с.
2. Татаринцева, О.С. Изоляционные материалы из базальтовых волокон: автореф. докт. техн. наук. : 05.23.05 / О.С. Татаринцева; Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН и Федеральное государственное унитарное предприятие «Федеральный научно-производственный центр «Алтай». – Томск, 2006. – 42 с.

Л. С. Ещенко, д-р техн наук, проф.
А. А. Мечай, канд. техн. наук, доц.
Е. И. Барановская, канд. техн. наук
Э. И. Вечерская
(БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗОКАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ПИГМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОКРАШИВАНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Основным потребителем пигментных материалов является строительная отрасль, которая широко использует железоксидные пигменты для окрашивания керамического и силикатного кирпича, бетонных изделий различного назначения. Несмотря на многочисленность исследований, посвященных физико-химическим основам и технологии получения железоксидных пигментов, по-прежнему актуальной задачей остается разработка экономически выгодных способов их производства. Наиболее распространенным сырьем для получения гидроксидов, оксидов железа, как основы желтых, коричневых, красных пигментов является железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Известные способы переработки $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на пигменты характеризуются многостадийностью, наличием большого объема сточных вод, энергоемкостью.

Для упрощения процесса получения оксидов железа как пигментных материалов для окрашивания строительных изделий, в частности, силикатного кирпича нами исследован процесс щелочной конверсии сульфата железа (II) в интервале температур $100\text{--}800^\circ\text{C}$ с использованием мела и извести [1, 2]. Показано, что низкая скорость окисления соединений Fe(II), образующихся при щелочной конверсии FeSO_4 , в сильно пересыщенных водно-солевых растворах обуславливает формирование устойчивых промежуточных гидрокосульфатов, которые термически разлагаются только при $700\text{--}750^\circ\text{C}$.

Для интенсификации процесса переработки железного купороса на пигментный материал в данной работе изучен состав и свойства продуктов, образующихся в системе $\text{FeSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--CaCO}_3(\text{CaO})\text{--H}_2\text{O--O}_2$, с применением стадий механоактивации, микроволновой и термической обработки с целью разработки способа получения пигмента-наполнителя для окрашивания строительных изделий.

Для синтеза пигментных материалов использовали технический железный купорос, получаемый в ОАО «БМЗ» (г. Жлобин), состава, мас. %: FeSO_4 – 47,8; кристаллогидратная H_2O – 47,3; свободная H_2O –

3,7; свободная H_2SO_4 – 1,2. Щелочными реагентами явились мел и известь с размером частиц 0,063–0,16 мкм. Синтез пигментных материалов в системе $FeSO_4$ –щелочной реагент– H_2O – O_2 осуществляли в несколько этапов согласно схеме (рис. 1).



Рисунок 1 – Схема получения железокальциевого пигмента-наполнителя

На первой стадии получали реакционные смеси, для чего навеску железного купороса интенсивно перемешивали с известью, мелом или известковым молоком, содержащим 25 мас.% CaO . Щелочные реагенты добавляли в избытке, рассчитанном с учетом содержания свободной H_2SO_4 в железном купоросе. Мольное соотношение щелочной реагент: SO_4^{2-} составило 1,05. Содержание воды в системе не более 48,0 мас.%. Полученные смеси помещали в планетарную или вибрационную мельницы с целью механоактивации. Затем образовавшуюся пастообразную массу подвергали микроволновой обработке в печи СВЧ при условиях: мощность 70 Вт, продолжительность 3 часа. После микроволновой обработки сухую массу измельчали в мельнице, а затем термообрабатывали в неподвижном слое при температурах 100–800°C. Полученный пигментный материал подвергали измельчению и классификации до размеров частиц фракций 0,063–0,16 мкм.

Содержание Fe (II) определяли титрованием исследуемого раствора перманганатом калия, Fe (III) – комплексометрическим титрованием раствором трилона Б в присутствии сульфосалициловой кислоты. Фазовый состав образцов устанавливали рентгенографически на дифрактометре «Дрон-3» с медным анодом. Размер частиц определяли с помощью лазерного микроанализатора Analysette 22 фирмы FRITSCHE.

Условия механоактивации реакционной смеси представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Условия механоактивации реакционной смеси, полученной в системе FeSO₄ – щелочной реагент– H₂O – O₂

№	Условия получения			
	щелочной реагент	тип мельницы	число оборотов, мин	продолжительность механоактивации, мин
1	Мел	Вибрационная	–	5
2	Мел	Планетарная	600	5
3	Известь	Вибрационная	–	5
4	Известь	Планетарная	600	5
5	Известь	Планетарная	600	10
6	Известь	Планетарная	600	15
7	Известь	Планетарная	500	20
8	Известковое молоко	Планетарная	600	15

При механоактивации реакционной смеси протекает как образование гидросоединений железа (II), так и их окисление, в результате которого формируются промежуточные метастабильные соединения, состав которых определяется соотношением реагентов, рН среды, температурой, интенсивностью перемешивания и другими факторами. В результате этого после стадии механоактивации в мельнице образуются пастообразные продукты, цвет которых изменяется от сине-черного до серо-черного. На последующей стадии микроволновой обработки пастообразной массы, температура которой при мощности 70 Вт достигает 65–75°C, происходит удаление H₂O, в первую очередь свободной. При этом происходит дальнейшее окисление Fe (II), что приводит к изменению цвета продукта за счет увеличения содержания в нем соединений железа (III). Результаты исследований образцов, полученных на стадии микроволновой обработки, представлены в таблице 2. Установлено, что содержание соединений Fe (II) и Fe (III) в составе исследуемых образцов несколько отличается в зависимости от условий конверсии FeSO₄ на стадии механоактивации реакционной смеси. Увеличение продолжительности механоактивации, как и числа оборотов планетарной мельницы, способствует при одинаковых условиях микроволновой обработки повышению степени окисления соединений Fe(II). Следует отметить влияние типа мельницы на процесс щелочной конверсии FeSO₄. Образцы, полученные в вибрационной мельнице, независимо от типа щелочного реагента, после микроволновой

обработки характеризуются более чистым цветом, что свидетельствует о наличии в их составе преимущественно соединений железа (III). Окрашивание продуктов микроволновой обработки в черно-коричневый цвет связано с образованием магнетита параллельно с оксигидроксидом Fe(III). Анализ результатов определения содержания железа (II) и (III) в образцах №7 и №8, имеющих черно-коричневый цвет, показал, что на долю магнетита приходится не более 5,0%. Черный цвет, характерный для образца №4, обусловлен преобладающим количеством магнетита в его составе.

Таблица 2 – Результаты исследования образцов, полученных на стадии микроволновой обработки

№ образца*	Визуальная оценка цвета продуктов после микроволновой обработки	Содержание в продукте, мас.%		Степень окисления
		Fe(II)	Fe(III)	
1	Желто-коричневый	1,27	29,79	87,80
2		1,35	29,63	87,60
3		1,41	29,49	87,60
4	Черный	3,75	20,50	80,88
5	Желто-коричневый	1,58	27,22	86,36
6	Желто-коричневый	1,62	27,96	86,97
7	Черно-коричневый	1,69	25,03	86,10
8	Черно-коричневый	1,58	26,12	86,0

* Согласно таблице 1

Таким образом, факторами, влияющими на процесс образования и формирования промежуточных соединений окисления Fe(II), являются температура, скорость диффузии кислорода к окисляемой поверхности и ее обновление, что определяется заданными условиями синтеза. Из результатов рентгенофазового анализа следует, что во всех образцах присутствует $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, железосодержащей фазой является FeOOH (гетит), который обуславливает желто-коричневый цвет продуктов окисления (образцы №1–3, 5, 6). Другие кристаллические фазы идентифицировать затруднительно из-за слабой их окристаллизованности. Следует отметить наличие на рентгенограммах образцов набор малоинтенсивных пиков с межплоскостными расстояниями 1,750; 2,138; 2,271; 2,805; 3,430; 3,901 Å, которые характерны для промежуточных плохо окристаллизованных метастабильных соединений с общей формулой $[\text{Fe}_{(1-x)}^{\text{II}}\text{Fe}_x^{\text{III}}(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [x/n\text{A}^{n-} \cdot (m/n)\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ (A – анион соли), которые согласно [3, 4] образуются при окислении суспензий $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Более интенсивные пики наблюдаются на рентгенограммах образцов №1, №2, №8,

полученных при щелочной конверсии FeSO_4 с использованием мела или известкового молока, что может свидетельствовать об образовании хорошо закристаллизованной фазы FeOOH ($d=1,506; 1,726; 1,805; 2,100; 2,250; 2,439; 3,37; 4,25 \text{ \AA}$). Изучение процесса и продуктов термообработки железокальциевых соединений, полученных на стадиях механоактивации и микроволновой обработки, показало, что в интервале температур $100\text{--}800^\circ\text{C}$ потеря массы образцами достигает $23,0\text{--}27,0 \text{ мас.}\%$, при этом цвет изменяется до красно-коричневого. На рис. 1 представлены кривые потерь массы образцов №2, №4, 8, согласно которым основное количество воды удаляется в диапазоне температур $100\text{--}300^\circ\text{C}$ за счет дегидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для всех образцов характерно уменьшение массы на $2,0\text{--}4,0\%$ в области $300\text{--}600^\circ\text{C}$ за счет отщепления химически связанных молекул воды. Наличие сульфатсодержащих фаз, указанных выше, обуславливает их термическое разложение с выделением оксидов серы. Этим и вызвано изменение массы образцов в интервале $700\text{--}750^\circ\text{C}$, которое составляет от $2,0$ до $7,0\%$ в зависимости от щелочного реагента.

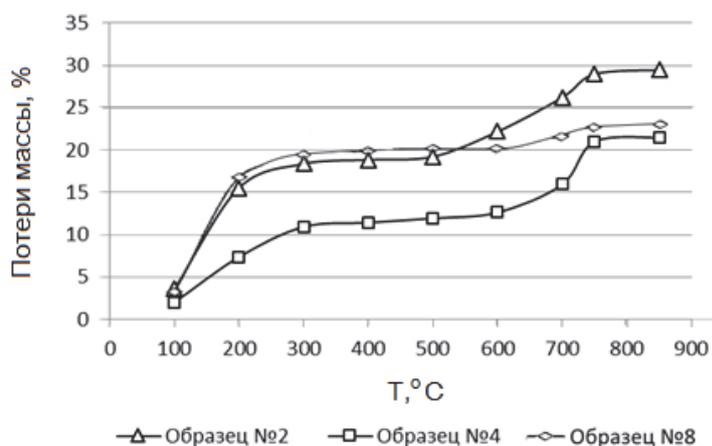


Рисунок 1 – Кривые потери массы исследуемых образцов

В образцах, термообработанных при $650, 700, 750^\circ\text{C}$, рентгенографически идентифицируются кристаллические фазы CaSO_4 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Наличие кристаллической фазы гематита придает им насыщенный красно-коричневый цвет. На рисунке 2 приведена гистограмма распределения частиц по размерам для образца №8, которая показывает, что содержание частиц размером от 5 до 10 мкм составляет $53,52 \%$, до 5 мкм – $41,4\%$. Частицы с размером от 4 до 14 мкм являются кристаллами гипса, а от $0,1$ до 4 принадлежат $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Синтезированные железосодержащие пигментные материалы сохраняют насыщенную окраску при тепловлажностной обработке бетонных изделий различного назначения,

а также при автоклавной обработке силикатного кирпича в щелочной среде при температуре насыщенного водяного пара 175–185°C.

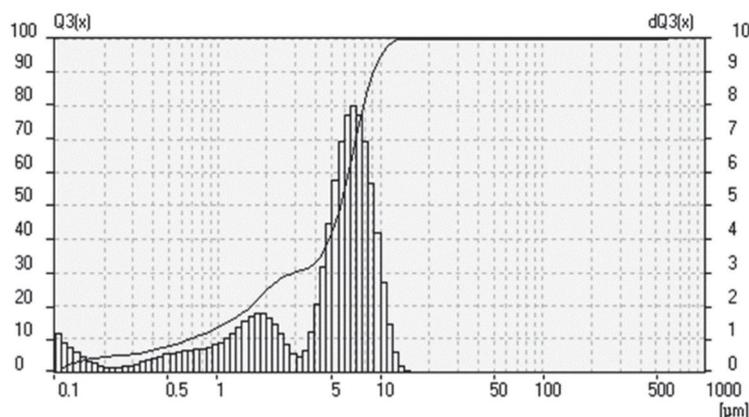


Рисунок 2 – Гистограмма распределения частиц по размерам

Это позволяет использовать их для эффективного окрашивания силикатных прессованных изделий и стеновых материалов, плит бетонных для тротуаров, бортовых камней, силикатного кирпича, в том числе с колотой поверхностью, имитирующей природные отделочные материалы. Установлено, что компоненты пигментных материалов не являются химически инертными и участвуют в формировании состава и структуры продуктов твердения. Свойства полученных окрашенных материалов (прочность, морозостойкость, водопоглощение, морозостойкость) соответствуют стандарту.

Литература

1. Бородина, К. В. Образование и формирование структуры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при термической конверсии сульфата железа (II) / К. В. Бородина, Л. С. Ещенко, Д. М. Новик // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск: БГУ, 2018. – С. 57–59.
2. Ещенко, Л. С. Влияние условий термощелочной конверсии сульфата железа (II) на состав и свойства образующихся продуктов / Л. С. Ещенко, Д. М. Новик, К. В. Бородина // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – №3, 2018. – С. 79–89.
3. Попов, В. В. Закономерности образования нанокристаллических оксидов и оксигидроксидов железа(III) при окислении соединений железа (II) в щелочной среде / В. В. Попов, А. И. Горбунов // Журнал неорганической химии. – Т. 55, № 10, 2010. – С. 1597–1603.
4. Универсальная гидротермальная технология синтеза красных железистооксидных пигментов / Г. И. Агафонов [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. 1999. – № 7–8. – С. 41–46.

Ж. П. Чигринова

Л. Н. Махленкова

Н. В. Якимчук

(ГП «Институт НИИСМ», Минск)

КЕРАМИЧЕСКИЕ СТЕНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ПРЕИМУЩЕСТВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

В современном строительстве достаточно широко применяются различные строительные материалы, в том числе кирпич, камни и блоки керамические, кирпич и камни силикатные, блоки из ячеистого бетона, панели. У каждого строительного материала есть свои преимущества и недостатки.

Керамические стеновые материалы, являясь универсальным материалом, широко применяются для строительства объектов различного назначения, возведения несущих конструкций и межкомнатных перегородок, декоративных элементов. При помощи такого строительного материала можно решать самые сложные архитектурные задачи, в том числе и реставрировать исторические объекты.

В настоящее время в Республике Беларусь разработана и выпускается широкая гамма керамических стеновых материалов. Это и кирпич керамический полнотелый и пустотелый, рядовой и лицевой, одинарный и утолщенный, камни, блоки поризованные. Основное производство керамических стеновых стройматериалов сосредоточено на ОАО «Радосковичский керамический завод», Минский керамический завод ОАО «Керамин», ОАО «Горынский КСМ», ОАО «Обольский керамический завод», ОАО «Керамика», ПУП «Лоевский КСМ» ОАО «Полесьестрой».

Керамические строительные стеновые материалы имеют ряд преимуществ по сравнению с остальными стройматериалами, производимыми в стране. Одним из которых является экологичность керамических материалов, поскольку производятся они из экологически чистого минерального сырья – глины.

Строительные объекты, возведенные из керамических материалов, относятся к энергоэффективным, так как имеют низкую теплопроводность (0,25–0,42 Вт/(м·К)). Теплопроводность – это количество теплоты, проходящее через единицу площади слоя материала толщиной в единицу длины в течение единицы времени при разности температур обеих поверхностей слоя в 1°С и отсутствии боковой утечки теплоты [1]. Малое значение теплопроводности положительно влияет на сохранение теплового режима. Теплопроводность, например, силикатного

кирпича значительно выше (практически в 2 раза), чем керамического – 0,57–0,82 Вт/(м·К). Расходы на обогрев дома в зимний период из керамического блока/кирпича резко снижаются. В летнее время в таком строении будет прохладно, но не сыро по сравнению с объектами, возведенными из других строительных материалов.

ОАО «Радошковичский керамический завод» является флагманом в Республике Беларусь в производстве блоков керамических поризованных. У данного строительного материала много плюсов. К одним из них относится низкая теплопроводность изделий. Теплопроводность блоков керамических поризованных производства ОАО «Радошковичский керамический завод» составляет от 0,174 Вт/(м·К) при плотности 850 кг/см³ до 0,348 Вт/(м·К) при плотности 1129,7 кг/см³. При этом размер блоков, в том числе перегородочных, колеблется от 250х250х138 мм до 510х250х138 мм.

Широкую линейку блоков керамических, в том числе и поризованных, производит и ОАО «Горынский КСМ». Теплопроводность составляет 0,208–0,211 Вт/(м·К) при плотности 940–950 кг/см³. Размерный ряд блоков поризованных, в том числе перегородочных, – от 250х250х138 мм до 510х250х219 мм.

К преимуществам использования блоков керамических поризованных относится небольшой вес блоков. Это обусловлено их пористой структурой и наличием большого количества пустот. В результате процесс перемещения блоков по горизонтали, на высоту упрощается и ускоряется, что положительно влияет на темпы строительства. Вследствие небольшого веса относительно размеров, уменьшается нагрузка на фундамент дома. И, кроме того, доставка блоков на объект, их погрузка/выгрузка решается намного проще и быстрее, чем с кирпичом. Одним из преимуществ керамических строительных материалов является их высокая прочность, что позволяет применять данные строительные материалы при строительстве объектов различного назначения. Марки по прочности кирпича керамического полнотелого и пустотелого рядового, выпускаемые на Радошковичском керамическом заводе и ОАО «Горынский КСМ» имеют диапазон от 125 до 250. Лицевой кирпич, выпускаемый на ОАО «Горынский КСМ» имеет марки по прочности от 150 до 250. Нужно отметить, что данное предприятие имеет возможность выпускать продукцию различной цветовой гаммы, имея в своем пользовании два месторождения тугоплавких глин – «Городное» и «Туровское»

По сравнению с остальными строительными материалами строительная керамика обладает самой высокой морозостойкостью (марки по морозостойкости от 25 до 300). Морозостойкость – способность

материала во влагонасыщенном состоянии выдерживать многократное замораживание до -15°C и последующее оттаивание в воде при $+15\pm 5^{\circ}\text{C}$ без разрушения [1]. Данное свойство позволяет использовать керамические стеновые материалы при облицовке стен зданий и сооружений без капитального ремонта фасадов длительный период времени. При этом, такие строительные материалы как ячеистый бетон и силикатный кирпич имеют марки по морозостойкости 25, 35, 50.

Морозостойкость керамического кирпича и блоков, выпускаемых на ОАО «Радощковичский керамический завод» и ОАО «Горынский КСМ», составляет от 50 до 100 циклов.

Следует отметить, что керамический лицевой пустотелый кирпич, выпускаемый на ОАО «Горынский КСМ», имеет марку по морозостойкости 100 циклов и более. Использование лицевых строительных материалов дает возможность применять их без дополнительного фасадного оформления.

Здания, возведенные из керамических материалов, обладают еще одним преимуществом – отличными звукоизоляционными и шумоизоляционными характеристиками.

К несомненным преимуществам керамики можно отнести и долговечность. Эксплуатационный срок службы строительных объектов составляет 100 лет и более. Керамическая отрасль, как и вся строительная отрасль, развивается динамично. Появляется новое современное технологическое оборудование, новые строительные материалы. В республику ввозится достаточно большое количество керамических, в том числе и стеновых, материалов, применяемых как в частном строительстве, так и в государственном. Анализируя керамические стеновые материалы, ввозимые в нашу страну, можно сделать однозначный вывод: спрос на строительную продукцию по сравнению с предыдущими годами не уменьшается, по некоторым позициям даже возрастает. География поставок керамического клинкерного кирпича, лицевого кирпича объемного окрашивания, плиток керамических – Российская Федерация, Польша, Германия, Италия, Франция, Испания, Португалия, Нидерланды. Сотрудники Государственного предприятия «Институт НИИСМ» на протяжении десятков лет занимались и занимаются научными исследованиями в области производства строительных материалов, совершенствованием существующих технологий в строительной отрасли, разработкой технологической документации и технических регламентов на продукцию. Разработаны составы строительных материалов – кирпича керамического клинкерного, черепицы керамической, вспененных гранул на основе глинистого сырья белорусских месторождений.

Предприятия отрасли выпускают кирпич полнотелый, область применения которого, согласно требованиям действующих в Республике стандартов, не распространяется на печной кирпич. Кроме того, кирпич печной должен иметь отличительные требования, например, по термостойкости, параметр, который не определяется для полнотелого керамического кирпича, выпускаемого по СТБ 1160-99.

При совместной работе сотрудников государственного предприятия «Институт НИИСМ» и ОАО «Горынский КСМ» в настоящее время была выпущена опытная партия кирпича керамического печного полнотелого рядового, проведен обжиг в лаборатории государственного



предприятия «Институт НИИСМ» и на предприятии для сравнительного определения физико-механических свойств изделий. Предлагаемая технология позволяет получать кирпич печной, выдерживающий не менее 2-х теплосмен по показателю «термостойкость». Кроме отработки технологии производства печного кирпича разрабатываются технические условия и технологический регламент на производство кирпича керамического одинарного полнотелого печного. Технология получения данного инновационного продукта не требует дополнительного оснащения оборудованием существующей технологической линии.

Производство печного кирпича на ОАО «Горынский КСМ» даст возможность потребителю приобретать недорогой и качественный продукт отечественного производства взамен ввозимых импортных аналогов и расширить линейку производимых в стране строительных материалов.

Литература

1. Практикум по технологии керамики/ под редакцией проф. И. Я. Гузмана – М.:ООО РИФ «Стройматериалы», 2005. – 334 с.
2. Печной кирпич в Беларуси. Обзор марок кирпича, применяемых для строительства очагов / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://pcentr.by/news/pechnoj-kirpich-v-belarusi-obzor-marok-kirpicha-primenyaemyix-dlya-stroitelstva-ochagov>.

**А. Г. Губская, канд.техн.наук,
О. Н. Лебедева**
(ГП «Институт НИИСМ», Минск)
А. В. Лоско, В. В. Лоско
ООО «СлаВикСа»)

САНИРУЮЩАЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННАЯ ШТУКАТУРКА

Традиционной во все времена защитой фасадов являлось их оштукатуривание. Известковые штукатурки исторических зданий и культовых сооружений готовились из высококачественной извести, годами выдерживаемой в специальных «творильных» ямах. Добротной погашенная известь в результате карбонизации верхнего штукатурного слоя покрывалась тонким слоем карбоната кальция, надежно защищавшем штукатурку от атмосферных воздействий.

В настоящее время на смену известковым появились цементно-песчаные, а также полимерцементные штукатурки, более устойчивые к внешним воздействиям, но более тяжелые, жесткие и со значительно меньшей паропроницаемостью. Они принимают на себя усадочные деформации несущей конструкции, покрываются трещинами, поглощают атмосферную воду, замерзающую при знакопеременных температурах. Лед, в силу большей объемной массы, начинает «распирать» покрытие. Если фасад имеет на поверхности высолы, особенно гигроскопичные соли, давление кристаллизации и гидратации этих солей на границе контакта также способствует деструктивным процессам в штукатурном слое. Отсутствие необходимой паропроницаемости задерживает конденсат из теплых помещений на внутренней поверхности штукатурки. При этом штукатурка намокает, теряя механическую и адгезионную прочность. Одновременно происходят деструктивные процессы и в несущих конструкциях. Особенно этот процесс опасен для зданий, возведенных из ячеистобетонных блоков, в которых процессы деструкции происходят в несколько раз быстрее, чем в тяжелых бетонах.

В последнее время возрастает интерес к сохранению и восстановлению исторических объектов (памятников архитектуры). В отличие от других областей строительства, реставрационные технологии более консервативны, а применение новых материалов и конструкций допускается только в том случае, если это не вредит памятнику и не искажает его первоначальный вид.

Для проведения реставрационных работ также необходимым является использование легких теплоизоляционных штукатурных систем, обладающих санирующим эффектом.

Особенность saniрующих штукатурных покрытий заключается в том, что они должны обеспечивать соблюдение следующих условий:

– паропроницаемость внешних слоев должна быть выше паропроницаемости предшествующих. Это условие должно соблюдаться вне зависимости от количества наносимых слоев;

– капиллярное водопоглощение наружного слоя должно быть меньше, чем у предыдущего;

– высокая пористость, причем поры должны быть преимущественно открытыми [1–3].

Разновидностью saniрующих штукатурных покрытий являются saniрующие теплоизоляционные штукатурки, которые должны соответствовать как требованиям к saniрующим штукатуркам, так и иметь низкую теплопроводность. В соответствии с СТБ EN 998-1-2012 «Требования к растворам для каменных работ. Часть 1. Раствор штукатурный» saniрующие теплоизоляционные штукатурки должны иметь теплопроводность, не превышающую требований к маркам $T1 \leq 0,10$ Вт/м·К и $T2 \leq 0,20$ Вт/м·К.

Известно, что теплопроводность строительных материалов является функцией их пористости: увеличение теплопроводности можно достичь путем увеличения пористости [1]. Для штукатурных растворов в этих целях наиболее часто используют в составе легкие и сверхлегкие заполнители.

В качестве заполнителей чаще используют вспученные вермикулит и перлит, гранулы полистирола, пеностекло, стеклянные микросферы. У каждого из перечисленных выше наполнителей есть как достоинства, так и недостатки, определяющие возможности их использования.

Вермикулит – минерал из группы гидрослюд, имеющих слоистую структуру. Температура вспучивания 900–1000 С. Плотность вспученного вермикулита 100–250 кг/м³. Из-за особенностей минералогического состава, основу которого составляют слюды, его использование может привести к появлению деформаций на поверхности нанесенных смесей. Поэтому использование для получения легких и сверхлегких штукатурных смесей на основе вспученного вермикулита ограничено.

Сухие гипсовые штукатурные смеси с добавками перлитового песка фракций не более 1,25 мм целесообразно применять для оштукатуривания внутренних поверхностей в зданиях с относительной влажностью воздуха не более 75 % на объектах жилищного, гражданского и административно-промышленного строительства. Цементные же штукатурные смеси на основе перлита имеют ограниченное использование

из-за высокого влагонакопления и длительного времени высыхания и, таким образом, редко используются в качестве saniрующих.

Полистирол – продукт полимеризации стирола (винилбензола). Недостатком теплых штукатурок с пенополистиролом – наполнителем являются их противопожарные свойства: горючесть: (группа Г1), воспламеняемость (группа В1), а также низкая паропроницаемость, что не позволяет использовать их в качестве saniрующих штукатурок.

Использование в качестве наполнителя гранул пеностекла также ограничено из-за низкой паропроницаемости смесей на его основе, а также низких физико-механических свойств, так как на границе гранулы пеностекла и новообразования связующего практически не образуют сrostков.

Алюмосиликатные полые микросферы – стеклокристаллические алюмосиликатные шарики с гладкой поверхностью, диаметром от 10 до нескольких сотен микрометров, в среднем, около 100 мкм, плотностью 580–690 кг/м³. Внутренняя полость частиц заполнена в основном азотом и двуокисью углерода. Сухие смеси с микросферами не лишены недостатков, основными из которых являются высокая стоимость заполнителя и недостаточная паропроницаемость смеси, ограничивающая возможность ее использования в качестве saniрующей штукатурки.

Государственным предприятием «Институт НИИСМ» совместно с белорусской фирмой ООО «СлаВикСа» проводятся исследования по разработке составов saniрующих теплоизоляционных штукатурок. В качестве заполнителя используется сверхлегкий заполнитель с плотностью 80–200 кг/м³ на основе вспученной кремнеземсодержащей породы осадочного происхождения. Гранулы заполнителя производятся по технологии, разработанной и запатентованной ООО «СлаВикСа».

Гранулы обладают уникальной структурой: пронизаны системой макро– и микропор, диаметр которых примерно одинаков для всех фракций материала. Количество же пор последовательно уменьшается при уменьшении фракции материала. Основные минералы сверхлегкого заполнителя представлены минералами диоксида кремния: кварцем и его высокотемпературной формы – тридимитом, полевым шпатом – анортитом, минералом группы цеолитов – гейландитом, а также минералами группы слюд – флогопитом и лепидомеланом.

Именно на основе сверхлегкого заполнителя удалось разработать сухие saniрующие теплоизоляционные штукатурные смеси для внутренних и наружных штукатурных работ, свойства которых приведены в таблице.

Свойства saniрующих теплоизоляционных смесей

Показатели	Значение показателя для марки по плотности				
	M400	M450	M500	M550	M600
Предел прочности при сжатии, не менее, МПа	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Прочность сцепления с основанием, не менее, МПа	0,40	0,45	0,50	0,50	0,50
Капиллярное водопоглощение не более, кг/м ² ·мин ^{0,5} не менее, кг/м ² через 24ч	0,4		0,3		
Теплопроводность, Вт/(м·°С), не более	0,090	0,100	0,115	0,120	0,130
Паропроницаемость, мг/(м·ч·Па), не менее	0,200	0,170	0,160	0,150	0,140
Морозостойкость контактного слоя, цикл, не менее	F25				
Трещиностойкость	Отсутствие трещин в слое 20 мм				

Применение теплоизоляционных saniрующих штукатурных смесей позволит избежать появления дефектов на строительных объектах в процессе эксплуатации, а также использовать их при производстве реставрационных работ.

Литература

1. Корнеев, В.И. Словарь «Что» есть «что» в сухих строительных смесях / В.И. Корнеев, П.В. Зозуля. – СПб.: НП «Союз производителей сухих строительных смесей», 2004. – 312 с.
2. Фрессель, Ф. Ремонт влажных и поврежденных солями строительных сооружений / Ф. Фрессель. – М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2006. – 320 с.
3. Хорст, Р. Руководство по защите и санированию строительных сооружений. Причины повреждений, методы диагностики, возможности санирования / Р. Хорст. – СПб.: Квинтет, 2013. – 372 с.

**В. И. Лобачевский, Ж. П. Чигринова,
Л. Н. Махленкова, Н. В. Якимчук**
(ГП «Институт НИИСМ», г. Минск)

**ПЕНОКЕРАМИЧЕСКИЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЙ
МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ ГЛИН БРЕСТСКОЙ
ОБЛАСТИ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ
СВОЙСТВАМИ**

Одним из актуальных направлений развития исследований в области производства строительных материалов является создание новых негорючих, не выделяющих в процессе эксплуатации вредных веществ теплоизоляционных материалов, обладающих повышенными прочностными характеристиками. К таким материалам относится пенокерамика – экологически чистый, прочный, химически инертный неорганический материал, обладающий вследствие наличия большого количества пор высокими тепло- и звукоизоляционными свойствами, совместимый со всеми известными типами неорганических и органических вяжущих. Как правило, сырьем для получения пенокерамики является высокореактивный аморфный природный кремнезем в виде диатомита, опоки или трепела. Разведанные месторождения указанных осадочных пород сосредоточены преимущественно в России и Казахстане. Вследствие этого экономическая привлекательность организации производства пенокерамики в Республике Беларуси низкая. Целью настоящей работы являлось определение пригодности местных осадочных пород для получения пенокерамики путем разработки технологии вспенивания местных глин, позволяющей корректировать пористость материала в сторону увеличения количества замкнутых пор, обуславливающих пониженные значения водопоглощения конечного продукта.

Сотрудниками НИЛ керамических материалов и стекла государственного предприятия «Институт НИИСМ» проведен ряд исследований по получению пенокерамических теплоизоляционных материалов на основе тугоплавких глин Брестской области. Ниже представлены экспериментальные результаты по получению гранулированной пенокерамики на основе тугоплавкой глины месторождения «Городное», поскольку выбор исходных сырьевых компонентов был обусловлен, в том числе, необходимостью создания материала с повышенными прочностными и морозостойкими свойствами. Для обеспечения процесса вспенивания тугоплавких глин при нагревании, в подготовленную шихту (смесь глины 80–90 мас. % и молотого стеклобоя 10–20 мас. %)

вводилось расчетное количество силикатной или алюминатной неорганической связки - концентрированного раствора неорганических полимеров [1]. Формование образцов осуществлялось пластическим методом на лабораторном прессе экструзионного типа. Сформованные образцы-гранулы в течении суток подсушивались при температуре 15–16°C и относительной влажности 63 %.



Дальнейшая сушка образцов проводилась в сушильном шкафу при температуре 100°C в течении 8 ч.



Обжиг образцов проводился в два этапа: подогрев при температуре 200°C в течении 20 мин. и непосредственно вспенивание в процессе обжига при температуре 970-980°C в течении 3–4 мин. в лабораторных электрических муфельных печах. Определение эксплуатационных свойств полученных образцов проводилось по ГОСТ 9758-12 «Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний».

В таблице представлена сравнительная характеристика основных физико-технических свойств полученных пенокерамических гранул (фракция 10–20 мм) и широко известных теплоизоляционных гранулированных материалов в виде керамзита (производства Петриковский керамзитовый завод ОАО «Полесьестрой», фракция 10–20 мм, получен на основе глины месторождения «Кустиха») и пеностекла (производства ООО «Пеноситал», г. Пермь, Россия).

Характеристика сыпучих гранулированных теплоизоляционных материалов

Вид материала	Физико-технические свойства				Темп. обжига, °С
	Насыпная плотность, кг/м ³	Прочность, сж, МПа	Теплопроводность, λ, Вт/(м·К)	Водопоглощение, % по объему	
Пенокерамический гравий	(М 300)				970–980
Керамзитовый гравий	(М 550)				
Пеностекло				0–2	750–850

Из таблицы видно, что температуру вспенивания гранул пенокерамики удалось снизить на 220°С по сравнению с температурой вспучивания керамзита, полученного из легкоплавкой глины «Кустиха». При этом образцы пенокерамики обладают более низкими значениями насыпной плотности (300 кг/м³), водопоглощения (8 %) и теплопроводности (0,078 Вт/(м·К) по сравнению с керамзитовым гравием при одновременном увеличении своих прочностных характеристик (3,0 МПа). Значения коэффициента теплопроводности, водопоглощения и насыпной плотности образцов пенокерамики несколько уступают аналогичным показателям для пеностекла, однако в данном случае преимуществом полученного материала является его более низкая стоимость и доступность исходного сырья по сравнению со стеклосилом – исходным сырьем для получения пеностекла. Отсутствие на поверхности гранул пенокерамики щелочно-силикатной реакции (ASR), характерной для пеностекла, позволяет применять пенокерамический гравий в качестве легкого заполнителя бетонных строительных блоков и строительных материалов на основе цемента.

Разработка и внедрение технологии производства пенокерамического гравия на основе местных тугоплавких глинистых пород, позволит вывести на рынок недорогой, негорючий, экологически чистый, многофункциональный материал, обеспечивающий комфортный температурно-влажностный микроклимат внутри помещений, сочетающийся по своим адгезионным и физико-химическим показателям с большинством известных строительных и отделочных материалов.

Литература

1. Сычев, М.М. Неорганические клеи / М.М. Сычев. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1986. – 152 с.

**К. С. Сенатова, Л. П. Олецкая,
И. И. Фоменок, Л. А. Чернякевич**
(Государственное предприятие «Институт НИИСМ»)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ АВТОКЛАВНОГО ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИХ РЕСУРСОБЕРЕЖЕНИЕ И ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Высокая эффективность применения изделий из ячеистого бетона в качестве строительных материалов исходит из его преимуществ по технико-экономическим показателям в сравнении с другими традиционными материалами. Применение ячеистых бетонов в сборном строительстве дает большой экономический эффект, что, в первую очередь, связано с физико-техническими особенностями материала, сочетающего конструктивные и теплоизоляционные свойства. Особое значение приобретает совершенствование технологии производства, снижение его энергоемкости, повышение качества и долговечности газосиликатных материалов автоклавного твердения. Одним из путей достижения данной цели является направленный поиск и применение химических добавок, позволяющих экономить первичные сырьевые компоненты, в первую очередь цемент, известь, алюминиевую пасту, а также получить продукцию с повышенными эксплуатационными свойствами.

В производстве автоклавных ячеистых бетонов, в отличие от тяжелых бетонов, модифицирующие добавки практически не используются. Это связано с тем, что опыт их промышленного применения в производстве легких конструкционно-теплоизоляционных бетонов еще слишком мал, а известные добавки-модификаторы, эффективные в тяжелых цементных бетонах, в пористых системах работают плохо или не работают.

Специалистами Государственного предприятия «Институт НИИСМ» в рамках исследовательской работы была собрана, структурирована и проанализирована информация по модифицирующим добавкам для ячеистого бетона.

Совместно с представителями филиала №3 «Минский комбинат силикатных изделий» ОАО «Белорусский цементный завод» для проведения испытаний в производственных условиях выбран ряд добавок производства Республики Беларусь: добавка S-DrillTMCL марки А производства компании СООО «Синерджиком»; «Стахемент 2000М» производства СООО «Стахема-М»; армирующая добавка – базальтовая фибра производства ООО «БелМинералГрупп».

Выпуск опытных образцов осуществлялся на существующей технологической линии «Маза-Хенке» в цехе производства ячеистого бетона филиала №3 «Минский комбинат строительных изделий» ОАО «Белорусский цементный завод».

С целью снижения расхода алюминиевой пасты и увеличения пластичности ячеистобетонной смеси добавки дозировались непосредственно в бетоносмеситель. По ходу заливки анализировались технологические свойства и параметры поведения смеси и в ее рецептуру вносились изменения.

При исследовании технологических параметров сырьевой смеси регистрировали температуру смеси при выливке, температуру окончания роста массива, конечную температуру, температуру разогрева смеси, растекаемость смеси по Суттарду, время вспучивания массива, пластическую прочность через 2 часа после заливки. Снижение расхода алюминиевой пасты составило от 5 до 7,5 %, снижение расхода цемента составило от 3,5 до 5 %.

Дозировки добавок и технологические свойства ячеистобетонной смеси приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Дозировки добавок и технологические свойства ячеистобетонной смеси

№ состава	Наименование и дозировка добавок, мл/м ³	Растекаемость по Суттарду, мм	Температура смеси при выливке, °С	Время вспучивания, с	Температура окончания роста массива, °С	Температура конечная, °С	Пластическая прочность через 2 ч после заливки, кгс/см ²	Примечание
1	2	3	4	5	6	7	8	9
К	-	185	39,3	450	59	82	2,0	
1	S-Drill™CL марки А (СООО «СинерджиКом») 150	210	39,3	490	57	79	2,2	Снижение расхода Al-пасты на 5%
2	S-Drill™CL марки А (СООО «СинерджиКом») 150	215	39,3	640	59	78	2,0	Снижение расхода Al-пасты на 5% и снижение расхода цемента на 3,5%

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
3	S-Drill™CL марки А (ООО «СинерджиКом») 150	210	39,2	560	52	80	2,5	Снижение расхода Al- пасты на 7,5% и снижение расхода це- мента на 5%
4	«Стахемент 2000М» 90	195	39,0	510	60	78	1,9	–
5	«Стахемент 2000М» 150	205	38,3	500	55	74	2,3	Снижение расхода Al- пасты на 5%
6	«Стахемент 2000М» 150	200	39,0	490	58	78	2,0	Снижение расхода Al- пасты на 5% и снижение расхода це- мента на 3,5%
7	«Стахемент 2000М» 90	190	39,2	590	55	80	1,9	Снижение расхода Al- пасты на 7,5% Снижение расхода це- мента на 5%
8	«Стахемент 2000М» 150	205	38,7	600	59	79	2,2	Снижение расхода Al- пасты на 7,5% Снижение расхода це- мента на 5%

На основании оценки результатов испытаний добавок S-Drill™CL марки А и Стахемент 2000М можно сделать вывод о том, что добавки обладают пластифицирующим эффектом: расплыв по Суттарду увеличился по сравнению с контрольным образцом на 5,4–16,2 %.

Введение данных добавок непосредственно в бетоносмеситель позволяет снизить расход алюминиевой пасты до 7,5 % и цемента до 5 %, при этом наблюдается небольшое замедление роста массивов на 40 – 190 с и снижение на 2–8 °С температуры вспучивания. Для исследования физико-механических свойств были изготовлены образцы автоклавного газобетона марки по средней плотности Д500 контрольного состава и с добавками. Физико-механические характеристики полученных образцов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-механические характеристики образцов автоклавного бетона

№ состава	Наименование и дозировка добавок, мл/м ³	Средняя плотность, кг/м ³	Прочность, МПа	ККК	Примечание
1	2	3	4	5	6
К	-	499	2,4	4,80	-
1	S-Drill™CL марки А (СООО «СинерджиКом») 150	496	2,6	5,24	Снижение расхода Al-пасты на 5%
2	S-Drill™CL марки А (СООО «СинерджиКом») 150	580	2,6	4,48	Снижение расхода Al-пасты на 5% Снижение расхода цемента на 3,5%
3	S-Drill™CL марки А (СООО «СинерджиКом») 150	504	2,5	4,96	Снижение расхода Al-пасты на 7,5% Снижение расхода цемента на 5%
4	«Стахемент 2000М» 90	513	2,2	4,29	-
5	«Стахемент 2000М» 150	504	2,8	5,55	Снижение расхода Al-пасты на 5%
6	«Стахемент 2000М» 150	504	2,8	5,55	Снижение расхода Al-пасты на 5% Снижение расхода цемента на 3,5%
7	«Стахемент 2000М» 90	515	2,4	4,66	Снижение расхода Al-пасты на 7,5% Снижение расхода цемента на 5%
8	«Стахемент 2000М» 150	525	2,5	4,96	Снижение расхода Al-пасты на 7,5% Снижение расхода цемента на 5%

Полученные результаты использования добавки S-Drill™CL марки А (составы 1–3) в количестве 150 мл/м³ свидетельствуют о возможности снижения расхода алюминиевой пасты до 7,5 %, цемента до 5 % без изменения марки ячеистого бетона по плотности и снижения его прочности.

Введение добавки Стахемент 2000М в количестве 90–150 мл/м³ позволило снизить расход алюминиевой пасты на 5 %, расход цемента

на 3,5 % и привело к увеличению прочности ячеистого бетона на 16,7 % (составы 5, 6). При снижении расхода цемента на 5 % и одновременном снижении расхода алюминиевой пасты на 7,5 % прочность зафиксировали на уровне контрольного состава (составы 7, 8).

Одним из способов решения повышения конкурентоспособности ячеистых бетонов пониженной плотности является использование дисперсного армирования, улучшающего механические и физико-технические свойства газобетона – долговечность, прочностные и эксплуатационные свойства [1].

Специалистами государственного предприятия «Институт НИИСМ» при поддержке филиала №3 «Минский комбинат силикатных изделий» ОАО «Белорусский цементный завод» были проведены исследования по определению возможности применения молотой базальтовой фибры из сверхтонкого базальтового волокна ООО «БелМинералГрупп» при производстве автоклавного газобетона марки по средней плотности Д400.

Физико-механические свойства ячеистого бетона приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Физико-механические свойства ячеистого бетона с использованием базальтового волокна

№ состава	Кол-во добавки, % от Р сух.	Влажность, %	Средняя плотность, кг/м ³	Прочность, МПа	ККК	Теплопроводность, Вт/(м·К)
1	2	3	4	5	6	7
Контр.	-	18,8	421	1,8	4,27	0,101
	0,37	22,0	415	2,1	5,06	0,103

Анализ данных, представленных в таблице 3, подтверждает перспективность использования базальтовой фибры для армирования автоклавного газобетона. В сравнении с контрольным образцом увеличение прочности при сжатии составило 16,7 %.

Полученные результаты исследований свидетельствуют о целесообразности использования модифицирующих и армирующих добавок в технологии автоклавного ячеистого бетона. Результаты промышленных испытаний показали эффективность их применения с целью экономии ресурсов и улучшения физико-механических свойств строительных блоков из газобетона.

Литература

1. Применение дисперсного армирования в конструкциях из ячеистого бетона / В.Ф. Степанова [и др.] // Современный автоклавный газобетон: сборник докладов науч.- практ. конференции, 22–24 ноября 2017 г., г. Екатеринбург. – С.63–68.

М. К. Анкуда, мл. науч. сотр.
М. И. Кузьменков, д-р техн. наук, проф.
(БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕНСИФИЦИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СОЛЕВЫХ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ

Получение портландцементного клинкера является энергозатратным процесс ввиду обжига сырьевой смеси при температуре около 1450°C. Поэтому снижение температуры обжига с целью снижения топливных ресурсов – это одна из актуальных задач получения портландцементного клинкера.

Одним из наиболее перспективных и доступных с коммерческой точки зрения способов интенсификации клинкерообразования является использование доступных и эффективных минерализаторов.

Наибольшей активностью в качестве минерализаторов при обжиге портландцементного клинкера обладают фторсодержащие материалы и соединения. Благодаря химической активности фтор в природе находится исключительно в форме соединений с другими элементами. Ранее было показано, что многие фториды могут существенно снизить температуру клинкерообразования [1]. К такому выводу пришли и исследователи, которые провели промышленные испытания и показали возможность снижения температуры обжига либо увеличения производительности печи при введении фторида кальция в сырьевую смесь до 1 мас. % [2].

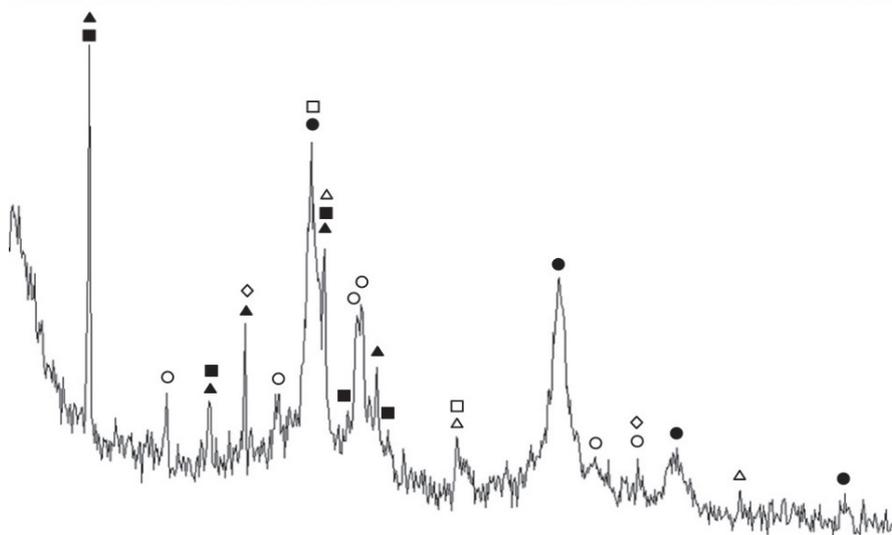
Однако широкое использование фторидов кальция в качестве минерализатора не получил из-за ряда недостатков: ограниченность природных месторождений, удаленность их от цементных заводов, непостоянство содержания фторида кальция в породе.

Эта проблема может быть решена использованием технического фторида кальция. Однако стоимость технического продукта высока, что повлечет за собой значительные затраты на его покупку и поставку. При этом ввиду крупнотоннажности производства цемента необходимо большое количество флюорита при его небольших объемах производства.

В связи с вышеприведенным актуальным является использование фторсодержащих техногенных отходов производств. Это позволит не только улучшить процесс клинкерообразования, но и утилизировать опасные с экологической точки зрения отходы. К таким отходам можно отнести шлам станции нейтрализации химического завода, который образуется при нейтрализации кислых стоков с цехов серной и фосфорной кислот, фторсодержащих солей. Ранее ускорительное действие шлама было установлено рядом авторов [2,3].

Он представляет собой тонкодисперсный продукт с размером частиц 0,25–600 мкм и влажностью 50–60%. Оксидный состав шлама следующий, мас. %: CaO – 42–48; P₂O₅ – 3–16; SO₃ – 4–9; F⁻ – 11–20; примеси – 10–28.

Вещественный состав шлама (рисунок 1) представлен сульфатом кальция, фторидом кальция, брушитом (CaHPO₄·2H₂O), гидроксиапатитом, а также примесями кварца, карбоната кальция и фторида алюминия.



● – CaF₂, ▲ – CaSO₄·2H₂O, ■ – CaHPO₄·2H₂O, ○ – Ca₃(PO₄)₂(OH),
△ – CaCO₃, □ – SiO₂, ◇ – AlF₃·3H₂O

Рисунок 1 – Рентгенограмма шлама станции нейтрализации

Ввиду сложного состава шлама станции нейтрализации логично ожидать иного минерализующего действия по сравнению с чистым фторидом кальция.

Для теоретической оценки действия шлама станции нейтрализации проведен анализ двух-, трех- и многокомпонентных диаграмм состояния, который показал возможность образования эвтектических расплавов между компонентами сырьевой смеси и минерализатора при более низких температурах по сравнению с клинкерным расплавом. Так в системе AlF₃–CaF₂ возможно образование жидкой фазы при 820°C, CaF₂–CaSO₄ – при 951°C, CaSO₄–Ca₂(PO₄)₃ – при 1250°C, Al₂O₃–AlF₃ – 879°C.

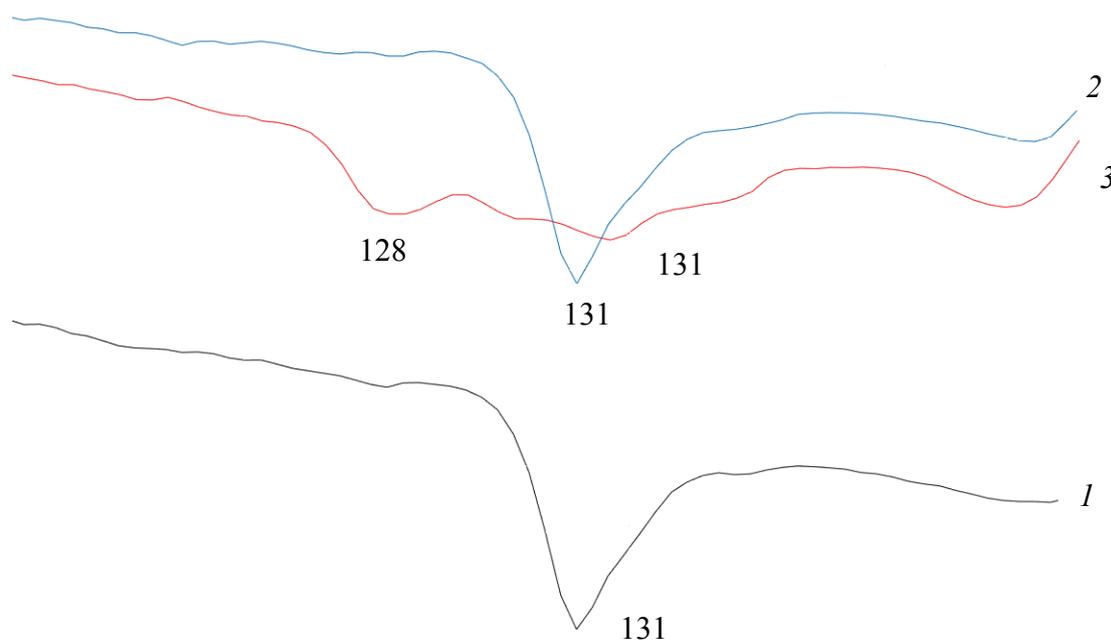
Таким образом образование микрокапельного расплава позволит ускорить протекание реакций взаимодействия компонентов ввиду перевода реагирующей системы из «твердое-твердое» в «твердое-жидкое», в которой скорость реакции выше по сравнению с твердофазовой из-за высокой степени диффузии.

Для практического подтверждения указанного предположения были приготовлены сырьевые цементные смеси с добавками фторида кальция и шлама станции нейтрализации в количестве 1 мас. % и сняты кривые ДСК.

Запись дериватограмм осуществлялась в интервале температур от 20 до 1500°C. Анализ полученных данных показывает различия как в протекании физико-химических процессов разложения карбоната кальция при введении добавки минерализаторов, так и в образовании основных клинкерных минералов и жидкой фазы.

Границы эндотермических эффектов, соответствующих удалению физической влаги и дегидратации глинистых минералов не изменяется, что свидетельствует о том, что введение добавок, как и следовало ожидать, не оказывает влияния на их протекание.

Минимум эндотермического эффекта диссоциации карбоната кальция при обжиге цементной сырьевой смеси с добавками шлама станции нейтрализации и фторида кальция наблюдается при температуре 834°C, что на 10°C ниже, чем при обжиге сырьевой смеси без добавки.



1 – контрольный образец, 2 – с CaF₂, 3 – со шламом

Рисунок 2 – Кривые ДСК для образцов в температурном интервале образования жидкой фазы

В интервале температур 900–1500°C влияние вводимых минерализаторов повышается. Наблюдается смещение экзоэффектов образования белита $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и трехкальциевого алюмината $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ в область

более низких температур. Главное отличие действия шлама станции нейтрализации и фторида кальция при обжиге портландцементного клинкера заключается в снижении температуры образования расплава. Если рассмотреть более подробно область температур 1240–1360°C, в интервале которых образуется клинкерный расплав (рисунок 2), то можно увидеть, что температура образования жидкой фазы снижается на 30°C по сравнению с референтным образцом. При использовании шлама станции нейтрализации в качестве минерализатора эндотермический эффект образования расплава растянут во времени и имеет два минимума при 1283 и 1317°C.

Полученные данные показывают, что эффективность действия многокомпонентного минерализатора несколько выше, чем чистого фторида кальция. Ввиду этого использование шлама станции нейтрализации в качестве минерализатора позволит снизить температуру обжига на 70–100°C, что способствует снижению топливно-энергетических затрат на производство цемента. В настоящее время решаются вопросы поставки шлама на цементные предприятия Республики Беларусь.

Литература

1. Волконский, Б.В. Минерализаторы в цементной промышленности / Б.В. Волконский, П.Ф. Коновалов, С.Д. Машашевич. – М.: Стройиздат, 1964. – 198 с.
2. Черкасов, А.В. Использование плавикового шпата для увеличения производительности цементной вращающейся печи / А.В. Черкасов, Д.А. Мишин, С.А. Перескок // Технология бетонов. – 2014.–№7.–С. 24–25.
3. Сырьевая смесь для получения цементного клинкера: авт. свид. 697426 СССР, С04В7/02 / Н.И. Воробьев, В.Д. Мазуренко, Н.Н. Карпина, Н.А. Горбатенко; заявитель Белорусский технологический институт им. Кирова.– № 2593077/29-33; заявл. 22.03.78; опубл. 15.11.79.– Бюл. № 42.– С. 3.
4. Сырьевая смесь для получения портландцементного клинкера: авт. свид. 1165659 СССР, С04В7/38 / Т.В. Кузнецова [и др.]; заявитель Государственный всесоюзный научно-исследовательский институт цементной промышленности. – № 3713922/22-33; заявл. 26.03.84; опубл. 07.07.85. – Бюл. № 25.– С. 5.

Ю. Г. Павлюкевич, канд. техн. наук, доц.
А. П. Кравчук, канд. техн. наук, доц.
Е. Е. Трусова, канд. техн. наук, доц.
А. Н. Шиманская, канд. техн. наук, асс.
(БГТУ, г. Минск)

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ УЛЬТРАТОНКИХ ЛИСТОВЫХ СТЕКОЛ

В настоящее время ультратонкое листовое стекло находит применение при изготовлении изделий электронной техники (телевизоры, планшеты, смартфоны), в производстве стеклопакетов, солнечных батарей, многослойного безопасного стекла. Традиционной сферой его применения является изготовление предметных, часовых и покровных стекол.

Получение ультратонких листовых стекол следует рассматривать в непрерывной связи с возможностью их упрочнения. От решения этой проблемы зависит надежность службы стекла в изделиях и конструкциях, долговечность эксплуатации в быту и технике.

Упрочнение стекла может быть достигнуто термической (воздушной) и химической закалкой. Термическая закалка стекла толщиной менее 2 мм невозможна или малоэффективна, поскольку требует высоких исходных температур, что в свою очередь создает трудности, связанные с возможностью искривления стекла или повреждения поверхности. Для упрочнения стекол толщиной менее 2 мм применяют химические методы и, в частности, ионный обмен.

Метод ионного обмена позволяет в 3–6 раз повысить прочность стекла, сохраняя его прозрачность. Одновременно с увеличением прочности стекло и изделия из него приобретают повышенную химическую прочность, термостойкость и твердость поверхности.

Процесс ионообменного упрочнения целесообразно применять в случаях, когда недопустимо саморазрушение, ухудшение оптических свойств, плоскостности, когда требуется изготовление многослойной композиции высокой надежности.

Для проведения исследований по химическому модифицированию (упрочнению) поверхности ультратонких листовых стекол было выбрано листовое стекло, синтезированное в области составов, %: SiO₂ 72,8; Al₂O₃ 1,2; CaO 4,7–9,7; MgO 2,7; Na₂O 13,6–18,6; K₂O 0–5,0.

Для получения листового стекла использовали метод вертикального вытягивания вниз из щели, расположенной в дне выработочной камеры. Применяли лодочку трапециoidalной формы. Выработку

стекол организовывали таким образом, что вначале формовалась и охлаждалась середина ленты, а затем последовательно формовались и охлаждались борта ленты. Благодаря этому получали ленту стекла без сужения ее по ширине, так как силы поверхностного натяжения уравновешиваются силами смачивания формируемых позже краев ленты.

Устройство позволило обеспечить хорошее качество поверхности стекла, сопоставимое с характеристиками флоат-стекла.

Для повышения прочностных характеристик листовых стекол тонких номиналов в работе применяли химический метод упрочнения низкотемпературным ионным обменом в расплаве KNO_3 и смесей $\text{KNO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{CO}_3$ и $\text{KNO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--KCl}$.

В расплавах KNO_3 , $\text{KNO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{CO}_3$ и $\text{KNO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--KCl}$ стекла обрабатывали при температуре $400\text{--}500^\circ\text{C}$ в течение $0,5\text{--}3,5$ часа. Выбор температуры ионообменного упрочнения обусловлен тем, что, с одной стороны, ее значение должно обеспечивать получение расплава солей, с другой стороны, температура расплава не должна быть выше, чем температура стеклования, чтобы не вызывать релаксацию напряжений, возникающих в результате диффузии ионов калия в поверхностный слой стекла.

В работе изучалось влияние параметров ионообменного упрочнения на глубину диффузионного слоя и величину физико-химических свойств стекол тонких номиналов.

Микроструктура и химический (элементный и оксидный) состав образцов исследовался с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOLJSM-5610 LV с системой химического анализа EDXJED-2201 JEOL (Япония).

Глубина диффузии ионов калия в поверхностный слой стекла показана на рисунке.

Выявлено, что при обработке стекол расплавами KNO_3 наблюдается резкий градиент напряжений по глубине сжатого слоя. Независимо от режимов обработки характер концентрационной зависимости K^+ является экспоненциальным. Диффузия ионов K^+ осуществляется в узком поверхностном слое стекла, глубина которого не превышает $10\text{--}15$ мкм.

Повышение времени и температуры обработки обуславливает значительный рост концентрации ионов калия в результате обмена $\text{Na}^+\leftrightarrow\text{K}^+$ на глубине не более $1\text{--}2,5$ мкм, что, по-видимому, обусловлено уплотнением структуры поверхностного слоя и снижением коэффициента диффузии.

Максимальная концентрация ионов K^+ , равная $10,6\%$, достигается в поверхностном слое стекла при температуре 500°C и времени обработки $3,5$ ч, что обуславливает возникновение высоких значения напряжений

сжатия и, как следствие, прирост механической прочности стекла в 2–3 раза и термостойкости в 1,5 раза по сравнению с исходным. Сравнительная оценка физико-химических свойств стекол до и после ионообменного химического упрочнения представлена в таблице.



Рисунок – Изменение содержания K₂O в поверхностном слое стекла при его ионообменном упрочнении в течение 3,5 ч при температуре: 1 – 500°C; 2 – 450°C; 3 – 400°C

Анализ полученных данных показывает, что существенное влияние на свойства стекол тонких номиналов оказывает температура ионообменной обработки в расплаве KNO₃. Ее повышение до 500°C и времени обработки до 3,5 ч обеспечивают существенный прирост термостойкости (260°C), микротвердости (5710 МПа) и механической прочности стекол (коэффициент упрочнения 2,8).

Упрочнение стекол солями KNO₃–K₂SO₄–K₂CO₃ и KNO₃–K₂SO₄–KCl показало, что смеси солей упрочняют стекло в большей степени, чем реагенты, состоящие из одного вида соли; степень упрочнения и качество поверхности стекла зависит не только от температуры плавления солей, но и природы анионных групп NO₃⁻ и SO₄²⁻; CO₃²⁻. Обработка смесями позволяет повысить их прочность на 30 % и более.

Таким образом, рассмотренный в работе метод вертикального формирования вниз характеризуется сравнительной простотой аппаратного оформления и может быть использован при получении ультратонкого листового стекла.

Физико-химические свойства стекол до и после химического упрочнения

Показатели	Исходное стекло	Стекло обработанное при температуре (выдержка 3,5 ч)		
		400°C	450°C	500°C
Глубина диффузного слоя, мкм	–	10–15		
Термическая стойкость, %	180	215	215–225	225–260
Микротвердость, МПа	4800	5350–5458	5350–5490	5380–5725
Прочность при симметричном изгибе, МПа	95	215–225	235–265	285–295
Коэффициент упрочнения при симметричном изгибе	–	2,1	2,35	2,85
Коэффициент упрочнения по прочности на удар	–	2,0	2,3	2,8

Значительно повысить физико-химические свойства листовых стекол тонких номиналов возможно путем низкотемпературного ионного обмена в расплавах KNO_3 , $KNO_3-K_2SO_4-K_2CO_3$ и $KNO_3-K_2SO_4-KCl$.

Одновременно с увеличением прочности ультратонкие стекла приобретают высокую прозрачность (за счет снижения толщины стекла), повышенную термостойкость и твердость поверхности, что существенно расширяет область их применения.

Е. Ю. Федоренко, проф., д-р техн. наук
М. И. Рыщенко, проф., д-р техн. наук
С. В. Каргышев, аспирант
(НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина)

ПРИНЦИПЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ СОСТАВА КЕРАМОГРАНИТА

В последнее время в индустрии стройматериалов значительно вырос интерес к каменно-керамическим облицовочным изделиям, которые характеризуются комплексом высоких эксплуатационных свойств. Керамогранит, занимающий сегодня нишу искусственного камня, относится к новому поколению керамических плиток, технология получения которых воспроизводит природные процессы формирования интрузивных пород, за предельно короткое время. По эксплуатационным и потребительским характеристикам керамогранит превышает некоторые свойства натурального камня. Благодаря плотнопеченной структуре этот облицовочный материал устойчив к абразивным повреждениям, резким колебаниям температуры, воздействию химических реагентов, и, как следствие, весьма долговечен [1].

Существующая технология крупноформатного керамогранита является энергоемкой и ориентирована на использование полевых шпатов преимущественно альбитового состава, что определяет зависимость большинства производителей от импорта полевошпатового сырья. Рассматривая задачу успешной работы производителей керамогранита в рыночных условиях, следует направить усилия на разработку импортозамещающих технологий, в т.ч. новых рецептур, использование которых позволит снизить себестоимость продукции и расширить сырьевую базу производства.

При разработке новых составов масс для производства керамогранита важную роль играет изучение и анализ данных о связи состава и свойств плиток. Так, например, авторы работы [2] предложили свою классификацию керамогранитной плитки, согласно которой состав керамогранита относят к одной из трех групп:

1) плитки с высоким содержанием кремнезема (более 71 масс.%), содержание до 20 масс. % Al_2O_3 , суммарным содержанием щелочных оксидов $R_2O = 5,34 - 6,12$ масс. %, суммарным содержанием щелочно-земельных оксидов $RO \leq 2,7$ мас. %, а также незначительным содержанием ZrO_2 (до 0,4 масс.%);

2) плитки со средним содержанием кремнезема ($SiO_2=68-71$ масс.%), содержащие от 20,0 до 21,38 масс. % Al_2O_3 с соотношением $R_2O = 5,0 - 5,5$ масс. %, и содержанием $RO = 0,5 - 1,1$ масс. %;

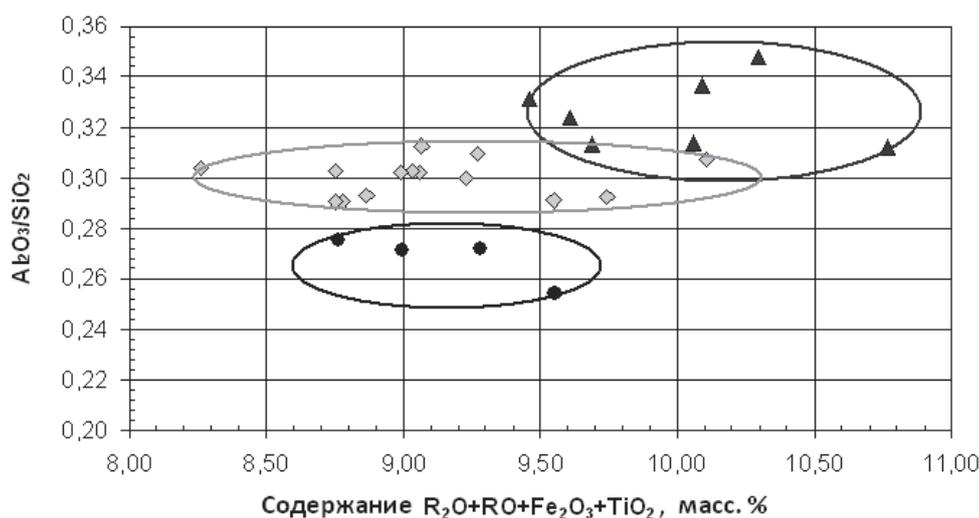
3) плитки с низким содержанием кремнезема ($\text{SiO}_2 \leq 68$ масс.%), содержащие более 21 масс. % Al_2O_3 , суммарным содержанием щелочных оксидов $\text{R}_2\text{O} = 4,71-5,21$ масс. % и суммарным содержанием щелочно-земельных оксидов $\text{RO} = 3,15 - 6,58$ масс. %.

Обобщение данных работ [2-4] позволило выявить особенности химического состава большой выборки керамогранитных плит разных производителей (табл. 1).

Таблица 1 – Особенности составов промышленных образцов керамогранитных плиток

Оксиды	Классификация составов по содержанию SiO_2		
	$\text{SiO}_2 \geq 71$ масс. %	$71 \text{ масс. \%} > \text{SiO}_2 > 68$ масс. %	$\text{SiO}_2 \leq 68$ масс. %
SiO_2	71,2 – 72,6	68,5 – 69,5	66,6 – 68,0
Al_2O_3	18,7 – 19,9	20,2 – 21,2	21,5 – 21,9
TiO_2	0,4 – 0,8	0,5 – 0,7	0,5 – 0,7
ZrO_2	0 – 0,4	0,1 – 1,7	0 – 1,2
Fe_2O_3	0,6 – 1,0	0,7 – 0,9	0,8-1,2
MgO	0,3 – 0,7	0,7 – 1,1	1,3 – 3,5
CaO	1,3 – 1,5	1,4 – 1,8	1,3 – 1,7
Na_2O	3,1 – 3,9	2,7 – 3,1	2,4 – 3,0
K_2O	1,7 – 2,7	2,0 – 2,6	2,2 – 2,8
RO	1,6 – 2,2	2,1 – 2,9	2,6 – 5,2
R_2O	4,8 – 6,6	4,7 – 5,7	4,6 – 5,8

Диаграммы (рис. 1 – 4) иллюстрируют ряд ключевых признаков, характеризующих особенности составов керамогранита разных групп.



● высокремнеземная; ◆ среднекремнеземная; ▲ низкремнеземная

Рисунок 1 – Положение составов разных групп керамогранита на диаграмме И. А. Августинника

Так, положение составов керамогранита на диаграмме И. А. Августи́нника (рис. 1) позволяет выделить три области оксидных композиций:

1) высококремнеземная

$$\left(\frac{Al_2O_2}{SiO_2} = 0,255-0,278, \sum R_2O + RO + Fe_2O_3 + TiO_2 = 8,54-9,52 \right);$$

2) среднекремнеземная

$$\left(\frac{Al_2O_2}{SiO_2} = 0,285-0,317, \sum R_2O + RO + Fe_2O_3 + TiO_2 = 8,25-10,12 \right),$$

3) низкокремнеземная

$$\left(\frac{Al_2O_2}{SiO_2} = 0,312-0,244, \sum R_2O + RO + Fe_2O_3 + TiO_2 = 9,45-10,56 \right).$$

Как известно, решающая роль в достижении максимальной степени спекания керамогранитной плитки (водопоглощение $W < 0,5\%$) принадлежит флюсующим материалам природного происхождения. Учитывая, что обжиг керамогранита осуществляется по скоростным режимам (весь цикл обжига в среднем составляет 60 мин.), в качестве флюсующей составляющей масс предпочтительно использование натриевых полевых шпатов, образующих менее вязкий расплав. Низкая вязкость рассматривается как одно из условий интенсивного спекания материала в условиях скоростного обжига. Поэтому при использовании полиминеральных горных пород, включающих как натриевый, так и калиевый полевой шпат, важным является определение оптимального соотношения щелочных оксидов в составе оксидной композиции.

Диаграмма, представленная на рис. 2, позволяет определить суммарное содержание и соотношение щелочных оксидов, характерное для разных групп керамогранита:

1) высококремнеземной $\left(\frac{K_2O}{Na_2O} = 0,42-0,8, \sum R_2O = 5,3-6,12 \right);$

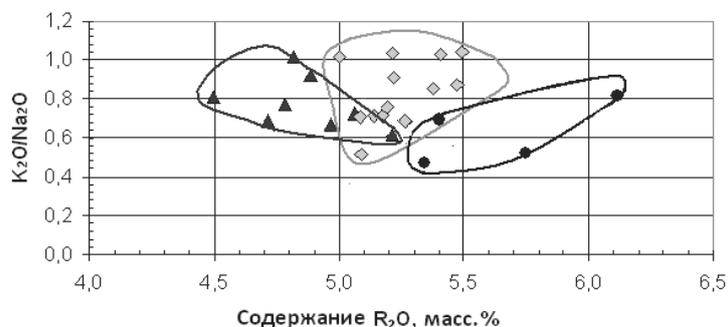
2) среднекремнеземной $\left(\frac{K_2O}{Na_2O} = 0,46-1,2, \sum R_2O = 5,0-5,5 \right);$

3) низкокремнеземной $\left(\frac{K_2O}{Na_2O} = 0,6-0,8, \sum R_2O = 4,5-5,25 \right).$

Как видно из табл. 1, в составе керамогранитной плитки в заметном количестве присутствуют щелочноземельные оксиды, выполняющие роль модификторов полевошпатового расплава. Как известно, введение щелочноземельных оксидов в состав масс при производстве керамогранита позволяет интенсифицировать спекание.

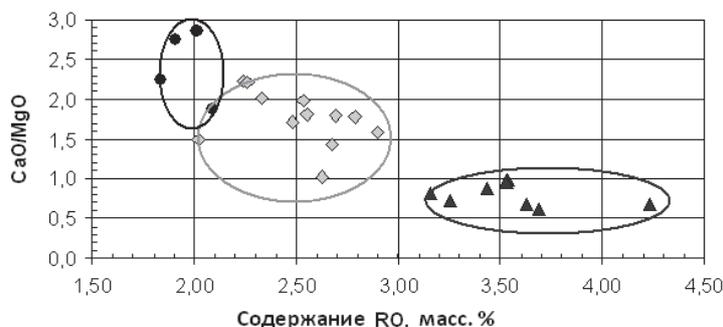
В работе [5] показано положительное действие оксидов CaO и MgO на спекание керамогранита. Авторы отмечают более активное влияние

комплексного интенсификатора спекания, содержащего одновременно оба оксида, по сравнению с их индивидуальным действием. Анализ содержания щелочноземельных оксидов в составе керамогранита позволил установить особенности, характерные для плиток разных групп (рис. 3).



● высококремнеземная; ◆ среднекремнеземная; ▲ низкокремнеземная

Рисунок 2 – Содержание щелочных оксидов в керамограните разных групп



● высококремнеземная; ◆ среднекремнеземная; ▲ низкокремнеземная

Рисунок 3 – Содержание щелочноземельных оксидов в керамограните разных групп

Диаграмма (рис.3) позволяет выбрать рациональное количество и состав комплексного интенсификатора спекания для керамогранитных плиток разных групп:

- 1) высококремнеземной ($\frac{CaO}{MgO} = 1,8-2,9, \sum RO = 1,8-2,15$);
- 2) среднекремнеземной ($\frac{CaO}{MgO} = 1,0-2,3, \sum RO = 2,0-2,8$);
- 3) низкокремнеземной ($\frac{CaO}{MgO} = 0,5-1,0, \sum RO = 3,2-4,3$).

При выборе добавки следует учитывать состав применяемых полевых шпатов, отличающихся как суммарным содержанием щелочных оксидов Na_2O и K_2O , так и их соотношение K_2O/Na_2O . В этом контексте полезны сведения, приведенные в обобщенном виде на рис.2.

В табл.2 обобщены характерные признаки разных групп керамогранита, которые следует использовать при выборе оксидных композиций на этапе проектировании составов керамических масс.

Таблица 2 – Характерные признаки составов керамогранита разных групп

Группы составов	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	R_2O	$\frac{K_2O}{Na_2O}$	RO	$\frac{CaO}{MgO}$	$\sum R_2O+RO+Fe_2O_3+TiO_2$
С высоким содержанием SiO_2 (≥ 71 масс.%)	0,254– 0,275	5,34– 6,12	0,470– 0,853	1,83– 2,62	1,023– 2,745	8,76– 9,55
Со средним содержанием SiO_2 (68–71 масс. %)	0,290– 0,313	5,00– 5,49	0,515– 1,037	1,65– 3,54	0,989– 2,865	8,26– 10,11
С низким содержанием SiO_2 (≤ 68 масс.%)	0,312– 0,348	4,49– 5,08	0,617– 1,017	3,15– 6,58	0,271– 0,950	9,46– 12,92

С использованием указанных технологических принципов разработаны составы керамических масс, обеспечивающие получение керамогранитных плиток с комплексом высоких эксплуатационных свойств (водопоглощение 0,2-0,5 %, прочность при изгибе 40-56 МПа, износостойкость 145-160 мм³) при использовании глинистого и кварц-полевошпатового сырья Украины.

Литература

1. Porcelain tile composition effect on phase formation and end products / [E. Sánchez, M.J. Orts, J.G. Ten, V. Cantavella] // *Am. Ceram. Soc. Bull.* – 2001. – Vol. 80. – №6. – P.43–49.
2. Influence of strengthening components on industrial mixture of porcelain stoneware tiles / C. Zanelli, M. Dondi, G. Guarini and oth. // *Key Engineering Materials.* – 2004. – № 264-268. – P. 1491-1494.
3. New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics / [A. Tucci, L. Esposito, L. Malmusi, E. Rambaldi] // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2007. – № 27. – P. 1875-1881.
4. Effect of Porcelain Tile Raw Materials Compositions on the Arising Phases in Firing / [E. Sánchez, M.J. Orts, J. García, R. de Lamus] // *Ceram. Acta.* – 1998. – № 9. – P.205–207.
5. Possibility of obtaining ceramogranite using quartz-feldspar raw material from Ukraine / [M.I.Ryshchenko, L.P. Shchukina, E.Yu. Fedorenko, K.N.Firsov] // *Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika.* – 2008. – № 65(1-2). – P. 23–26.

СОДЕРЖАНИЕ

Приветственное слово участникам конференции ректора Белорусского государственного технологического университета профессора И.В. Войтова.....	3
<i>Левицкий И.А., Павлюкевич Ю.Г.</i> Кафедре технологии стекла и керамики – 85 лет.....	4
<i>Левицкий И.А.</i> Жизнь, посвященная науке о силикатах. К 90-летию профессора Н. М. Бобковой.....	10
<i>Витязь П.А., Сенють В.Т., Хейфец М.Л., Колмаков А.Г., Клименко С.А.</i> Физико-химический и структурный анализ свойств, получения и применения порошков тугоплавких материалов.....	15
<i>Позняк А.И., Дяденко М.В., Колесников Е.А., Куриченко В.Л.</i> Окислительная стабильность двумерных материалов, полученных на основе системы V–Al–C.....	21
<i>Сергиенко Е.С., Янсон С.Ю., Костеров А.А., Харитонский П.В., Карпинский В.В., Левицкий И.А., Папко Л.Ф.</i> Магнитные свойства и структурно-фазовый состав искусственных аналогов импактных образований астроблемы Жаманшин.....	27
<i>Лотарев С.В., Липатьев А.С., Липатьева Т.О., Федотов С.С., Сигаев В.Н.</i> Лазерная запись кристаллических канальных волноводов в объеме оксидных стекол.....	34
<i>Колпацников В.Л., Шнип А.И.</i> Обобщенная модель CVD процесса для получения высокочистых веществ и наноструктурированных материалов.....	38
<i>Кузьменков М.И., Кузьменков Д.М., Вовк В.И.</i> Технология производства синтетического дигидрата сульфата кальция и переработка его на гипсовые вяжущие.....	54
<i>Сивко А.П., Ермаков С.Н., Суворов Е.А.</i> Увиолетовые стекла для источников ультрафиолетового излучения.....	59
<i>Болгару К.А., Верещагин В.И., Регер А.А.</i> Синтез композиционных материалов на основе сиалона методом СВС из смеси ферросиликоалюминия с маршалитом.....	66
<i>Вершинин Д.И., Пономарева Ю.А., Макаров Н.А.</i> LTCC-керамика на основе $Li_2O \cdot MgO \cdot 3TiO_2$ со спекающей добавкой эвтектического состава в системе $Li_2O-MgO-B_2O_3$	69
<i>Боровой В.Ю., Казьмина О.В.</i> Титановая боросиликатная эмаль с заданными характеристиками.....	75

<i>Trusova E.E., Klement R., Vača L., Veteška P., Janek M.</i> Synthesis and investigation of the promise luminescence materials	80
<i>Спиридонов Ю.А., Проценко В.А.</i> Декоративный ситалл на основе металлургических шлаков	83
<i>Наумов А.С., Лотарев С.В., Савинков В.И., Липатьев А.С., Клименко Н.Н., Сигаев В.Н.</i> Прозрачная термостабильная стеклокристаллическая матрица для применений в оптике и фотонике.	87
<i>Алексеев Р. О., Романов Н.А., Савинков В.И., Сигаев В.Н.</i> «Легкие» оптические стекла с высокими значениями показателя преломления, не содержащие оксида свинца	92
<i>Лисачук Г.В., Федоренко Е.Ю., Кривобок Р.В., Захаров А.В., Волощук В.В., Чефранов Е.В., Майстат М.С.</i> Исследования влияния температуры обжига на свойства цельзиан-слаусонитовой керамики	95
<i>Белова А.И., Сычева Л.И.</i> Влияние водогипсового отношения на свойства формовочных гипсовых смесей	100
<i>Скирдин К.В.</i> Применение золошлаковых отходов в качестве компонента композитных пеностеклокристаллических сорбентов	105
<i>Талипова Г.Б., Ульмасбаев А.Ш. Акбарходжаев З.А., Артыкхуждаев А.А.</i> Системный анализ водоподготовки с применением ультрафиолетового обеззараживания воды	108
<i>Алимджанова Д.И., Шамуратова Ш.М.</i> Санитарно-технический фаянс из сырьевых материалов Узбекистана.....	114
<i>Шерматов Ж.З., Пайзуллаханов М.С., Ражаматов О.Т., Шерматов Ш.З.</i> Использование горных пород Узбекистана для выпуска изделий силикатной отрасли	120
<i>Кадырова Д.С., Абдусаттаров Ш.М., Максудова Н.А.</i> Определение цветовых характеристик керамических пигментов для строительной керамики	123
<i>Шерматов Ж.З., Шерматов Ш.З.</i> Лесс Паркентского месторождения для получения изделий строительной керамики	127
<i>Мухамедбаева З.А., Курбанов Э.И., Гулямназирова Х., Арипова Б.Х.</i> Выявление гидратационной активности природного волластонита при твердении портландцемента и бетона	132
<i>Шерматов Ж.З.</i> Синтез силикатных материалов на большой солнечной печи для рационального использования топливно-энергетических ресурсов	138

<i>Босак Н.А., Чумаков А.Н., Дятлова Е.М., Сергеевич О.А., Баран Л.В., Кароза А.Г., Шевченко А.А., Малютина-Бронская В.В., Канзельский Я.А.</i> Получение функциональных пленок модифицированного феррита висмута на различных подложках и их характеристики.....	142
<i>Ковчур А.С., Гречаников А.В., Манак П.И.</i> Использование техногенных продуктов предприятий энергетического комплекса при изготовлении керамических изделий строительного назначения	148
<i>Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Давыдова О.В., Дробышевская Н.Е., Борисенко Н.В.</i> Полимерно-кристаллические композиты на основе ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия	154
<i>Бойко А.А., Давыдова О.В., Дробышевская Н.Е., Подденежный Е.Н.</i> Люминесцирующая керамика на основе наноструктурированных порошков оксида иттрия – цинка, полученных термохимическим синтезом	160
<i>Левицкий И.А., Редько Е.И.</i> Износостойкие титансодержащие глазури для керамогранита.....	166
<i>Дяденко М.В., Сидоревич А.Г.</i> Свинцовсодержащие радиозащитные стекла.....	171
<i>Колонтаева Т.В., Шабура М.А., Зубарь Т.И., Дятлова Е.М., Бука А.В.</i> Особенности формирования структуры сегнетокерамики на основе твердых растворов титанатов бария и висмута.....	177
<i>Аль-Камали М.Ф.С.Х., Алексеенко А.А., Титенков О.А.</i> Микropорошки композиционного состава на основе аэросила, предназначенные для изготовления элементов микроэлектроники	183
<i>Яцкевич О.К., Девойно О.Г., Василенко А.Г.</i> Модифицирование керамических покрытий для повышения износостойкости деталей узлов трения	186
<i>Левицкий И. А., Хоружик О.Н.</i> Особенности формирования микроструктуры клинкерного кирпича.	191
<i>Мешкова В.В., Девойно О.Г., Калиниченко А.С.</i> Фазовые превращения оксидной керамики в составе композиционных плазменных покрытий	197

<i>Давыдик М.А., Юрчик Е.В.</i> Методы испытаний на огнестойкость светопрозрачных ограждающих конструкций на основе листового стекла	201
<i>Левицкий И. А., Федарович Е. Г.</i> Металлизированные глазурные покрытия для керамогранита	207
<i>Костик Е.А., Левицкий И.А.</i> Особенности формирования декоративных глазурей кракле	212
<i>Азаров С.М., Балыдко Д.Н.</i> Формирование SiC содержащих микрофльтрационных слоев спеканием ультрадисперсных механоактивированных порошков	218
<i>Shymanskaya H.N., Podsonnaya A.D., Baihazin D.A.</i> Calcium phosphate ceramics with inorganic additives	223
<i>Левицкий И.А., Кичкайло О.В., Тригубович А.И.</i> Формирование структуры и фазового состава модифицированной литийалюмосиликатной керамики	225
<i>Кравчук А.П., Папко Л.Ф., Павлюкевич Ю.Г., Наркевич А.Л.</i> Высокопрочные стекла на основе системы MgO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂	231
<i>Баранцева С.Е., Азаренко И.М., Климош Ю.А., Хмылко Л.И.</i> Технологические основы получения пористых теплоизоляционных материалов с использованием отечественных горных пород и отходов сталеплавильного производства.....	235
<i>Павлюкевич Ю.Г., Гундилович Н.Н., Каврус И.В., Голубева М.В.</i> Кремнеземистый огнеупорный припас из кварцевого стекла	241
<i>Павлюкевич Ю.Г., Ларионов П.С., Кравчук А.П., Трусова Е.Е., Раевская И.А.</i> Исследование химической устойчивости стеклокерамических пропантов к раствору HCl и HF	247
<i>Khrypovich N.A., Belskaya N.V., Zelianukha A.V.</i> Cleaner production methods using in the aim to reduce emissions to the atmosphere in ceramics production technological process	251
<i>Павлюкевич Ю.Г., Ларионов П.С.</i> Разработка узла формования установки для вытягивания из расплава ультратонких листовых стекол	255
<i>Папко Л.Ф., Дяденко М.В., Павлюкевич Ю.Г., Трусова Е.Е.</i> Высокотемпературные стеклокристаллические герметики	258
<i>Терещенко И.М., Жих Б.П., Казакова И.Н.</i> Перспективы организации производства осажденного диоксида кремния на основе сырья Республики Беларусь	263
<i>Воловик Т.В., Губская А.Г., Гапотченко А.П.</i> Окрасочные покрытия на основе кремнеземсодержащих техногенных отходов.....	268

<i>Терещенко И.М., Войтов И.В., Жих Б.П., Артамонов А.М., Мартысюк А.П., Войтова А.В.</i> Использование отсевов дробления гранитоидных пород Республики Беларусь для производства минерального волокна.....	272
<i>Терещенко И.М., Войтов И.В., Жих Б.П., Артамонов А.М., Мартысюк А.П., Войтова А.В.</i> Изучение возможности получения штапельного волокна на основе горных пород Микашевичского месторождения	275
<i>Ещенко Л.С., Мечай А.А., Барановская Е.И., Вечерская Э.И.</i> Получение железокальцийсодержащих пигментных материалов для окрашивания строительных изделий.....	279
<i>Чигринова Ж.П., Махленкова Л.Н., Якимчук Н.В.</i> Керамические стеновые материалы: преимущества использования в строительстве	285
<i>Губская А.Г., Лебедева О.Н., Лоско А.В., Лоско В.В.</i> Санирующая теплоизоляционная штукатурка	289
<i>Лобачевский В.И., Чигринова Ж.П., Махленкова Л.Н., Якимчук Н.В.</i> Пенокерамический теплоизоляционный материал на основе тугоплавких глин Брестской области с улучшенными эксплуатационными свойствами.....	293
<i>Сенатова К.С., Олецкая Л.П., Фоменок И.И., Чернякевич Л.А.</i> Использование в производстве автоклавного ячеистого бетона модифицирующих добавок, обеспечивающих ресурсосбережение и повышение качества готовой продукции	296
<i>Анкуда М.К., Кузьменков М.И.</i> Исследование интенсифицирующей способности солевых минерализаторов	301
<i>Павлюкевич Ю.Г., Кравчук А.П., Трусова Е.Е., Шиманская А.Н.</i> Химическое модифицирование поверхности ультратонких листовых стекол	305
<i>Федоренко Е.Ю., Рыщенко М.И., Картышев С.В.</i> Принципы проектирования состава керамогранита.....	309

Научное издание

**ИННОВАЦИОННЫЕ СИЛИКАТНЫЕ И ТУГОПЛАВКИЕ
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ:
СВОЙСТВА, СТРОЕНИЕ, СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ**

МАТЕРИАЛЫ

Международной научно-технической конференции

В авторской редакции

Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко, А. Н. Петрова*

Издатель и полиграфическое исполнение:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий

№ 1/227 от 20.03.2014.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.