

14. Lyamkina N. S. *Opređenje vjazkosti oksidnyh rasplavov metodom osedajushhego sharika po rezul'tatam cifrovoj obrabotki rentgenotelevizionnyh izobrazhenij* [Determination of viscosity of oxide melts by a method of a settling ball by results of digital processing of x-ray images]. Abstract. dis. ... Ph. D, Ekaterinburg, 2008, 20 p (in Russian).
15. Pavlushkin N. M. *Himicheskaya tekhnologiya stekla i sitallov* [Chemical technology of glass and ceramics]. Moscow: Stroyizdat, 1983, 432 p (in Russian).

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$

**Ю. Е. Лебедева¹, Н. В. Попович², Л. А. Орлова²,
А. С. Чайникова¹, М. Л. Ваганова¹, А. А. Качаев¹**

**¹ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов», г. Москва, Россия**

²РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва

Ключевые слова: силикаты иттрия, карбид кремния, фазообразование, золь-гель
Key words: yttrium silicates, silicon carbide, phase formation, sol-gel method

Необходимая основа для разработки технологии производства новых материалов – изучение диаграмм состояния соответствующих систем, установление закономерностей синтеза и классификации новых неорганических соединений, исследование формирования фазового состава и микроструктур материалов, получение их физико-химических, кристаллохимических, структурных и других характеристик [1].

Все чаще подобные исследования проводят для редкоземельных элементов (РЗЭ). Соединения на их основе приобретают определенное научное и практическое значение (например, силикаты и алюминаты РЗЭ). Благодаря богатству кристаллографических форм и ряду уникальных свойств эти соединения особенно ценны для специалистов, работающих в области изучения твердого тела.

Иттрий, скандий, лантан и лантаноиды составляют группу РЗЭ, совместно встречающиеся в природе. Иттрий применяется для легирования и рафинирования сплавов, в виде Y_2O_3 – в производстве цветных люминофоров, специального оптического стекла, катализаторов, огнеупоров, тиглей для плавки металлов, железойттриевых и алюмоиттриевых гранатов, оксидных катодов. Иттриевые гранаты применяют в радиоэлектронике, как лазерные материалы [2, 3].

Кроме того, иттрий и другие оксиды РЗЭ используются для получения перспективных керамических материалов, главным образом на основе Si_3N_4 и SiC. После высокотемпературной термообработки силикаты иттрия формируются на границах зерна, что при кристаллизации улучшает механические свойства материала и температуроустойчивость, поскольку силикаты иттрия имеют высокие температуры плавления и прочностные характеристики. Силикаты иттрия имеют несколько полиморфных модификаций, способных при определенных температурах переходить друг в друга [4, 5].

Материалы, получаемые на основе иттрийалюмосиликатной системы, находят все более широкое применение в различных областях промышленности благодаря своим уникальным физико-механическим свойствам. Синтез таких соединений целесообразно проводить с применением золь-гель метода, который позволяет осуществлять получение высокотемпературных материалов при более низких по сравнению с традиционными керамическими технологиями температурах, наносить покрытия на большую поверхность подложки, синтезировать многослойные покрытия. Кроме того, этот метод, основанный на процессах гидролиза элементоорганических прекурсоров, позволяет регулировать структуру и свойства материалов путем изменения условий синтеза [1, 6–9].

Основными объектами исследования были выбраны составы в иттрийалюмосиликатной системе с содержанием Y_2O_3 в пределах от 8,6 до 30 мол. %, Al_2O_3 – от 8,6 до 30 мол. % (табл. 1).

Составы системы $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$

Состав	Y_2O_3 , мол. %	Al_2O_3 , мол. %	SiO_2 , мол. %
YAS-1	8,6	7,1	84,3
YAS-2		11,3	80,1
YAS-3		15,6	75,8
YAS-4		19,9	71,5
YAS-5	10,6	11,3	78,1
YAS-6	12,6		76,1
YAS-7	14,6		74,1
YAS-8	29,9	8,2	61,9
YAS-9		12,1	58
YAS-10		16	54,1
YAS-11		19,9	50,2
YAS-12	12	22	66
YAS-13	20	30	50
YAS-14	11,1	15,92	72,98

Материалы и методика эксперимента

Для приготовления исходных растворов в качестве исходных компонентов были использованы шестиводный нитрат иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, тетраэтоксисилан $Si(OC_2H_5)_4$ (ТЭОС), изобутилат алюминия (ИБА), дистиллированная вода, абсолютированный этиловый спирт в качестве растворителя и HNO_3 в качестве катализатора гидролиза. Для приготовления растворов использовались компоненты марок ос или осч.

В работе исследовались реологические свойства, процессы геле- и фазообразования. Максимальное внимание уделялось изучению кристаллических свойств материалов, их фазовым превращениям при термообработке и фазовому составу готового материала, поскольку термические свойства в наибольшей степени определяются именно видом кристаллических фаз, их количественным соотношением и общей степенью кристалличности.

В качестве основных методов использовались метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) с масс-спектрометрией, РФА, ИК-спектроскопия, электронная микроскопия.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

При получении материалов золь-гель методом важнейшим технологическим свойством является вязкость растворов, которая зависит не только от соотношения основных оксидов и природы используемых прекурсоров, но и количества воды, добавляемой для гидролиза элементоорганических соединений. Мольное соотношение вода/алкоголяты (R) в растворах составляло 10, 40 и 60. Полученные зависимости вязкости исходных растворов, измеренной непосредственно после их приготовления, от соотношения $Y_2O_3/(Al_2O_3 + SiO_2)$ и значения R представлены на рис. 1.

Видно, что вязкость растворов с увеличением соотношения $Y_2O_3/(SiO_2 + Al_2O_3)$ возрастает. Это может быть обусловлено тем, что в растворах с содержанием большего количества Y_2O_3 уменьшается содержание элементоорганических соединений (ТЭОС, ИБА), участвующих в процессе гидролиза. Соответственно уменьшается количество спирта, образующегося в ходе этой реакции, следовательно, растворы становятся менее разбавленными, их вязкость возрастает. Наоборот, увеличение мольного соотношения вода/алкоголяты (R) и, соответственно, степени разбавления растворов вызывает снижение вязкости.

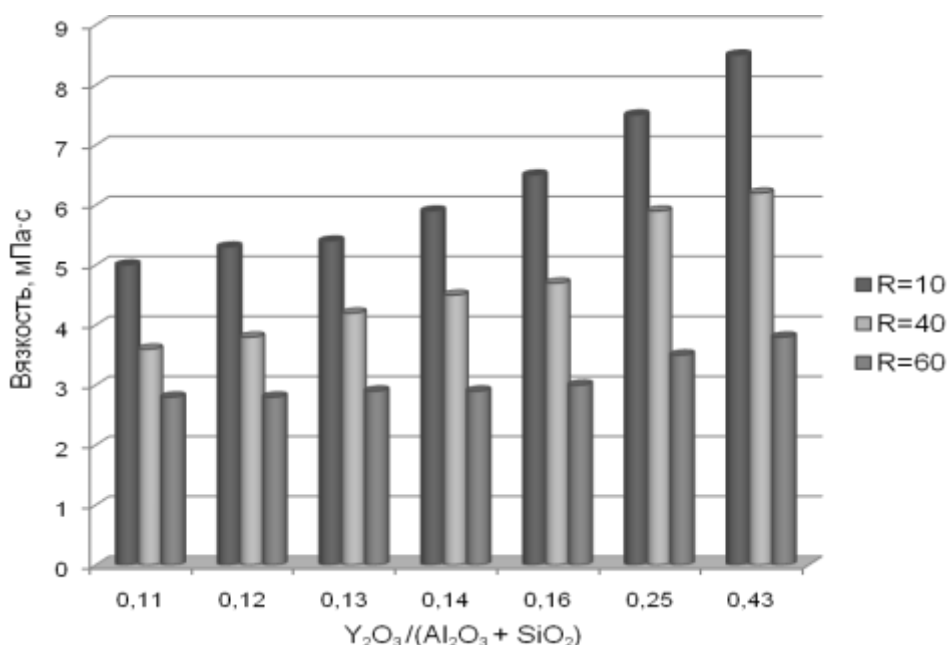


Рис. 1. Зависимость вязкости исходных растворов от соотношения $Y_2O_3/(Al_2O_3 + SiO_2)$ и значения R : 10, 40 и 60

Изменение соотношения основных компонентов существенно влияет и на кинетику процессов гидролиза, поликонденсации и гелеобразования в целом (рис. 2). Результаты исследований показали, что наибольшее влияние на процессы структурообразования оказывает содержание ИБА в растворах.

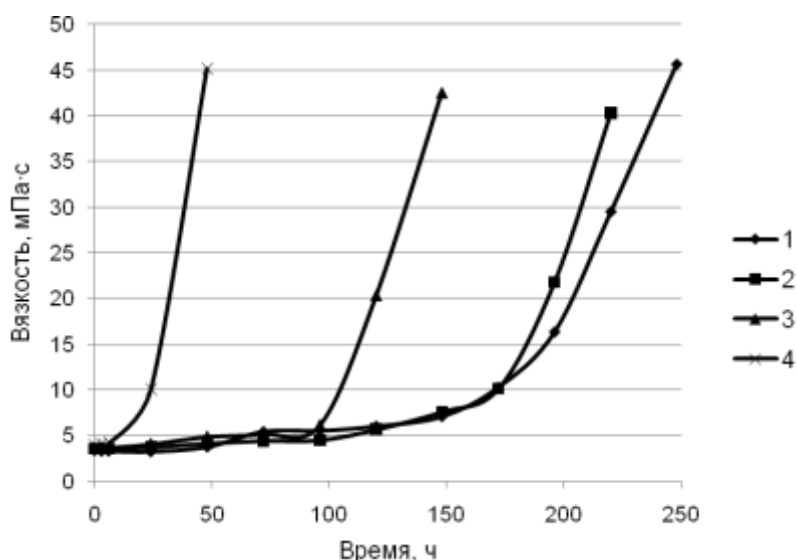


Рис. 2. Зависимость реологических свойств гелеобразующих растворов от времени при разных соотношениях Al_2O_3/SiO_2 ($R=40$): 1 – 0,08; 2 – 0,14; 3 – 0,21; 4 – 0,28

Как видно из данных рис. 2, на всех кривых изменения вязкости от времени наблюдаются два участка. Первый, практически параллельный оси абсцисс, соответствует протеканию реакций гидролиза алколюлятов кремния и алюминия и конденсации образующихся мономеров в димеры. Дальнейшее более интенсивное возрастание вязкости обусловлено протеканием процессов поликонденсации с образованием связей Si–O–Si и Si–O–Al.

Увеличение содержания ИБА в составе растворов приводит к заметному возрастанию скорости поликонденсации, при этом реакции гидролиза и поликонденсации проходят практически одновременно (рис. 2, кривая 4), вследствие чего время гелеобразования варьируется в пределах от 32 до 280 ч.

Таким образом, начальная вязкость растворов, изменение вязкости в процессе гелеобразования и общее время гелеобразования коррелируют с составом композиций, а именно с соотношением $Y_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3)$ и Al_2O_3/SiO_2 соответственно, а также со степенью разбавления (R).

Сушку гелей проводили при температуре 70 °С для удаления остаточной жидкости (смесь воды и спирта) из пор геля. Для выбора режима термообработки гелей составов иттрийалюмосиликатной системы проведен ДСК анализ совместно с масс-спектрометрией, результаты которого представлены на рис. 3.

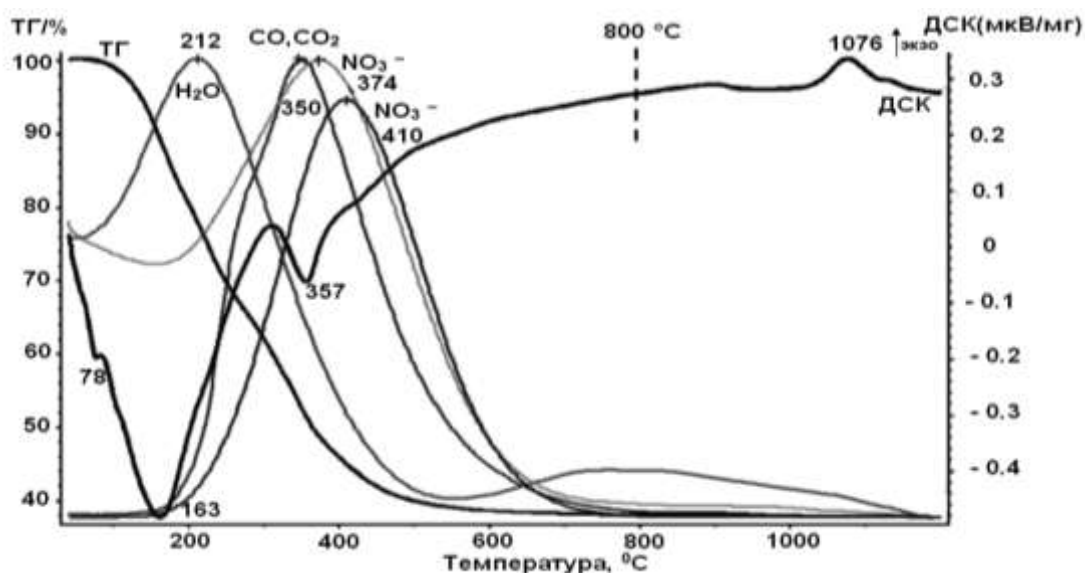


Рис. 3. Результаты ДСК анализа и масс-спектрометрии высушенного геля

Согласно данным ДСК и масс-спектрометрии в интервале температур 70–450 °С протекают процессы удаления спирта и химически связанной воды. В интервале температур 150–750 °С происходит разложение кристаллогидрата нитрата иттрия, не связанного в структуре геля. Появление этих эффектов, может быть, обусловлено тем, что молекулы солей иттрия не участвуют в процессе гелеобразования и располагаются в пустотах структуры геля за счет сил адсорбции. Происходящие физико-химические превращения сопровождаются значительными потерями массы, которые стабилизируются лишь в области температур 650–800 °С.

Результаты исследования показали, что величина и температура эндоэффектов, обусловленных разложением солей иттрия, хорошо коррелируют с концентрацией Y_2O_3 в составе композиций (рис. 4).

Как видно из представленных данных, с увеличением содержания Y_2O_3 температура эндоэффекта, соответствующего разложению нитрата иттрия, линейно возрастает. Этот факт может быть обусловлен частичным гидролизом солей иттрия с образованием основных солей, разложение которых фиксируется на ДСК-термограммах в виде эндоэффектов при температурах 150–400 °С. По мере увеличения концентрации Y_2O_3 в составах часть молекул нитрата иттрия не участвует в реакциях гидролиза и удерживается в пустотах геля за счет сил адсорбции. Поэтому чем выше концентрация Y_2O_3 , тем выше температура эндоэффекта и тем она ближе к температуре разложения исходного нитрата иттрия (590 °С). В трехкомпонентной системе при поликонденсации идет образование сложных сольватных комплексов из-за высокого координационного числа Y и Al , поэтому их ионы встраиваются в структуру при более низких температурах, чем в двухкомпонентной системе $Y_2O_3-SiO_2$.

Аморфная структура кальцинированного порошка представлена агломератами, состоящими из наноразмерных частиц (рис. 5).

Для изучения температурных интервалов протекания фазовых превращений был также проведен ДСК анализ. Поскольку процесс термообработки высушенных гелей сопровождается большими массовыми потерями, то для исследования фазообразования были взяты уже кальцинированные порошки. Идентификацию образующихся кристаллических фаз проводили с использованием РФА и петрографического методов исследований.

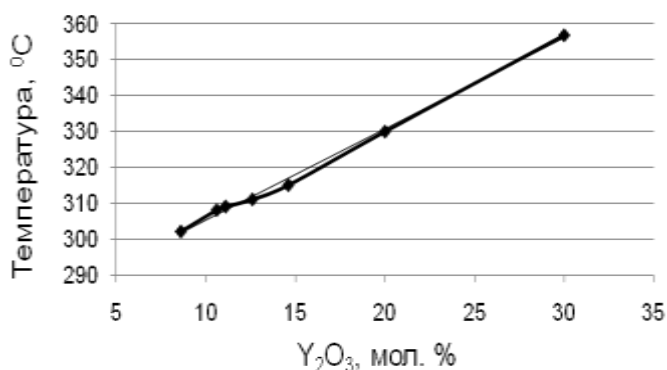


Рис. 4. Зависимость температуры эндозффекта, соответствующего разложению нитрата иттрия, от содержания Y₂O₃ в составах

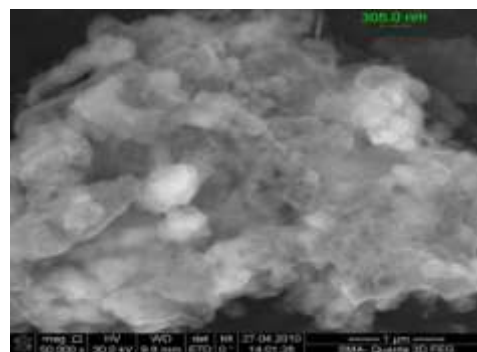


Рис. 5. Микроструктура кальцинированного геля

Следует отметить сложный характер фазообразования в составах иттрийалюмосиликатной системы. По характеру кристаллизации и фазовых превращений все исследованные составы можно разделить на 3 группы:

- с высоким содержанием SiO₂ (> 75 мол. %);
- с невысоким содержанием Y₂O₃ (10–15 мол. %) и содержанием SiO₂ от 60 до 75 мол. %;
- с высоким содержанием Y₂O₃ (20–30 мол. %).

Состав YAS-4 отличается от YAS-2 и YAS-5 более высоким содержанием Al₂O₃ (19,9 мол. %), поэтому для него при температуре 1175 °C помимо оксиортосиликата иттрия Y₂SiO₅ характерно образование муллита Al₆Si₂O₁₃. При температуре 1352 °C также происходит переход α-Y₂Si₂O₇ в высокотемпературную модификацию δ-Y₂Si₂O₇, температура 1389 °C соответствует эвтектике, а при 1410 °C происходит растворение кристаллических фаз в жидкой фазе.

Вторая группа составов с невысоким содержанием Y₂O₃ представлена дериватографической кривой состава YAS-14 (рис. 6). Для составов данной группы характерно наличие экзоэффекта при температуре 1015–1020 °C, связанного с образованием β-модификации дисиликата иттрия (β-Y₂Si₂O₇). При температуре 1156 °C образуется муллит. При температуре 1260 °C кристаллизация высокотемпературной модификации оксиортосиликата иттрия X₂-Y₂SiO₅ сопровождается значительным поглощением тепла. Согласно литературным данным [27–29], при традиционном способе получения материалов в иттрийалюмосиликатной системе β-Y₂Si₂O₇ сначала переходит в γ-Y₂Si₂O₇ при температуре 1445 °C, а затем уже в δ-Y₂Si₂O₇ при температуре 1535 °C. Следовательно, золь-гель метод позволяет снизить температуру фазовых переходов дисиликата иттрия, минуя образование промежуточных фаз. При температуре 1357 °C β-Y₂Si₂O₇ полностью переходит в δ-Y₂Si₂O₇, что подтверждается наличием эндотермического эффекта на дериватограмме при указанной температуре, а при 1387 °C происходит образование эвтектики. При температуре 1408 °C остаточная стеклофаза размягчается и происходит плавление в ней кристаллических фаз.

Для составов третьей группы с высоким содержанием Y₂O₃ дериватографические кривые приведены на рис. 7. Характер кристаллизации данных составов значительно отличается от характера кристаллизации предыдущих. Интенсивное образование твердого раствора оксиортосиликата и дисиликата иттрия в составе YAS-10 (содержание Y₂O₃ – 30 мол. %) идет уже при температуре 1056 °C, что подтверждается экзотермическим эффектом на кривой ДСК.

Для состава YAS-13 с меньшим содержанием Y₂O₃ (20 мол. %) пик при температуре 1085 °C сдвигается в сторону более высоких температур. При температуре 1260 °C в обоих составах начинает образовываться твердый раствор дисиликата иттрия Y₂Si₂O₇, а при температуре 1331 °C (для YAS-10) и 1356 °C (для YAS-13) образуется фаза иттрийалюминиевого граната. Температура 1418 °C является температурой инвариантной точки, при которой твердые растворы силикатов иттрия полностью переходят в кристаллические фазы высокотемпературных модификаций: X₂Y₂SiO₅ и δ-Y₂Si₂O₇, образуется стеклофаза. Данные составы попадают на диаграмме состояния вблизи инвариантной точки и в области кристаллизации

силикатов иттрия и иттрийалюминиевого граната. По данным И. А. Бондарь и Ф. Я. Галахова, в инвариантной точке при температуре 1565 °С протекает реакция:

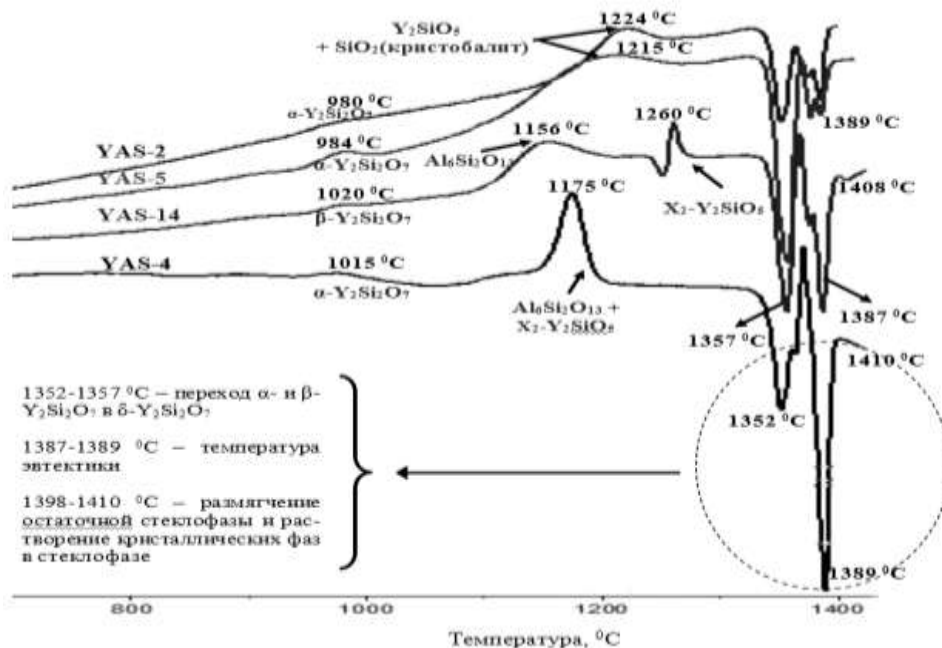
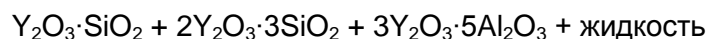


Рис. 6. Результаты ДСК анализа кальцинированных гелей

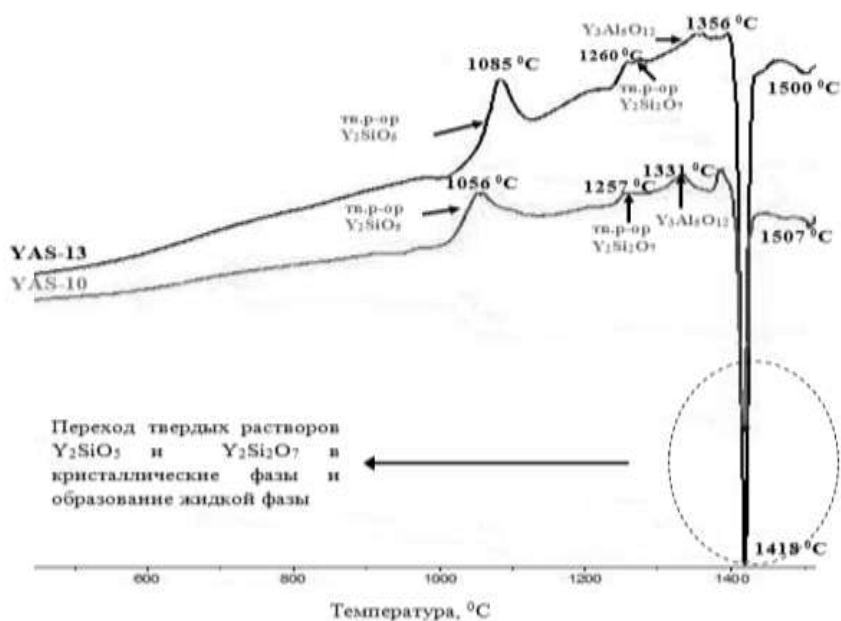


Рис. 7. Результаты ДСК анализа кальцинированных гелей для составов с содержанием Y_2O_3 20 мол. % (YAS-13) и 30 мол. % (YAS-10)

В данной работе для составов, лежащих вблизи инвариантной точки, при температуре 1418 °С наблюдается сильный эндотермический эффект, связанный с завершением процессов кристаллизации и образованием стеклофазы. При температуре 1500 и 1507 °С происходит растворение всех кристаллических фаз в образовавшейся стеклофазе.

Эволюционный характер изменения структуры в процессе перехода раствор – гель – кристаллическая фаза изучали также с применением метода ИК-спектроскопии. Для исходного раствора характерно наличие широкой площадки в области $2700\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, что обу-

словлено антисимметричными и симметричными валентными колебаниями связи OH^- (рис. 8). В эту область также попадают пики при $2850\text{--}2950\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют колебаниям связи $\equiv\text{C}\text{--}\text{H}$.

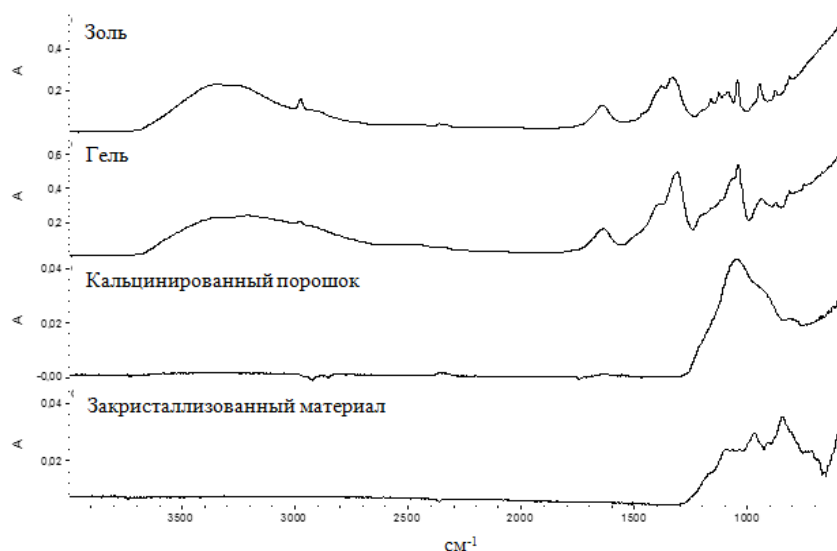


Рис. 8. Результаты ИК-спектроскопии

На деформационные колебания воды указывает хорошо выраженный пик при 1650 см^{-1} . Присутствие этокси-групп, бутокси-групп и нитратных групп подтверждается наличием полос поглощения при $1250\text{--}1500$ и 820 см^{-1} соответственно. Причем для этокси- и бутокси-групп характерна интенсивная полоса поглощения.

Полоса поглощения при 1120 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи $\equiv\text{Si}\text{--}\text{OH}$, а пик при 780 см^{-1} указывает на вибрационные колебания связи OH^- (вращательные движения молекул воды в кристаллической решетке).

ИК-спектр геля практически не меняется, присутствуют все те же самые полосы поглощения. Полоса поглощения, соответствующая антисимметричными и симметричными валентными колебаниями связи OH^- стала менее интенсивной, пики характерные для колебаний связи $\equiv\text{C}\text{--}\text{H}$ значительно уменьшились. Значительно увеличилась интенсивность пика этокси- и бутокси-групп.

Полоса поглощения при $1060\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ характерна для валентных колебаний связей $\equiv\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Si}\equiv$ [30]. На колебания немоستيковых связей $\text{Si}\text{--}\text{O}$ – указывает полоса поглощения при $910\text{--}990\text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения при 780 см^{-1} характерна для колебаний $[\text{AlO}_4]^-$.

Кальцинация существенно изменяет вид спектра. Спектр имеет всего две полосы поглощения: более широкую при 1000 см^{-1} , соответствующую валентным колебаниям связи $\equiv\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Y}$, и гораздо менее интенсивную при 780 см^{-1} , соответствующую колебаниям $[\text{AlO}_4]^-$.

После высокотемпературной термообработки наблюдается суперпозиция большого количества полос поглощения, хорошо разрешенных и относящихся к силикатам иттрия $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Y_2SiO_5 и муллиту $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$.

Таким образом, результаты исследования методом ИК-спектроскопии показали последовательность структурных изменений и образования связей при переходе раствор \rightarrow гель \rightarrow кальцинированный порошок \rightarrow закристаллизованный порошок.

Выводы

Золь-гель методом синтезированы и исследованы серии составов иттрийалюмосиликатной системы. Проведено комплексное изучение процессов геле- и фазообразования составов иттрийалюмосиликатной системы, в ходе которого установлен эволюционный характер изменения структуры в процессе фазовых превращений раствор – гель – кальцинированный гель – кристаллическая фаза. Методом ИК-спектроскопии показано, что химические связи, характерные для конечного материала, в значительной мере сформированы уже в исходных гелях. По результатам РФА, ДСК и петрографического анализа, определены тем-

пературный интервал и последовательность образования основных кристаллических фаз в составах иттрийалюмосиликатной системы. Отмечен сложный характер фазообразования с получением нескольких кристаллических фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Функционально градиентный композиционный материал $\text{SiC}/(\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3)$, полученный с применением золь-гель метода / Е. П. Симоненко, Н. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов [и др.] // Композиты и наноструктуры. – 2011. – № 4. – С. 52–64.
2. Каблов Е. Н., Оспенникова О. Г., Вершков А. В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и высоких технологий будущего // Труды ВИАМ. – 2013. – № 2. – Ст. 01.
3. Courcot E., Rebillat F., Teyssandier F. [at al.]. Thermochemical stability of the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – Vol. 30. – P. 905–910.
4. Ya-Qin Wang, Jian-Feng Huang, Li-Yun Cao. 1 and Xie-Rong Zeng Direct Preparation of Y_2SiO_5 Nanocrystallites by a Microwave Hydrothermal Process // ISRN Nanotechnology. – 2011. – Vol. 1. – P. 1–5.
5. Harrysson R., Vomacka P. Glass formation in the system $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ under conditions of laser melting // J. of the European Ceramic Society. – 1994. – № 14. – P. 377–382.
6. Zarzyki J. Past and Present of Sol-Gel Science and Technology // J. of Sol-Gel Science and Technology. – 1997. – № 8. – P. 17–22.
7. Mackenzie J. D. Sol-Gel Research-Achievements Since 1981 and Prospects for the Future // J. of Sol-Gel Science and Technology. – 2003. – № 26. – P. 23–27.
8. Разработка и исследование термостабильных покрытий, полученных золь-гель методом в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, для SiC-содержащих материалов / Ю. Е. Лебедева, Д. В. Гращенко, Н. В. Попович [и др.] // Труды ВИАМ. – 2013. – № 12. – С. 03.
9. Применение метода электронного парамагнитного резонанса для изучения структурных изменений в процессе гелеобразования при получении керамики и стеклокерамики золь-гель методом / Н. Е. Уварова, Л. А. Орлова, Ю. Е. Лебедева [и др.] // Авиационные материалы и технологии. – 2011. – № 3. – С. 26–30.
10. Kolitsch U., Seifert H. J., Ludwig T., et al. Phase equilibria and crystal chemistry in the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // J. of Materials Research. – 1999. – Vol. 14. – № 2. – P. 447–455.

REFERENCES

1. Simonenko E. P., Simonenko N. P., Sevast'yanov V. G., et al. Funktsional'no gradientnyy kompozitsionnyy material $\text{SiC}/(\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3)$, poluchenny s primeneniem zol'-gel' metoda [Functionally gradient composite material $\text{SiC}/(\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3)$ obtained using the Sol-gel method]. *Kompozity i Nanostruktury*, 2011, no. 4, pp. 52–64 (in Russian).
2. Kablov E. N., Ospennikova O. G., Vershkov A. V. Redkie metally i redkozemel'nye yelemnty – materialy sovremennykh i vysokikh tehnologiy budushhego [Rare metals and rare earth elements – materials of modern and high technologies of the future]. *Trudy VIAM*, 2013, no. 2, p. 01 (in Russian).
3. Courcot E., Rebillat F., Teyssandier F., et al. Thermochemical stability of the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, vol. 30, pp. 905–910.
4. Ya-Qin Wang, Jian-Feng Huang, Li-Yun Cao. 1 and Xie-Rong Zeng Direct Preparation of Y_2SiO_5 Nanocrystallites by a Microwave Hydrothermal Process. *ISRN Nanotechnology*, 2011, vol. 1, pp. 1–5.
5. Harrysson R., Vomacka P. Glass formation in the system $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ under conditions of laser melting. *J. of the European Ceramic Society*, 1994, no. 14, pp. 377–382.
6. Zarzyki J. Past and Present of Sol-Gel Science and Technology. *J. of Sol-Gel Science and Technology*, 1997, no. 8, pp. 17–22.
7. Mackenzie J. D. Sol-Gel Research-Achievements Since 1981 and Prospects for the Future. *J. of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, no. 26, pp. 23–27.
8. Lebedeva Yu. E., Grashchenkov D. V., Popovich N. V., et al. Razrabotka i issledovanie termostabil'nykh pokrytiy, poluchennykh zol'-gel' metodom v sisteme $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, dlya SiC-soderzhashhikh materialov [Development and research of thermostable coatings obtained by the sol-gel method in the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system, for of SiC-containing materials]. *Trudy VIAM*, 2013, no. 12, p. 03 (in Russian).
9. Uvarova N. E., Orlova L. A., Lebedeva Yu. E., et al. Primenenie metoda yelektronnogo paramagnitnogo rezonansa dlya izucheniya strukturnykh izmeneniy v protsesse geleobrazovaniya pri poluchenii keramiki i steklokeramiki zol'-gel' metodom [Electron paramagnetic resonance for studying the structural changes

during the gel formation process when producing ceramics and glass ceramic by sol-gel method]. *Aviastionnye materialy i tekhnologii*, 2011, no. 3, pp. 26–30 (in Russian).

10. Kolitsch U., Seifert H. J., Ludwig T., et al. Phase equilibria and crystal chemistry in the $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ system. *J. of Materials Research*, 1999, vol. 14, no. 2, pp. 447–455.

ВЛИЯНИЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ СИНТЕЗА ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО СИЛИКАТНОГО МАТЕРИАЛА

***В. А. Смолий, Е. А. Яценко, Б. М. Гольцман, А. С. Косарев,
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
им. М. И. Платова, Ростовской обл., г. Новочеркасск***

Ключевые слова: золошлаковые отходы, теплоизоляционный материал, режим синтеза

Key words: ash-slag waste, thermal insulating material, synthesis mode

В настоящее время особо актуальными и перспективными технологиями являются безотходные, которые обеспечивают не только экономию материально-технических ресурсов, но также решают задачу охраны природы. При этом применение вторичных материалов (отходов) является одним из вариантов реализации таких технологий. Одним из наиболее крупнотоннажных видов отходов в России являются отходы от сжигания угля на тепловых электростанциях (золошлаковые отходы ТЭС). Научно-исследовательские работы установили возможность применения золошлаков практически для всех видов строительных материалов: в виде вяжущих, заполнителей, бетонов плотной и ячеистой структур, обжиговых и безобжиговых стеновых материалов, бетонов и железобетонных конструкций. Таким образом, отходы ТЭС являются перспективным и дешевым сырьевым материалом для производства строительных материалов [1–8].

Вместе с тем, существует значительный разрыв между теоретическими исследованиями и их практической реализацией. В среднем, объем использования данных отходов в России составляет 10–15% от объема их образования (2,3 млн. т при образовании 22 млн. т), в то время как развитые страны мира используют отходы ТЭС в объеме 50–90%, при этом в строительстве – от 35 до 70%.

Ранее [4–8] было установлено, что золошлаковые отходы ТЭС обеспечивают возможность их использования при синтезе строительных материалов, и, в частности, теплоизоляционных материалов по пеностекольной технологии. Это объясняется их рентгеноаморфной структурой и химическим составом, сходным с составом стекла (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Химический состав золошлаковых отходов

Материал	Содержание оксидов, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	п.п.п.
Зола	44,35	21,44	14,10	2,60	1,13	1,25	0,68	3,88	1,00	9,42
Шлак	57,50	22,97	10,84	1,88	1,16	0,03	0,84	3,42	0,90	–

Для исследования влияния золошлаковых отходов на режим синтеза получаемых теплоизоляционных пеностекольных материалов был разработан ряд составов с содержанием золошлакового отхода от 10 до 80 мас. %, стеклобоя от 80 до 10 мас. %, порообразователем выступала глицериновая смесь в количестве 10 мас. %. Для исследований применялся золошлаковый отход Новочеркасской ГРЭС. Синтез образцов осуществлялся порошковым способом при температурах вспенивания 800–900 °С с выдержкой 30 мин.