

Александра Стефанова Камушева

**Синтез и структура на стъклокерамики, получени при
имобилизиране на големи количества металургични отпадъци**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

НА ДИСЕРТАЦИОНЕН ТРУД
ЗА ПРИСЪЖДАНЕ НА ОБРАЗОВАТЕЛНАТА И НАУЧНА СТЕПЕН
„ДОКТОР“

Професионално направление 4.2. Химически науки

Докторска програма: Физикохимия

Научни ръководители: проф. д-р Александър Караманов
доц. д-р Богдан Рангелов

Научно жури: доц. д-р Ружа Харизанова, ХТМУ – рецензент
доц. д-р Рени Йорданова, ИОНХ, БАН – рецензент
проф. д-р Стоян Гуцов, СУ-ФХФ
проф. д-р Александър Караманов, ИФХ-БАН
доц. д-р Драгомир Тачев, ИФХ-БАН

Дисертационният труд съдържа 126 страници, 72 фигури (вкл. схеми), 27 математични формули, 2 приложения, 20 таблици, оформени в пет глави (вкл. Изводи и Приноси). Цитираната литература включва 185 заглавия, от които 3 на кирилица и 182 на латиница. Номерата на главите, фигурите, таблиците и уравненията в автореферата съвпадат с тези в дисертационния труд.

Наукометрични показатели:

В дисертационния труд са включени 8 труда, от които 5 са с SJR и 3 от тях са в категория Q1.

Дисертационният труд е обсъден и насрочен за защита от Колоквиума по Фазообразуване и кристален растеж при ИФХ-БАН, състоял се на 10.07.2018 г.

Защитата ще се състои на 16.10.2018 г. (вторник) от 16 часа в аудиторията на Института по Физикохимия, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 11, II етаж, на открито заседание на Научното жури.

Материалите са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Института по Физикохимия, стая 402, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 11, както и на интернет страницата на ИФХ-БАН: www.ipc.bas.bg

ВЪВЕДЕНИЕ

Съгласно **Директива 2008/98/ЕС*** на Европейския парламент и на Съвета на Европейския съюз от 19 ноември 2008 година „отпадък“ е „всяко вещество или предмет, от който притежателят се освобождава или възнамерява да се освободи, или е длъжен да се освободи“. Важна дейност, свързана с преработката на отпадъчните материали е тяхното управление. „**Управление на отпадъци**“ означава „... събирането, превозването, оползотворяването и обезвреждането на отпадъци“.

През последните години при преработка на радиоактивни отпадъци се утвърждава иновативния термичен метод – **витрификация** [Maczulak, 2009]. Впоследствие този метод започва да се прилага и за опасни неорганични отпадъци. **Витрификацията** протича при висока температура и се използва за обезвреждане на токсични отпадъци, получени основно от металургични производства. Опасните неорганични отпадъци се превръщат в инертни, като химичните елементи се свързват в получената аморфна структура на крайния продукт. Витрификацията е относително скъпа процедура и е икономически целесъобразна само, ако получените продукти са пазарно приложими. Типичен пример е синтезата на стъклокерамика, която е предмет на настоящата дисертация.

Предмет на изследване в настоящата дисертация са проблемни, богати на желязо металургични отпадъци – шлага от електродъгови пещи от производство на стомана и шлага от производството на фероникел. Те се използват за синтез на стъкла и след подходяща термична обработка се получават образци, които частично кристализират и се превръщат в стъклокристални материали (стъклокерамики). По този начин чрез витрификация може да се имобилизират тежки метали и се елиминира токсичното им действие.

Основната цел на изследването е да се намери връзката между химичен състав, структура, морфология и свойства на получените две стъклокерамики. Очаква се, че различните: изходни състави, процеси на зародишообразуване и кристален растеж ще доведат до различна кристалност и морфология на новите материали, а оттам и до разлики в свойствата им.

ЦЕЛ, ЗАДАЧИ И МЕТОДИ

Дисертационния труд има за цел синтезирането и изучаването на два стъклокристални материала, резултат от термообработка на две стъкла, получени от богати на желязо металургични отпадъци.

За реализиране на тази цел са дефинирани следните задачи:

1. Синтезиране на изходни стъкла с подходящ химичен състав за получаване на стъклокристални материали.
2. Изследване на процеса на зародишообразуване – определяне на оптималната температура и оптималното време за зародишообразуване.
3. Определяне на основните кинетични параметри с помощта на неизотермичен диференциален термичен анализ.
4. Пикнометрично измерване на плътността на изходните стъкла и крайните стъклокерамики и определяне на температурата на стъпалото за кристален растеж. Определяне на кристализационно предизвиканата поръзност.
5. Изследване на фазовия състав и структурата на получените стъклокристални материали.
6. Определяне на механичните, термичните и химичните свойства на стъклокристалните материали (в сътрудничество).

За изпълнение на задачите са използвани следните методи:

- Диференциален термичен анализ (ДТА);
- Рентгенофазов анализ;
- Пикнометрични измервания;

- Трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ);
- Сканираща електронна микроскопия (СЕМ);
- Методи за определяне на механичните свойства на новите материали;
- Методи за определяне на степента на токсичност на изходните стъкла и новополучените стъклокристални материали.

ГЛАВА 1 СЪГЛОКРИСТАЛНИ МАТЕРИАЛИ

1.1. Исторически преглед

Съглокристалните материали са открити „случайно“ през 1950 година от *S.D.Stookey*, докато е извършвал изследвания в областта на фотохромните стъкла. Като млад изследовател в *Corning Glass Works*, той изучавал литиево-силициевите състави, които имат много добра химическа устойчивост, за приложение в домакинството. Преди да изложи стъклото на ултравиолетова светлина *S.D.Stookey* трябвало да го нагрее до температура 450 °С и да получи диспергирани в него сребърни частици. След направена експериментална грешка – пещта е нагрята до 850 °С, *Stookey* получил бял материал без промяна на формата. Пробата произвела звук при удар със земята по-скоро като от метал, отколкото като от стъкло и показала необичайна здравина. По този начин той започнал работа върху първата стъглокерамика – *Fotoceram* [Höland and Beall, 2002].

1.2. Видове стъглокристални материали

В зависимост от вида на отделената основна кристална фаза стъглокристалните материали се групират по следния начин:

Съглокерамики за технически цели – тези стъглокерамики намират приложение в бита и се получават от традиционните суровини за производство на повечето видове стъкла. На цвят са бели и са групирани според основните оксидни компоненти: Li_2O , MgO , B_2O_3 , BaO и използваните оксиди като зародишообразуватели (TiO_2 и P_2O_5).

Съглокерамики за архитектурата и индустрията чрез използване на петрургичния метод – използват се природни материали като скали, минерали и смес от двете. Могат да бъдат получени чрез методите на синтеркристализация и кристализация.

Съглокерамики, получени от отпадъци – извършват се изследвания за получаване на стъглокерамика от отпадъчни продукти в резултат от изгаряне – шлага от доменни пещи, пепели от електроцентрали и др. Голяма част от тези материали се синтезират в Източна Европа и Великобритания, където се използва предимно шлага от доменни пещи [Rincon and Romero, 1996].

1.3. Свойства на стъглокристалните материали

Предимство на стъглокерамиките е, че показват голямо разнообразие в микроструктурата. Кристалните фази притежават специфична морфология, свързана с конкретна структура, резултат от процеса на кристален растеж. Различната структура е свързана с осъществения контрол върху етапите на зародишообразуване и кристален растеж и с избора на подходящ химичен състав на изходното стъкло. Разнообразието в свойствата на стъглокристалните материали се основава на разнообразието в химичния състав на началното стъкло и на различната микроструктура [Höland and Beall, 2002].

1.4. Получаване на хомогенна шихта

Получаването на стъкло се предшества от смесване на изходни суровини – отпадъчни материали; добавки (стъклени трошки или пясък); различни метали, както и оксиди като титаниев диоксид (TiO_2), дифосфорен пентаоксид (P_2O_5), циркониев диоксид (ZrO_2), дихромов триоксид (Cr_2O_3), дижелезен триоксид (Fe_2O_3) и флуориди, които играят ролята на зародишообразуватели [Sigaev *et al.*, 1997, Rawlings *et al.*, 2006]. Подбраните изходни суровини се смесват в определено

съотношение и се образува т. нар. *шихта*. Шихтата се стапя, до получаване на хомогенна стопилка, от която се получава стъкло чрез различни методи на формуване, пресоване, валцуване, центробежно леене и др. [Strnad, 1986; Pannhorst, 1997; Rawlings, 1997; Moiescu, 1999]. Следва темперирание на стъклото при определена температура с цел намаляване на вътрешните напрежения в него. Използват се обемни стъкла, като различията в химичния състав обуславя получаването на стъклокерамики със специфични свойства [Höland and Beall, 2002].

Стъклото е хомогенен материал, в който не е имало възможност да протекат кристализационни процеси. Традиционно то се разглежда като преохладена, „кинетично“ замразена течност, чието рентгенографско изследване показва аморфна структура. Основната термична характеристика на всяко стъкло е т.нар. „*температура на застъкляване*“ – T_g .

Tammann [Tammann, 1933] разглежда стъклата като преохладени втвърдени стопилки, но това определение не конкретизира термодинамичното състояние на стъклото. Първите експериментални резултати, изследващи температурната зависимост на скоростта на зародишообразуване при получаване на стъклообразуващи стопилки, потвърждават качествено теоретичните очаквания. Едни от първите му изследвания показват температурната зависимост на скоростта на образуване на активни центрове на пиперин и глицерол. Същевременно той формулира основните понятия, свързани с процеса на витрификация и условията, при които охлаждането на стопилката води до получаване на стъкло или до образуване на кристална фаза. Той разделя процеса на кристализация на два последователни етапа: *зародишообразуване* (характеризиращ се със скорост на образуване на активните центрове на кристалната фаза в обема на стопилката, J) и последващ етап на *кристален растеж*, характеризиращ се с линейна скорост на растеж, v . Температурната зависимост на двата етапа е описана от *Tammann*, а впоследствие е използвана и от *Stookey* [Stookey, 1959] в практиката.

1.5. Методи за получаване на стъклокристални материали

Началното стъкло се синтезира на базата на конкретен химичен състав и се подлага на контролирана кристализация, в резултат на което се получава нов стъклокристален продукт. Контролираната кристализация на стъклото е основна предпоставка за образуване на стъклокерамики и без нея не може да се получат материали със специфични свойства. Новият материал заема междинно място между неорганичните стъкла и керамиките, като неговата микроструктура зависи от изходния химичен състав на началното стъкло, от получената кристална фаза и от режима на термична обработка. Тези фактори определят механичните, оптичните и общите физични и химични свойства като твърдост, плътност, коефициент на термично разширение, киселинна устойчивост.

Химичният състав на изходните суровини, различните видове добавки към тях (пясък, стъклени трошки и др.) и наличието или отсъствието на зародишообразуватели (ZrO_2 , TiO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3) определят получаването на начално стъкло, което се подлага на т.нар. *вторична термична обработка* (нагряване на стъклото над температурата на застъкляване). Синтезираните продукти могат да имат различна степен на кристалност (една или няколко кристални фази) и остатъчно стъкло (аморфна фаза). По време на кристализацията се наблюдава и промяна в състава на остатъчното стъкло [Strnad, 1986; Höland and Beall, 2002; Rawlings *et al.*, 2006].

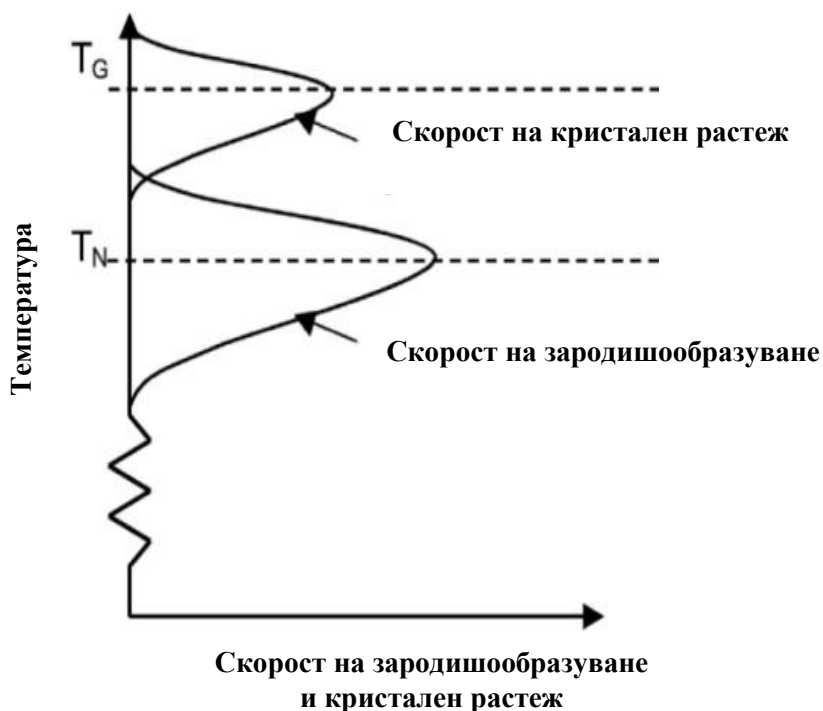
Основните етапи при синтезата на стъклокерамиките са: *етап на зародишообразуване* (т.е. етап на образуване на активни центрове) и *етап на кристален растеж* (осъществяващ се върху предварително образуваните активни центрове).

Стъклокристалните материали могат да бъдат получени по няколко начина:

1. Термична обработка на стъкло: двустъпален (конвенционален) и едностъпален метод.
2. Контролирано охлаждане и кристализация (*петрургичен метод*).
3. Синтероване и кристализация на стъклен прах (*синтеркристализация*).

1.5.1. Двустъпален (конвенционален) метод. Зародишообразуване в обема

Основен метод за получаване на стъклокристални материали е *двустъпалният (т.нар. конвенционален) метод*. По време на първото стъпало на термообработка се образуват активни центрове (зародиши), а по време на второто – малки кристали, които израстват върху предварително образуваните активни центрове. При равномерно протичане на процеса във вътрешността на стъклото се наблюдава малко или никакво отклонение от първоначалната форма на началното стъкло.



Фигура 3. Двустъпален (конвенционален) метод за получаване на стъклокристални материали; T_G – температура на кристален растеж; T_N – температура на зародишообразуване [адаптирано от Vossaccini and Rawlings, 2002]

- Приема се, че първият етап на конвенционалния метод се осъществява при ниска температура (около $T_g - 20 \div T_g + 50$, фиг. 3), което осигурява висока скорост на образуване на активните центрове. В обема на началното стъкло се образуват зародиши с голяма плътност, а получената микроструктура е изградена от голям брой малки кристали.

- Вторият етап протича при по-висока температура от тази на зародишо-образуване – процес на кристален растеж [Vossaccini and Rawlings, 2002].

1.5.2. Етап на зародишообразуване – хомогенно и хетерогенно зародишообразуване

Хомогенно зародишообразуване

Когато образуването на т. нар. активни центрове (зародиши, които при надхвърлянето на определен размер служат за места на растеж на новата кристална фаза) започва произволно в целия обем на разглежданата система, т.е. без да има предпочитания към определени места или зони, това представлява хомогенно зародишообразуване. Необходимо условие за осъществяването му е хомогенност на средата – да бъде химически, структурно и „енергетично“ хомогенна без наличие на дефекти. Трябва да се има предвид, че в действителност всички реални среди (дори и такива, които се водят хомогенни) съдържат дефекти от едно или друго естество. На практика (чисто) хомогенно зародишообразуване е много трудно да бъде осъществено. За разлика от практиката, в теоретичните разглеждания, които са резултат от процес в една идеализирана система, хомогенното зародишообразуване ни дава общия модел за изследване на явленията на зародишообразуване и последстващ кристален растеж.

В една хомогенна система (т. нар. „матерна фаза”), в резултат на термични флуктуации могат да се образуват зародиши (начални „нееднородности”), като основното предположение е, че зародишите са хомогенни и притежават структурата и химичния състав на новообразуваната фаза.

Тези предпоставки се използват и при изучаването на процесите на зародишообразуване и бинадална ликвация при получаване на стъклокристални материали. За промяната на свободната енергия при фазов преход стъкло-кристал е валидно следното равенство:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma + \Delta G_E \quad (\text{ур. 1})$$

където r е радиусът на сферичните зародиши; γ – повърхностната енергия, съответстваща на енергията, необходима за образуване на нова повърхност на зародишите; ΔG_v е промяната в свободната енергия в единица обем, която се получава в резултат от образуване на зародиша; ΔG_E е енергията на еластична деформация, която се отделя при структурни промени. От математическа гледна точка енергията на еластична деформация може да се пренебрегне, когато се разглеждат преходите стопилка-кристал и пари-кристал. Това трябва да се има предвид при кристализацията на стъклата и по-специално при контролираната повърхностна кристализация.

При изменение на свободната енергия в зависимост от r , се вижда, че ако е достигнат някакъв минимален размер на зародиша зародиша r^* (т. нар. критичен размер на зародиша), повърхностната енергия ($4\pi r^2 \gamma$) и еластичната сила (ΔG_E) са по-малки от събираемото ($\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$), отчитащо изменението на обема на зародиша. Критичният размер r^* съответства на промяната на свободната енергия, която се определя съгласно следното уравнение:

$$\Delta G^* = -\frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (\text{ур. 2})$$

където ΔG^* - критична свобода енергия на Гибс.

Каква ще бъде „съдбата” на новообразуваните зародиши в зависимост от техния размер (в случая радиус)? Тези от тях, които имат радиус r^* се наричат критични зародиши. Тези с по-голям размер от r^* (т. нар. надкритични зародиши) ще растат, а тези, които имат по-малък размер от r^* (т. нар. подкритични зародиши), няма да растат и ще се разпаднат.

Хетерогенно зародишообразуване

Наличието на дефекти, примеси и друг вид нееднородности в разглежданата система могат да повлияят значително върху скоростта на зародишообразуването както в разтвор, така и в стопилка. Влиянието на примесите върху зародишообразуване може да бъде или като инхибитор, или като катализатор. Процес на „чисто” хомогенно зародишообразуване не се среща, т.е. практически е невъзможно да се отстранят чужди тела и примеси от стопилка или разтвор. Това е процес на хетерогенно зародишообразуване, при който се включват фазови граници, специфични катализатори и/или чужди подложки, които са различни от началната матерна фаза. Хетерогенното зародишообразуване е свързано с образуване на зародиши от новата фаза на повърхността на вече съществуваща фазова граница. Наличието на „чуждо тяло” или някаква „подходяща” повърхност може да предизвикат зародишообразуване при по-ниски температури в сравнение със случаите на спонтанно (хомогенно) зародишообразуване. Промяната на общата свободна енергия, свързана с образуване на критичен зародиш при хетерогенно зародишообразуване (ΔG^*_{crit}), е по-малка в сравнение с тази при хомогенно зародишообразуване (ΔG_{crit}):

$$\Delta G^*_{\text{crit}} = f(\theta) \Delta G_{\text{crit}} \quad (\text{ур. 3})$$

където

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta) \cdot (1 - \cos\theta)^2}{4}$$

(ур. 3а)

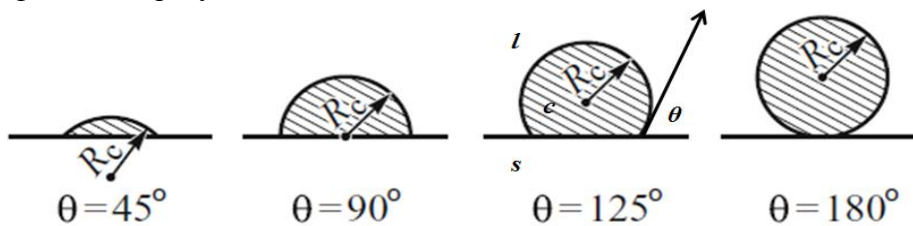
Ъгълът θ е контактният ъгъл между двете твърди фази, който съответства на ъгъла на омокряне в системи течност-твърдо вещество.

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sl} - \gamma_{cs}}{\gamma_{cl}}$$

(ур. 4)

където γ_{cl} е повърхностната енергия на границата между кристалната фаза (c) и стопилката (l), γ_{sl} – между другата твърда повърхност (s) и стопилката (l), γ_{cs} – между кристалната фаза (c) и твърдата повърхност (s).

Според контактния ъгъл (фиг. 4) са възможни два случая, определящи протичането на хомогенно или хетерогенно зародишообразуване:



Фигура 4. Влияние на различните стойности на ъгъла на омокряне върху формата на капките, образувани върху плоска повърхност [адаптирано от Gutzow and Schmelzer, 1995]

1. **Хомогенно зародишообразуване:** контактният ъгъл между твърдата повърхност (s) и кристала (c) е $\theta = 180^\circ$ и $\cos\theta = -1$, а $f(\theta) = 1$ (тези условия отговарят на пълно неомокряне в системи течност-твърдо вещество).
2. **Хетерогенно зародишообразуване:** $0^\circ < \theta < 180^\circ$ (отговаря на частично омокряне на твърдо вещество от течност), $f(\theta) < 1$ и се образуват предимно хетерогенни зародиши.

1.5.3. Етап на кристален растеж

След образуване на зародиш започва етап на кристален растеж, включващ „движение“ на атоми/молекули от стопилката към кристалната фаза. Движещата сила на този процес е разликата в свободната енергия между фазите – стопилка и кристал [Rawlings *et al.*, 2006].

Етапът на кристален растеж се описва чрез три основни механизма: **нормален растеж**, **спирален растеж (винтово-дислокационен)** и **растеж чрез двумерно зародишообразуване на острови**. При получаване на стъклокерамика типичен е нормалният механизъм на кристален растеж, който се описва със следната скорост на линеен растеж:

$$V = v \cdot a \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-\Delta G}{k \cdot T}\right) \right)$$

(ур. 5)

където V – скорост на кристален растеж, v – коефициент на придвижване на молекулите до междуфазовата повърхност; a – разстояние, съизмеримо с диаметъра на молекулите; ΔG – изменение на свободната енталпия.

Нормален механизъм на растеж преобладава при кристализация на стръклообразуващи стопилки, тъй като стопилката и кристалите имат сходна структура. При останалите случаи доминира спиралния механизъм. В преохладени стопилки ще се наблюдава двумерно зародишообразуване, ако дислокациите се избегнат, т.е. получат се идеални кристали. Кристалният растеж, който е резултат от двумерно зародишообразуване е индикация за растеж на идеален кристал [Höland and Beall, 2002].

1.5.4. Сумарна кристализация. Уравнение на КЈМА

Кинетиката на процеса при кристализация на преохладена стопилка се изследва с неизотермични методи. Основа за тълкуване на резултатите е уравнението на *Kolmogorov, Johnson, Mehl, Avrami* (КЈМА) [Strnad, 1986; Gutzow and Shmelzer, 1995; Höland and Beall, 2002] за изотермична кристализация:

$$\alpha(\tau) = 1 - \exp(-\text{const } I_0 U^n \tau^{n+1}), \quad (\text{ур. 7})$$

където $\alpha(\tau)$ е степента на превръщане до определен момент τ ; I_0 е скоростта на стационарно зародишообразуване; U е скоростта на линеен растеж; n е число и зависи от механизма и посоките на растеж.

В случай, че не протича допълнителен етап на зародишообразуване кристалният растеж се осъществява върху фиксиран брой зародиши и кинетичното уравнение приема следната форма:

$$\alpha(\tau) = 1 - \exp(-\text{const.} N I_0 U^n \tau^n) \quad (\text{ур. 8})$$

където N е броят на предварително наличните зародиши, върху които се осъществява растеж на кристалите.

Тези уравнения са потвърдени с много експерименти в изотермни условия и с тяхна помощ се определят: скоростта на зародишообразуване I_0 , скоростта на кристален растеж U , кристализационния параметър n , времето на забавяне t [Gutzow and Shmelzer, 1995; Karamanov and Pelino, 2001b].

Параметърът n се нарича кристализационен (Аврами) параметър. Неговата стойност се определя от механизма на кристален растеж. Когато той се осъществява върху фиксиран брой зародиши, стойността на n е 3, 2 и 1, което съответства на нормален тримерен, двумерен и едномерен растеж на кристалите; в случай на дифузионно контролиран растеж n приема стойности съответно 1.5, 1.0 и 0.5. В случай на едновременно протичане на зародишообразуване и кристализация степента, с която участва времето, се покачва с 1 ($m = n + 1$) (табл. 1).

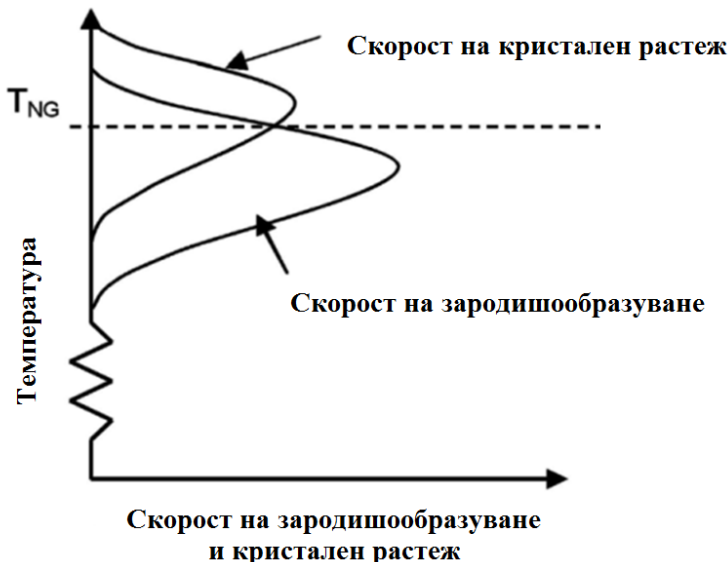
Таблица 1. Форма на получените кристали при различните стойности на Аврами параметрите [Strnad, 1986]

| Форма на кристалите | Хомогенно зародишообразуване. Постоянна скорост на зародишообразуване ($I = \text{const}$) | | Постоянен брой зародиши ($n^* = \text{const}$) | | Хетерогенно зародишообразуване |
|---------------------|--|-------------------|--|-------------------|--------------------------------|
| | Нормален растеж | Дифузионен растеж | Нормален растеж | Дифузионен растеж | |
| Тримерна форма | $1 + 3 = 4$ | $1 + 3/2 = 5/2$ | $0 + 3 = 3$ | $0 + 3/2 = 3/2$ | $3 \leq m \leq 4$ |
| Двумерна форма | $1 + 2 = 3$ | $1 + 2/2 = 2$ | $0 + 2 = 2$ | $0 + 2/2 = 1$ | $2 \leq m \leq 3$ |
| Едномерна форма | $1 + 1 = 2$ | $1 + 1/2 = 3/2$ | $0 + 1 = 1$ | $0 + 1/2 = 1/2$ | $1 \leq m \leq 2$ |

Ако $m = 4$, $n = 3$, е налице обемна кристализация с тримерен растеж на кристалите. При $m = 3$, $n = 2$ присъства обемна кристализация с равнинен двумерен растеж, а при $m = 2$, $n = 1$ – кристализацията протича в обема, но растежът е едномерен. При $m = n = 3$ е налична повърхностна кристализация, протичаща от повърхността към вътрешността на стъклото [Strnad 1986; Wang *et al.*, 2010; Guo *et al.*, 2011].

1.6. Алтернативни технологични методи за получаване на стъклокерамики

При припокриване между кривите на зародишообразуване и кристален растеж (фиг. 5) температурната обработка може да се проведе едностъпално – при температура T_{NG} . По този начин е синтезирана стъклокерамика, наречена „Силкерам“ (англ. *Silceram*) [Rawlings, 1997; Vossaccini and Rawlings, 2002].



Фигура 5. Едностъпален метод за получаване на стъклокристални материали; T_{NG} – температура на зародишообразуване и кристален растеж [адаптирано от Vossaccini and Rawlings, 2002]

В своя труд „*Der Glaszustand*“ от 1933 г. *Tammann* доказва, че стъклата предпочитано кристализират на повърхността или в обема [Tammann, 1933]. Малко по-рано *Tabata* [Tabata, 1927] обръща внимание на възможната каталитична роля на острите ръбове по повърхността на стъклото като центрове, от които започва кристализационния процес. Кристализационният процес в стъкла се инициира от повърхностно-индуцирани активни центрове и прилагането му в технологията на стъклото е анализирано за първи път от *Sack* през 1959 г. [Sack, 1959]. Според него получените по този начин активни центрове могат да бъдат по-ефективни от всеки друг катализиращ зародишообразуването начин. *Sack* работи с проби, които са подложени на синтеркристализация и получава

стъклокристални материали. Подобни стъклокерамики са открити и приложени в областта на архитектурата под името „*Neoparies*“ [Tashiro, 1985; Gutzow *et al.*, 1994; Karamanov *et al.*, 1994].

1.7. Производство на стъклокристални материали от отпадъци

За производство на стъклокерамика се използват отпадъчни материали от енергетиката и металургичната промишленост, от производството на цветни метали и от други отрасли на производството. Изходни суровини могат да бъдат различни видове отпадъци: шлака от производството на чугун и стомана; шлака от електродъгови пещи; въглищна пепел от изгаряне на въглерод и филтърен прах от топлоелектроцентралите; утайки от хидрометалургичното производство на цветни метали и др.

Първите стъклокерамики от индустриални отпадъци, наречени *Slagsitalls* (шлакситали) са разработени от *Китайгородский* в бившия Съветски съюз няколко години след откриването на стъклокерамиката от *Stookey* в „*Corning*“ – USA. Използвана е инертна шлака от областта Донбас. През 1966 г. в заводите на *Автостъкло* (Константиновка) е стартирана производствена линия с дневен капацитет от 3 000 m², а до 1980 г. общият обем на произвежданите шлакситали надхвърля 15 000 000 m² [Pavlushkin, 1983; Strnad, 1986].

През 60-те години на миналия век в *Imperial College, London*, е синтезиран продуктът „*Silceram*“ [Rogers *et al.*, 1984; Rogers *et al.*, 1986; Rawlings, 1997] от шлака от доменни пещи чрез едностъпална термична обработка с цел намаляване на производствените разходи. Типичният състав на материала включва (в тегловни проценти): 48,3 % SiO₂; 0,6 % TiO₂; 13,3 % Al₂O₃; 0,8 % Cr₂O₃; 4,0 % Fe₂O₃; 0,4 % MnO; 5,7 % MgO; 24,7 % CaO; 1,2 % Na₂O и 1,1 % K₂O (смесени са

шлака: около 30 % рудни отпадъци и малки количества чисти оксиди). Cr_2O_3 и Fe_2O_3 са зародишообразуватели, като всеки един поотделно инициира процес зародишообразуване, а заедно оказват голям синергичен ефект и силно улесняват процеса на зародишообразуване. Образуват се шпинели (*Приложение 1А*), които действат като активни центрове за растеж на основната кристална фаза – пироксен (*Приложение 1Б*).

През последните двадесет години са проведени редица изследвания в областта на витрификация на неорганични отпадъци и подробно са проучени свойствата на получените стъклокристални материали.

1.8. Получаване на стъклокристални материали от отпадъци, богати на железни оксиди

Стъклокерамики могат да бъдат получени и от богати на желязо отпадъци. Железните оксиди присъстват в почти всички промишлени отпадъци, което налага да се извършат изследвания и да се установи образуването и развитието на богати на желязо кристални фази в новосинтезираните стъклокристални материали. Голямото съдържание на железни оксиди в отпадъците има отношение към кинетиката на кристализационния процес, външния вид на новосинтезираните материали, плътността и тяхната порьозност. Необходимо е да се подбере подходящ химичен състав на изходната шихта и съответния температурен режим, за да се получат материали с добри механични и физични свойства.

Особена група силикатни отпадъци е тази, която съдържа железни оксиди. Предимството на тези отпадъци е, че железните оксиди имат ограничена разтворимост в стъклото и като зародишообразуватели благоприятстват кристализационните процеси в него [Höland and Beall, 2002]. Когато стъклото се подложи на бързо охлаждане, тези оксиди остават неразтворени, а при вторична термична обработка могат да се отделят като кристални фази. Кристалните фази са типични за стъкла, получени от богати на желязо отпадъци и определят свойствата на крайните продукти. Поради факта, че железните оксиди присъстват в много неорганични отпадъци, участието им в кристализационния процес на стъкла е изследвано подробно.

От направената литературна справка може да се заключи, че за получаване на стъклокерамика е необходимо да се подберат подходящи условия за тяхната синтеза и да се извърши задълбочения анализ на фазообразуването с помощта на различни аналитични методи (електрона микроскопия, рентгенова дифракция, термични и химични методи).

ГЛАВА 2 ИЗПОЛЗВАНИ МЕТОДИ ЗА ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА СТЬКЛОКЕРАМИКИ

2.1. Диференциален термичен анализ (ДТА)

ДТА-анализът се използва при изследване на различни материали: керамика, летливи и реактивоспособни вещества; за определяне на термичната стабилност на неорганични съединения и комплекси; охарактеризиране на полимерни материали; определяне на температура на топене, кипене и разлагане на органични съединения; контрол на качеството на голям брой вещества като цимент, стъкло, почва и др. ДТА-кривите помагат не само за идентифициране на материалите, но и за получаване на информация от съответните температурни пикове, промяна на енталпията (ΔH) и топлопроводимостта на материала.

С помощта на ДТА може да се изследва както кинетиката на фазообразуване в стъклокристалните материали [Sêsták, 1996], така и кристализационния процес в богати на желязо стъкла [Donald, 1998].

Активиращата енергия на процеса при неизотермична кристализация E_c се изчислява с помощта на уравнението на *Kissinger* (1957).

$$\ln\left(\frac{v}{T_K^2}\right) = -\frac{E_c}{R \cdot T_K} + \text{const} \quad (\text{yp. 10})$$

където v е скоростта на нагряване (скоростта на промяна на температурата при неизотермично нагряване на изследваната проба); T_K е максималната температура, която съответства на кристализационния пик на ДТА кривата, изразена в K (келвини); R – универсалната газова константа ($8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

При случай на зародишообразуване по време на експеримента *Matusita* и *Sakka* предлагат изменение на уравнението на *Kissinger* [Matusita and Sakka, 1981]:

$$\ln\left(\frac{v^m}{T_K^2}\right) = -\frac{n \cdot E_g}{RT_K} + \text{const} \quad (\text{yp. 11})$$

В този случай E_g е свързана с активиращата енергия на кристален растеж съгласно следното приближение [Xu *et al.*, 1991]:

$$E_g \approx \frac{m}{n} E_c \quad (\text{yp. 12})$$

Стойността на Аврами параметъра, m , се изчислява по метода на *Ozawa* (1971).

$$\left. \frac{d[\ln(-\ln(1-\alpha(T)))]}{d(\ln v)} \right|_T = -m \quad (\text{yp. 13})$$

където α е степента на превръщане при фиксирана температура T и различни скорости на нагряване v .

Когато е известна активиращата енергия на кристализация, m може да се изчисли от уравнението на Augis-Bennett (1978):

$$m = \frac{(2.5/\Delta w)}{(E_c/RT_K^2)} \quad (\text{yp. 15})$$

където Δw е пълната ширина при половината височина на екзотермичния кристализационен пик.

2.2. Рентгенофазов анализ (XRD)

Рентгеновата дифракция от поликристални материали (*X-ray Powder Diffraction*) е най-широко използваната техника за охарактеризиране на фазовия състав на вещества и субстанции, а също и за определяне на някои техни микроструктурни характеристики като размер на кристалити и напрежения. Тя е универсален и неразрушителен метод, който позволява да се извърши анализ на неорганични и органични кристални материали.

Дифракцията на рентгеновите лъчи от кристалната решетка на изследваните образци е описана през 1913 г. от *W.H. Bragg* и *W.L. Bragg*. Кристалът се разглежда като триизмерна дифракционна решетка с безкраен брой равнини със съответните разстояния между тях. При преминаване на рентгеновото лъчение през него за равнините, за които е изпълнен закона на Браг се появяват интерференчни максимуми и минимуми. На ъглите (2θ), сканирани с гониометъра, на които има

интерференчни максимуми се появяват дифракционни пикове. Наборът от дифракционни пикове е уникален за всеки един тип структура, като също така зависи и от химичния състав на изследваното вещество. Поради тази причина дифракционната картина може да се използва за фазова идентификация на кристални вещества. Това става, като се сравняват дифракционната картина на изследваното вещество и предварително записани еталонни проби на чисти вещества. Съществуват множество бази данни с дифрактограми на еталонни образци като ICDD, ICSD, COD и др.

2.3. Пикнометрични измервания

2.3.3. Пикнометрично определяне на степен на кристалност и порьозност в стъклокристални материали

Различните фазови превръщания водят до промени в плътността на материалите. Пример за това са стъклокристалните материали, получени след вторична топлинна обработка на формувано стъкло при температури, по-високи от температурата на застъкляване [Strnad, 1995]. Кристализационният процес води до обемни промени, като степента на кристализация на началното стъкло се определя от промяната в плътността на началното стъкло и получения стъклокристален материал. В България тези идеи са предложени от *Gutzow* и *Shmelzer* (1995) и в последствие са доразвити от *Karamanov* и *Pelino* (1999c).

Със следният израз се определя процента кристална фаза в стъклокристалните материали:

$$\% \text{ кристална фаза} = 100 \cdot \left(\frac{1}{\rho_{pg}} - \frac{1}{\rho_{gc}} \right) / \left(\frac{1}{\rho_{g^*}} - \frac{1}{\rho_{cr}} \right)$$

(ур. 21a),

където "% кристална фаза" е процент кристална фаза; ρ_{cr} е плътността на съответната кристална фаза, която може да се намери в литературата; ρ_{g^*} е плътността на кристализиращото стъкло, което може да се изчисли от литературни данни за свойствата на стъклата.

Знаменателят в **уравнение 21a** $\left(\frac{1}{\rho_{g^*}} - \frac{1}{\rho_{cr}} \right)$ е калибрационен коефициент, който зависи от структурата на отделената кристална фаза, т.е. в зависимост от вида на кристалната фаза този коефициент има различни стойности. По-голям калибрационен коефициент съответства на по-плътна структура на кристалната фаза.

Пикнометричният метод за определяне на плътността на стъклокристални материали е свързан с две измервания:

- измерване на началната плътност на стъклото, ρ_{pg} ;
- измерване плътността на стъклокристалния материал, в който кристализационния процес е започнал и достигнал до определена степен в даден момент от време τ , ρ_{gc} .

След завършване на кристализационния процес се очаква достигане на постоянна плътност, ρ_{gc} . През последните десетина години е показано, че в редица случаи кристализацията на стъклокристалните материали води не само до обемно свиване, но и до образуване на кристализационна порьозност. [Karamanov and Pelino, 2006]. Поради това възниква въпрос: *Как да се определи едновременно процента кристална фаза и обема на кристализационната порьозност?*

Порьозността е мярка за „празните“ пространства в даден материал и е отношение на обема на кухините към общия обем на материала. Кристализационна порьозност може да се изчисли по следния начин:

$$\text{кристализационна порьозност} = \frac{\rho_{\text{прахов образец}} - \rho_{\text{обемн образец}}}{\rho_{\text{обемн образец}}} \cdot 100$$

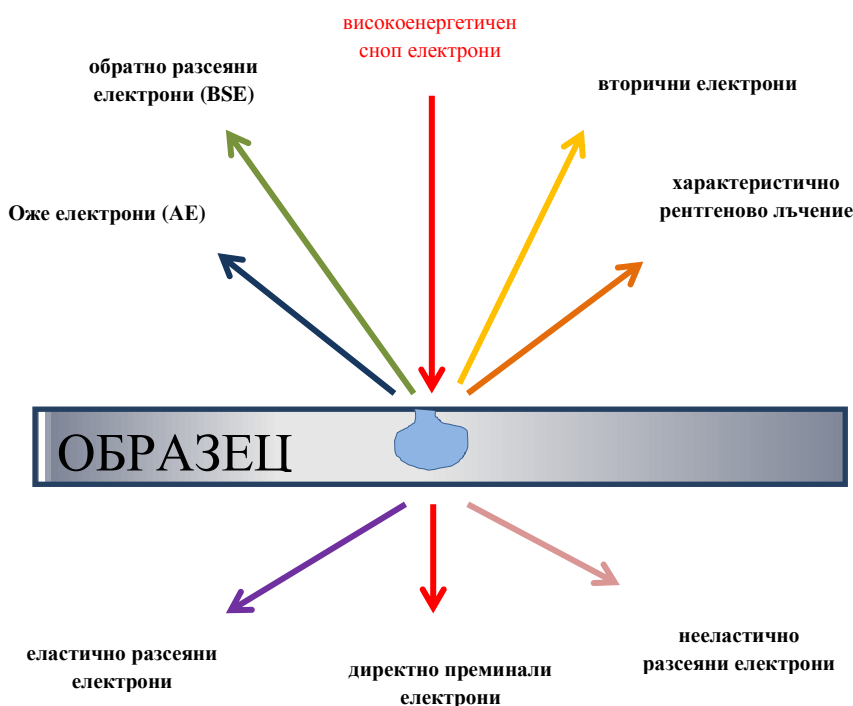
(ур. 22)

където $\rho_{\text{обемн образец}}$ е плътността на монолитен образец стъклокерамика, а $\rho_{\text{прахов образец}}$ е плътността на стъклокристалния материал след неговото стриване и получаване на прахов образец.

Пикнометричният метод за определяне степента на кристализация и кристализационно предизвикана порьозност дава бързи и точни резултати при пироксенови стъклокерамики. Измервайки плътностните разлики между началните стъкла и получените стъклокристални материали, се определя отделеното количество кристална фаза, докато разликата между плътностите на обемни и стрити образци индикира образуването на кристализационно предизвикана порьозност.

2.4. Електронна микроскопия

С помощта на електронната микроскопия се осъществява анализ на структурата, и химичния състав на изследваните материали. Възможностите на електронната микроскопия по отношение на визуализацията стигат до отделни атоми, като в последните години тази възможност стана достъпна не само за трансмисионната, но и за сканиращата микроскопия. Причината да се използва електронен микроскоп е многократно по-високата разделителна способност в сравнение с оптичния микроскоп, както и използването на почти целия набор от генерирани лъчения,



Фигура 16. Видове сигнали, излъчвани от образца след взаимодействие на електроните от падащия лъч с него

следствие на взаимодействието на електронния сноп с изучавания обект. Използването на ускорен сноп от електрони в качеството им на лъчение, което взаимодейства с изследвания обект е в основата на възможността за постигане на значително по-големи увеличения в сравнение с оптичната микроскопия, тъй като дължината на вълната, съответстваща на ускорените електрони е в пъти по-малка от дължината на вълната на фотоните във видимия спектър.

На **фигура 16** са представени схематично различните видове лъчения, получени от образца, след като електроните от падащия лъч проникнат в него.

2.4.1. Трансмисионен електронен микроскоп (ТЕМ)

С помощта на трансмисионен електронен микроскоп (ТЕМ) може да се направи морфологично изследване; кристалографско охарактеризиране и аналитично изследване на изследвания материал. Сигналите, при които се получава информация от ТЕМ са от преминалите (неразсеяни) електрони и еластично разсеяните електрони. Лъчението, което се използва при ТЕМ е сноп от високоенергетични електрони, с дължина на вълната средно 0,2 nm. Формирането на изображението се осъществява върху фосфоресциращ екран с помощта на проекторна леща. Получава се информация за кристалната структура, кристалната ориентация, химичния състав и структурните дефекти на изследвания материал.

Трансмисионната електронна микроскопия с висока разделителна способност (*High-resolution transmission electron microscopy* – HRTEM) е широко използвана за анализ на кристални структури и дефекти на кристалната решетка в различни видове материали на атомно равнище. Характеризирането на точкови дефекти, дислокации, междузърнести граници и структурата на повърхността са другите важни задачи на HRTEM. Дебелината на изследвания образец трябва да бъде по-тънка от няколко десетки ангстрьома. Пробата трябва да бъде или предварително подготвена като тънък слой, или фино раздробена на прах [Horiuchi and He, 1988].

С помощта на HRTEM се увеличават най-важните детайли от изображението. Процесът на прехвърляне на цялата информация от образца върху изображението е известен като *mapping* (картографиране). Контрастът на ТЕМ изображенията възниква в резултат от наличието на различни фази и отразяването на електроните от изследвания образец. Този механизъм е чувствителен към различни фактори: дебелината и ориентация на образца и характеристиките на съдържащите микроскопа лещи. Фазовият контраст може да бъде използван за изобразяване на атомната структура на тънки образци [Williams and Carter, 1996].

2.4.2. Сканиращ електронен микроскоп (СЕМ)

Сканиращият електронен микроскоп (СЕМ) е най-широко използваният електронен микроскоп благодарение на разнообразните режими, които притежава, добрата разделителна способност и сравнително лесното за интерпретация изображение. Създаден е по аналогия на отразителния оптически микроскоп и предоставя информация за топографията, морфологията, химичния състав на образца. Лъчението, което се използва при СЕМ е сноп от високоенергетични електрони, с дължина на вълната 3-6 nm.

При СЕМ се получава информация от вторични електрони (*Secondary Electrons*); обратно отразени електрони (*Backscattered Electrons*) и характеристично рентгеново лъчение (*X-rays*).

Вторичните електрони подават информация за химичния състав на избрани области от изследвания обект. В дадена точка от образца се записва спектъра на излъчените фотони и се анализира интензитета на характеристичните линии за даден елемент. Анализирайки енергията на характеристично рентгеново лъчение се получава информация за химичните елементи в областта на попадане на лъча. Характеристични рентгенови фотони са в основата на рентгеновия микроанализ – *energy-dispersive spectroscopy* (EDS) и *wavelength-dispersive spectroscopy* (WDS).

Енергията на рентгеновото лъчение при *Energy Dispersive Spectroscopy* (ЕДС) е характерна за преходите между енергетичните нива в атомите на различните елементи. По този начин се определя атомната структура, от която идва това лъчение и се идентифицират елементите в изследвания образец. ЕДС позволява да се идентифицират конкретни елементи и тяхното относително процентно съдържание в изследваната проба. При бомбардиране на определена част от образца с фокусиран лъч електрони се осъществява химичен анализ. Определят се всички химични елементи с атомен номер от 4 (Be) до 92 (U).

ГЛАВА 3 ПОЛУЧАВАНЕ НА СЪТЪКЛОКЕРАМИКА ОТ МЕТАЛУРГИЧНА ШЛАКА ОТ ПРОИЗВОДСТВО НА СТОМАНА

3.1. Металургична шлака от производство на стомана

Първият отпадък, използван в настоящия дисертационен труд, е металургичен (накратко: „отпадък (1)“ – шлака от електродъгова пещ (Electric Arc Furnace Slag– EAFS)) от “Ezz Steel” – най-голямата стоманодобивна компания в Египет, Близкия Изток и Северна Африка.

3.2. Изследване на отпадък (1)

Химичният състав на отпадъка е определен с помощта на рентгенов флуоресцентен анализ (PANalytical-Axios mAX) (табл. 3).

Таблица 3. Химичен състав на отпадък (1)

| wt. % | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | MnO |
|-------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------|
| Отпадък (1) | 37.35 | 8.03 | 21.29 | 25.40 | 5.22 | 2.71 |

3.3. Получаване на стъкло (1)

Стъкло (1) се получава, като се подбират подходящи добавки към отпадъка с цел получаване на подходящ изходен химичен състав на началното стъкло. Съдържанието на силициев диоксид в изходната шлака е малко и това налага да се използва добавка пясък (99.4 wt. % SiO₂, 0.5 wt. % Al₂O₃, 0.1 wt. % Fe₂O₃).

Стъкло (1) се получава от предварително подготвена шихта, съдържаща две части отпадък и една част пясък. Процесът топене и последвалата кристализация се улесняват при добавяне на 5 wt. % калциев флуорид (CaF₂).

Химичният състав на полученото стъкло, установено с рентгенов флуоресцентен анализ, е представен в таблица 4:

Таблица 4. Химичен състав на полученото стъкло (1)

| wt. % | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | MnO |
|-------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------|
| Отпадък (1) | 49.53 | 5.46 | 14.48 | 25.13 | 3.55 | 1.84 |

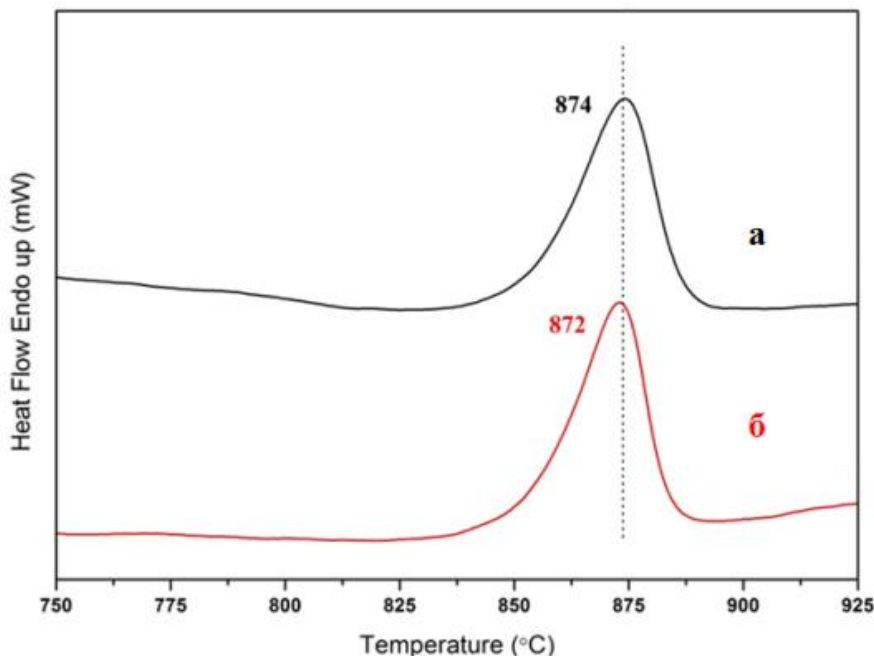
Началното стъкло се подлага на едностъпален метод на термична обработка, в резултат на което се получава стъклокерамика (1).

3.4. Изследване на стъклокерамика (1)

3.4.1. Изследване процеса на зародишообразуване

Процесът на зародишообразуване в началното стъкло се изследва с помощта на диференциален термичен анализ – ДТА (Diamond Perkin-Elmer).

ДТА-резултатите са показани на фигура 22 – крива (а) отговаря на образец без допълнително проведен етап за зародишообразуване; крива (б) – на образец с допълнително проведен етап за зародишообразуване.



Фигура 22 ДТА-криви на образци без (а) и с (б) проведен допълнителен етап за зародишообразуване (скорост на нагряване – 10 °C/min): фигура от публикация Kamusheva A., Hamzawy E., Karamanov A., “Crystallization and structure of glass-ceramic from electric arc furnace slag”, J. University of Chemical Technology and Metallurgy, 50, 4, 2015, 512-519

Кристализационният пик е отместен само с 2 °C, което показва, че по време на термичната обработка за допълнителен етап на зародишообразуване се получават пренебрежимо малко нови зародиши. Поради това бе решено да не се провежда допълнително стъпало за зародишообразуване.

3.4.2. Основни кинетични параметри, определени с неизотермичен диференциален термичен анализ (ДТА)

С помощта на ДТА се изследва процеса на кристален растеж в изходното стъкло.

Тъй като ДТА резултатите показват, че кристализационният процес при неизотермични условия започва при около 850 °C, тази температура е избрана за изследване на фазообразуването.

Изводът е, че в изследваното стъкло кристализационния процес се извършва главно върху фиксиран брой зародиши. Това явление е типично за богати на желязо състави и се обяснява с протичане на спонтанно течностно-течно разслояване по време на охлаждане на стопилката [Karamanov and Pelino, 2001a]. Приема се, че присъствието на CaF₂ допълнително увеличава тази тенденция. Комбинацията от стойността на Аврами параметър около 4 и липсата на интензивен процес на зародишообразуване в близост до температурата на застъкляване е рядко срещан резултат, който обаче се описва в научната литература [Gutzow and Schmelzer, 1995]. Тази особеност може би показва увеличаване на скоростта на кристален растеж по време на образуване на кристалната фаза.

3.4.3. Пикнометрични изследвания

3.4.3.1. Пикнометрично определяне на температурата на стъпало за кристален растеж

Използват се предварително нарязани обемни образци с маса около 1.5-2.0 g. Нагряват се и се охлаждат със скорост 10 °C/min за времена на задръжка от 1 min, 5 min, 1 h и 10 h при 850 °C.

Резултатите са обобщени в таблица 6, от която се вижда, че плътността на обемен образец на началното стъкло е 3.02 g/cm³. При задръжка за допълнително стъпало за зародишообразуване

при 760 °C и време на задръжка 1 h не е установена голяма плътностна промяна на обемния образец: 3.03 g/cm³, което потвърждава, че не протича процес на зародишообразуване. В случай на зародишообразуване в подобни състави плътността на изследвания материал се очаква да се увеличи. Други обемни образци са подложени на различни режими на термообработка: задръжка от 1 min, 5 min, 1 h и 10 h при 850 °C. За тях е установена промяна на плътността в сравнение с тази на началното стъкло. Забелязва се, че след петата минута плътността на обемните образци не се променя значително (достига 3.21 – 3.21 g/cm³).

Всеки обемен образец е стрит на прах и отново е измерена плътността на прахов образец. Установява се по-голяма плътност от тази на обемните образци. След петата минута плътността на праховата проба значително нараства в сравнение с тази на обемния. Плътността на праховия образец при задръжка от 1 h при 850 °C достига 3.27 g/cm³ в сравнение с плътността на обемния образец със същата термообработка: 3.21 g/cm³.

Таблица 6. Експериментални резултати след проведени пикнометрични измервания *застъкло (I)*

| | Обемен образец | | | | | |
|---|-------------------|---|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| | Начално стъкло | Стъкло със стъпало за зародишо-образуване | 1 минута 850 °C | 5 минути 850 °C | 1 час 850 °C | 10 часа 850 °C |
| Плътност ³ (g/cm ³) | 3.02 ± 0.006 | 3.03 ± 0.006 | 3.10 ± 0.004 | 3.20 ± 0.004 | 3.21 ± 0.004 | 3.21 ± 0.004 |
| Кристална фаза (wt. %) | | | 14 ± 2% | 32 ± 2% | 33 ± 2% | 33 ± 2% |
| | Прахов образец | | | | | |
| | Начално стъкло | Стъкло със стъпало за зародишо-образуване | 1 минута 850 °C | 5 минути 850 °C | 1 час 850 °C | 10 часа 850 °C |
| Плътност ³ (g/cm ³) | 3.03 ± 0.006 | 3.03 ± 0.006 | 3.11 ± 0.006 | 3.25 ± 0.006 | 3.27 ± 0.006 | 3.28 ± 0.006 |
| Кристална фаза (wt. %) | | | 15 ± 2% | 38 ± 2% | 42 ± 2% | 44 ± 2% |
| Порьозност (%) | 0.3 ± 0.3% | 0.3 ± 0.3% | 0.3 ± 0.3% | 1.5 ± 0.3% | 1.9 ± 0.3% | 2.2 ± 0.3% |

Получените данни за плътността на обемните и праховите образци се използват за определяне на процента образувана кристална фаза (виж гл. 2, ур. 21). Формирането на пироксеновата кристална фаза е придружено с увеличаване на плътността на материала с около 16 %, което дава възможност много точно да се определи степента на кристалност на изследвания материал с помощта на газов пикнометър [Karamanov and Pelino, 1999c].

3.4.3.2. Определяне на кристализационно предизвикана порьозност

Както се вижда от **таблица 6**, след задръжка от 5 min при 850 °C плътността на праховия образец (абсолютната плътност) значително нараства в сравнение с тази на обемния образец. Причината се дължи на образуването на кристализационно предизвикана порьозност. **С този метод на работа за първи път се показва, че с помощта на газов пикнометър може да се определи кристализационно предизвикана порьозност при обемна кристализация в стъклокристални материали.**

Процентът на кристализационно предизвиканата порьозност (таблица 6) се определя с уравнение 22. До момента този вид порьозност е изследвана само при синтеркристализация, при която повърхностната кристализация и кристализационната порьозност се образуват в центровете на спечени зърна [Karamanov and Pelino, 2008; Fokin *et al.*, 2014]. При по-ранни пикнометрични

изследвания на обемни образци с подобни състави този „нов“ вид порьозност не е оценена [Karamanov and Pelino 1999c, 2001a; Karamanov *et al.* 1999b].

В таблица 6 е показано, че плътността на обемния образец при задръжка от 1 min при 850 °C се увеличава. С помощта на ур. 22 (виж гл. 2) се изчислява, че това увеличение съответства на формиране на пироксенова кристална фаза около 14 %. При същите условия на термична обработка на стрития на прах обемен образец се установява подобна плътност и около 15 % кристална фаза пироксен.

Процентът на образуваната кристална фаза пироксен за образци със задръжка 5 min при 850 °C се увеличава до около 32 % за обемните образци и до около 38 % за същите образци, стрити на прах. С помощта на ур. 22 (виж глава 2) се установява, че кристализация на около 6 % пироксен води до създаването на около 1.5 % кристализационно предизвиканата порьозност.

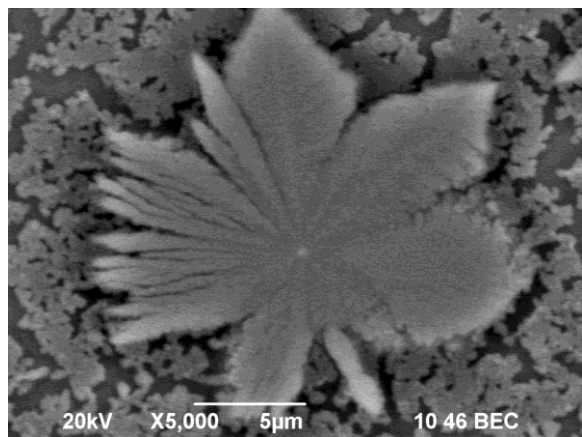
Интересно е да се отбележи, че след задръжка на обемни образци при 1 h и 10 h при 850 °C плътността им е еднаква и подобна на тази при задръжка от 5 min, докато плътността на праховите проби се увеличава значително. Процентът на кристална фаза е около 42-44 % пироксен, а кристализационно предизвикана порьозност е около 1.9-2.2 %. Изводът е, че образуването на първите 30-33 % кристална фаза са свързани с увеличаване на обемната плътност, докато протичащият по-нататък кристализационен процес води до увеличаване на кристализационно предизвиканата порьозност.

3.4.4. Фазов анализ на *стъклокерамика (I)*

Образуваните кристални фази и промяната на степента на кристалност с времето се изследват чрез рентгенофазов (XRD) анализ (*PhilipsPW1830*). Установена е аморфна структура на образца (обработен 1 h при 670 °C), което потвърждава отсъствие на процес на зародишообразуване и кристализация.

Резултатите от XRD показват наличие само на една фаза, която се идентифицирана като твърд разтвор на пироксен. Количеството на образуваната кристална фаза при задръжка 1 min е много малко, а интензивността на пиковете се увеличава около два пъти след задръжка от 5 min и около три пъти при задръжка от един час. Спектърът на образец при задръжка 10 h е сравним с този при задръжка от 1 h.

3.4.5. Морфология на *стъклокерамика (I)*



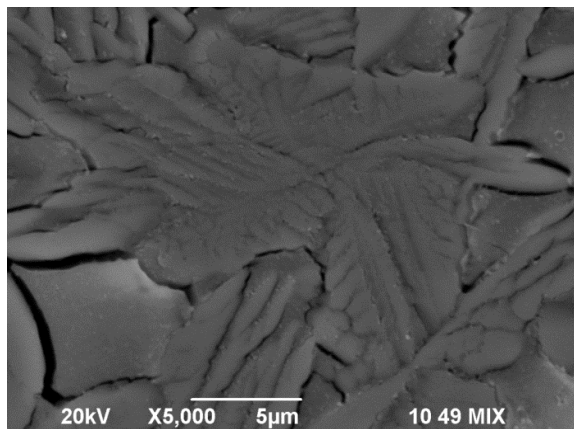
Фигура 30. Образец, обработен 1 min при 850 °C без проведено допълнително стъпало за зародишообразуване

Морфологията на изследваните образци е изследвана със SEM (*JEOLJSM 6390*). Пробите са предварително шлифовани, полирани и ецвани за 5 секунди в 2 % флуороводородна киселина (HF).

Образец, обработен 1 min при 850 °C без стъпало за зародишообразуване показва наличие на две фази – кристална фаза под формата на добре оформени сферолити и остатъчно стъкло. Размерът на сферолитите при това време на задръжка е около 10 µm.

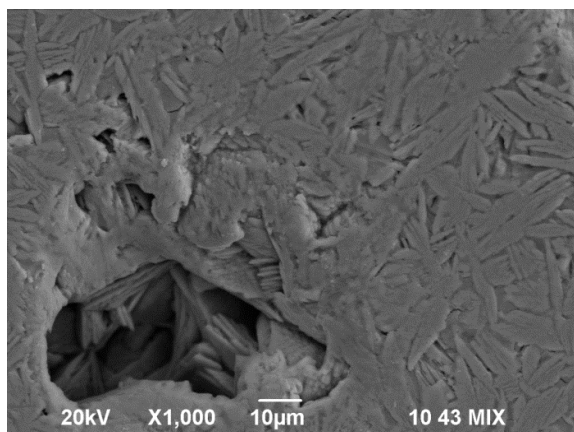
В центъра на сферолитите се наблюдава ясно изразен по-светъл участък, което показва наличие на тежки елементи (фиг. 30). Може да се допусне, че това е хетерогенен зародиш, който води до растеж на сферолита във всички посоки. Наблюдава се остатъчно

стъкло и се потвърждава отсъствието на кристализационни пори.



Фигура 33. Образец, обработен 5 min при 850 °C без проведено допълнително стъпало за зародишообразуване

се променя значително в сравнение с този при 5 min задръжка. Заедно с малката порьозност между сферолитите се образуват и кухини с размер около 30-50 μm.



Фигура 36. Структурата на образец, получен след задръжка от 1 h при 850 °C без проведено допълнително стъпало за зародишообразуване

На фигура 33 е показано изображение на образец, подложен на 5 min при 850 °C. Може да се види, че кристализационният процес все още не е приключил и около пироксеновите сферолити се наблюдава остатъчно стъкло. Размерът на сферолитите достига 15-20 μm.

Образците при задръжка от 1 h при 850 °C също са изследвани със смесен SEI-BEC режим на сканиране и са установени следните промени: количеството на остатъчното стъкло намалява и между някои от кристалите се наблюдават ясно изразени пори.

Остатъчната стъкловидна фаза намалява и между кристалите се наблюдава увеличаване на микрокристализационно предизвиканата порьозност. Средният размер на кристалите и тяхната структура не

Както се вижда на изображението на фигура 36 между сферолитите са се образували пори с размери около 30-50 μm. При задръжка от 1 min при 850 °C не се образуват пори, което е видимо от изображенията при тази температурна обработка. Установени са около 30 % кристалност в образеца. При термична обработка от 1 h при 850 °C кристалността се е увеличила до 40 %, което показва, че образуваните нови 10 % пироксенова фаза водят до образуване на около 3 % кристализационно предизвикана порьозност (табл. 6). Изводът е от получените изображения със SEM е, че в изследваното стъкло не протича типичен процес на хетерогенно зародишообразуване и се установява наличие на едрокристална структура.

ГЛАВА 4 ПОЛУЧАВАНЕ НА СЪТЪКЛОКЕРАМИКА ОТ МЕТАЛУРГИЧНА ШЛАКА ОТ ПРОИЗВОДСТВО НА ФЕРОНИКЕЛ

4.1. Металургична шлака от производство на фероникел

През 2005 г. пирометалургичният завод *FENI Industries* в Кавадарци, област Тиквеш (Република Македония) се присъединява към *CUNICO RESOURCES*. Заводът е един от най-големите в света и е специализиран в производството на 6 %-ен, 24 %-ен и 40 %-ен фероникел. От 2005 година досега фероникеловото производство се увеличава от 5 000 до 20 000 тона годишно. Руда се доставя от Албания, Турция, Индонезия и Гватемала и се подлага на предварителна подготовка – раздробяване, сушене и смилане; пакетиране и топене в електропещи, като се получава краен продукт фероникел и отпадъчен материал – шлака.

Първият етап от производствения цикъл е свързан с предварително редуциране на рудата в ротационна пещ. Получава се отпадъчен материал: **филтърен прах (FD)**. Едновременно с неprecистената фероникелова сплав по време на втория етап на редуцирано топене се получава

основният отпадък от производството: **електродъгова шлака (SEF)**. В последния етап от производството крайната фероникелова сплав се пречиства и се образува друг вид шлака, съдържаща големи количества железни оксиди (повече от 60 wt. %): **конвекторна шлака (SC)**.

4.2. Изследване на отпадък (2)

Химичният състав на трите отпадъка е определен с рентгенов флуоресцентен спектрометър (*XRF – Model XRFARL 9900*) и резултатите са представени в таблица 8.

Таблица 8. Химичен състав на трите отпадъчни продукти

| wt. % | Fe | Ni | Co | Cr ₂ O ₃ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ |
|---------------------------|-------------|------------|-----|--------------------------------|-------------|-------------|--------------------------------|------------------|
| Филтърен прах (FD) | 33.2 | 3.2 | 0.1 | 1.1 | 2.5 | 16.0 | 2.8 | 41.1 |
| Електродъгова шлака (SEF) | 23.0 | 0.1 | 0.1 | 2.5 | 2.4 | 16.9 | 2.0 | 53.0 |
| Конвекторна шлака (SC) | 77.9 | 0.5 | 0.1 | 0.2 | 15.4 | 4.2 | 0.3 | 1.4 |

Въздействието на отпадъците върху околната среда се установява чрез стандартен тест за излугване (TCLP). Концентрацията на тежките метали в получените разтвори се измерва чрез атомно-абсорбционна спектроскопия – AAS (*Perkin Elmer AA400*) и получените резултати са обобщени в таблица 10. За някои метали измерените стойности надвишават допустимите граници за неопасни отпадъци, което доказва, че те не могат да бъдат депонирани и се разглеждат като потенциално опасни. Концентрацията на метали като никел, цинк и арсен във филтърния прах; никел и манган – в шлаката от електродъговата пещ и желязо, никел и хром в конвекторната шлака също са по-високи от допустимите норми. Най-проблемният отпадък е конвекторната шлака, която съдържа голямо количество желязо, никел и хром.

Таблица 10. Концентрация на някои метали в разтвора след извършване на теста за излугване на отпадъците(TCLP) (mg/l)

| Елемент | Fe mg/l | Ni mg/l | Co mg/l | Cd mg/l | Cu mg/l | Mn mg/l | Pb mg/l | Zn mg/l | Cr mg/l | As mg/l |
|---------------------------------|-----------------|---------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Проба | | | | | | | | | | |
| Конвекторна шлака | 1155.000 | 19.200 | 1.100 | <0.005 | 0.070 | 1.500 | 0.086 | 0.420 | 2.900 | 0.180 |
| Електродъгова шлака | 202.000 | 2.700 | 0.140 | <0.005 | 0.093 | 14.600 | 0,031 | 0,290 | 1.100 | 0.011 |
| Филтърен прах | 1.000 | 6.100 | 0.400 | <0.005 | 0.150 | 4.700 | 0.026 | 3.600 | 0.220 | 1.200 |
| Допустими стойности* | | 1.000 | 2.000 | 0.020 | 5.000 | | 1.000 | 5.000 | 1.000 | 0.200 |

След проведения тест за излугване се установява, че отпадъците могат да бъдат класифицирани като потенциално опасни, т.е. тяхната преработка или повторно използване е задължително. Един от ефективните начини за имобилизиране на тежките метали е да бъдат включени в структурата на стъклокристалните продукти след витрификация на получено начално стъкло от изходните отпадъчни суровини. Синтезата на стъклокерамика е считана за надежден начин за обезвреждане на потенциално опасни отпадъци. От друга страна, богатите на желязо стъклокерамики са от особен интерес поради по-ниските температури на топене и по-кратките времена на задръжка за етап на кристален растеж, които се прилагат при производството им.

4.3. Получаване на *стъкло (2)*

Получаването на *стъкло (2)*, изследването и подлагането му на термообработка е свързано с приготвяне на шихта с подходящ химичен състав.

За да се предотвратят горепосочените недостатъци на евентуалната стопилка само от отпадъци, се добавят стъклени трошки. Това е често използван метод при синтеза на стъклокерамика [Colombo *et al.*, 2003; Rawlings *et al.*, 2006; Donald, 2010; Chinnam *et al.*, 2013]. Поради това се реши да се добавят стъклени трошки с цел да се намали съдържанието на магнезиев оксид (до 12.1 wt. %) и дихромов триоксид (до 1.5 wt. %); да се улесни топенето на стъклото, да се подобри химическата устойчивост, да се улесни процеса на превръщане на стъклото в стъклокерамика и да се намали тенденцията за спонтанна кристализация. Дихромният триоксид се характеризира с ограничена разтворимост в силикатни стопилки и използването му като зародишообразувател се препоръчва да бъде при концентрации под 1.5-2 wt. % [Besborodov, 1982]. Количеството на силициев диоксид и калциев оксид се повишава; а наличието на алкални оксиди е около 4.5 wt. %. Тези промени водят до намаляване на вискозитета [Avramov, 2011], а оттам и до намаляване на тенденцията за спонтанна неконтролируема кристализация.

Седемдесет процента от отпадъчната смес се смесват с тридесет процента стъклени трошки с размер на частиците под 5 mm. Химичният състав на сместа от трите отпадъка и на стъклените трошки е представен в таблица 11.

Таблица 11. Химичен състав (wt. %) на смес от трите отпадъка и стъклените трошки

| wt. % | Fe ₂ O ₃ | NiO | CoO | Cr ₂ O ₃ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O |
|-----------------------------|--------------------------------|-----|-----|--------------------------------|-----|------|--------------------------------|------------------|-------------------|------------------|
| Смес от трите отпадъка (WM) | 28.3 | 0.3 | 0.1 | 2.2 | 3.5 | 15.9 | 1.9 | 47.8 | | |
| Стъклени трошки | | | | | 9.8 | 3.3 | 0.6 | 71.7 | 13.3 | 1.3 |

Част от хомогенизираната шихта се поставя в корундов тигел и се нагрява до 1 250 °C. При задръжка от 3 h се добавя останалата шихта. След това температурата се повишава до 1 450 °C и след 2 часа стопилката се излива в матрица за леене и се получават стъклени пръчки с дължина 15-20 cm и размер 1-1-5 cm.

Малка част от незакаленото (нетемперирано) стъкло се нарязва на малки обемни образци от около 10-15 mg за изследване с ДТА, а основната част се темперира в пещ при 600 ± 5 °C за 30 min, след което се нарязва на подходящи форми от около 2-3 g с размери 4,5-5,5/0.9.-1/0.6-0.7 cm. В таблица 12 е представен химичния състав на полученото стъкло.

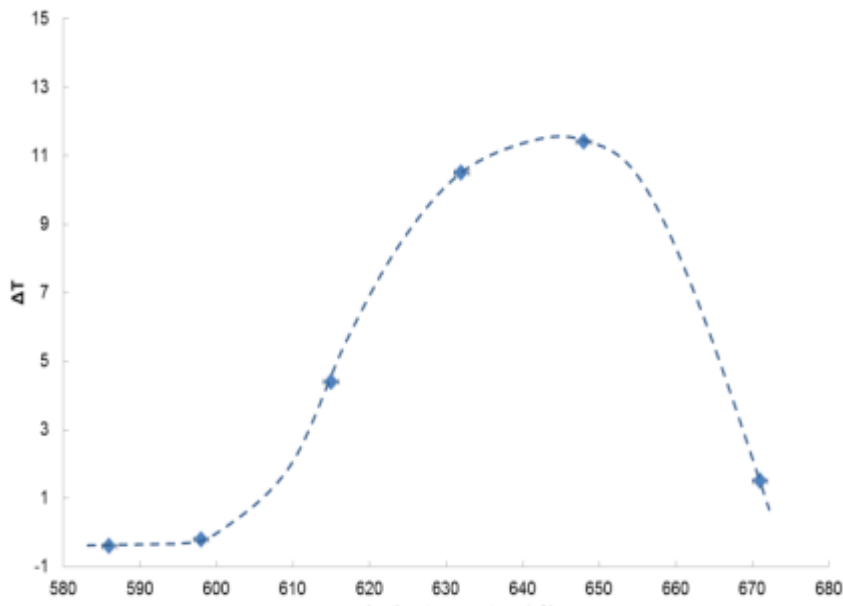
Таблица 12. Химичен състав на *стъкло (2)*

| wt. % | SiO ₂ | MgO | CaO | Al ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | CoO | NiO | Fe ₂ O ₃ | FeO | Na ₂ O | K ₂ O |
|------------|------------------|------|-----|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|--------------------------------|-----|-------------------|------------------|
| Стъкло (2) | 55.2 | 12.1 | 5.4 | 1.5 | 1.5 | 0.1 | 0.2 | 19.6 | | 4.0 | 0.4 |

4.4. Изследване на стъклокерамика (2)

4.4.2. Изследване на процеса на зародишообразуване. Определяне на оптималната температура и време за зародишообразуване.

Оптималната температура за протичане на етапа на зародишообразуване се определя с ДТА-експеримент. Малки обемни проби от *стъкло (2)* с тегло 10-15 mg се нагряват със скорост 20 °C/min за един час при различни температури в интервала на зародишо-образуване: (T_g-20 °C) ÷ (T_g+50 °C). След това образците се нагряват до 1 000 °C.

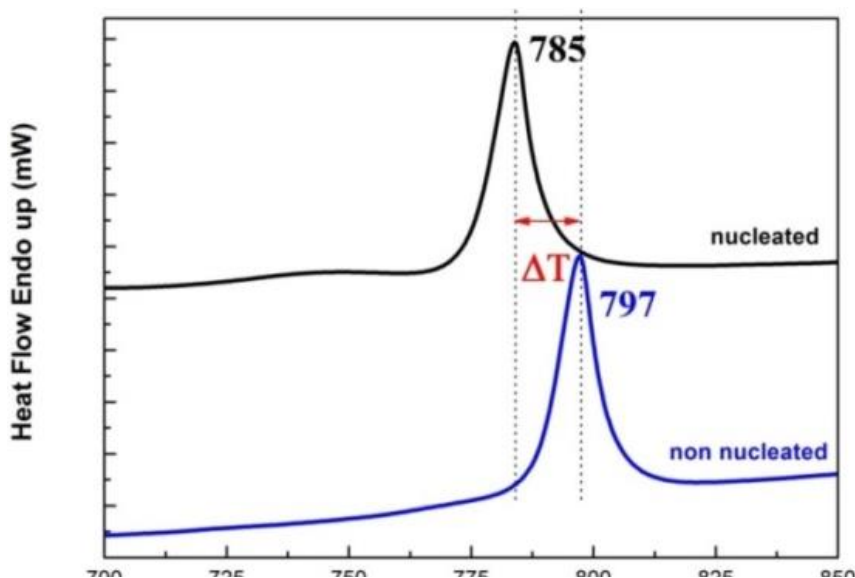


Фигура 43. ΔT като функция от температурата на зародишообразуване при задръжка от 1 час: фигура от статия Ljatići E., Kamusheva A., Grozdanov A., Paunović, Karamanov A., “Optimal thermal cycle for production of glass-ceramic based on wastes from ferronickel manufacture”, Ceramic International, 41, 2015, 11379–11386

Различните стойности на температурното отместване, ΔT , като функция на температурата на зародишообразуване показват, че оптималната температура за образуване на зародиши в изследваното стъкло е 650 °C, където ΔT е около 11-12 °C (фиг. 43). В областта на застъкляване на стъклото практически не се наблюдава температурно отместване, а при 615 °C и 670 °C ΔT е само 3-4 °C.

ДТА-кривите при скорост на нагриване 20 °/min на образци с и без проведен допълнителен етап за зародишообразуване за 1 h при 650 °C са показани на фигура 44.

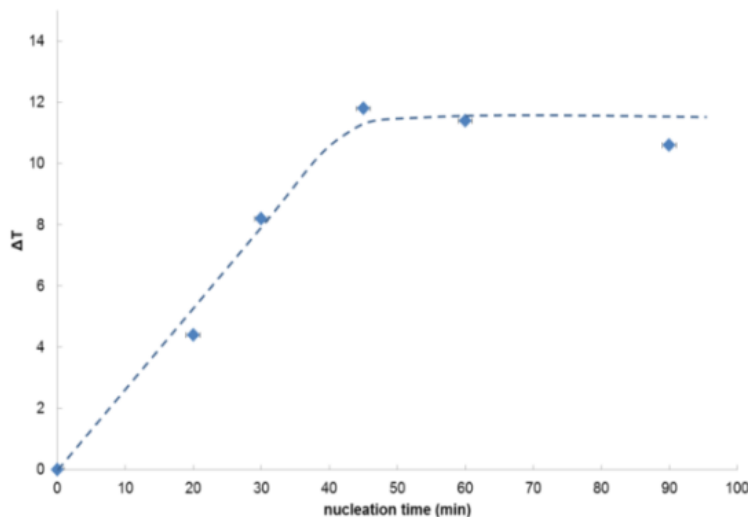
Експерименталните резултати от фигура 44 показват температура на застъкляване около 610 °C и ясно изразен кристализационен пик, T_c , при ниска температура 797 °C. Това подчертава, че изследваното стъкло притежава голяма способност за обемна кристализация дори без провеждане на стъпало за зародишообразуване. Резултатът е типичен за богати на желязо стъкла и може да бъде свързан с тенденция за течно-течно разслояване при висока температура. Тази особеност води до отделяне на фаза, богата на желязо по време на охлаждане на стопилката и бързото ѝ превръщане в шпинелни (магнетитни) зародиши [Besborodov, 1982; Strnad, 1986; Karamanov and Pelino, 2001a; Holand and Beall, 2002; Karamanov *et al.*, 2002, 2014b].



Фигура 44. ДТА-криви, получени при скорост на нагриване 20 °/min на обемни образци с (горе) и без (долу) проведен допълнителен етап за зародишообразуване: фигура от статия Ljatići E., Kamusheva A., Grozdanov A., Paunović, Karamanov A., “Optimal thermal cycle for production of glass-ceramic based on wastes from ferronickel manufacture”, Ceramic International, 41, 2015, 11379–11386

В присъствие на дихромов триоксид в стъклото обаче протича допълнителен процес на зародишообразуване [Karamanov *et al.*, 1999d]. При високи температури по-голяма част от този оксид участва в образуване на „първичен“ хромсъдържащ шпинел, докато по-малка част от него се отделя при ниски температури като „вторичен“ хромсъдържащ шпинел [Rawlings *et al.*, 2006; Rawlings, 1997]. Тази особеност е предпоставка за протичане на процес на формиране на допълнителни активни центрове и води до получаване на по-fino

кристална структура и по-добри механични свойства на новия материал. Поради протичане на допълнителен процес на зародишообразуване се наблюдава отместване на T_c в ДТА-кривата в изследвания образец.

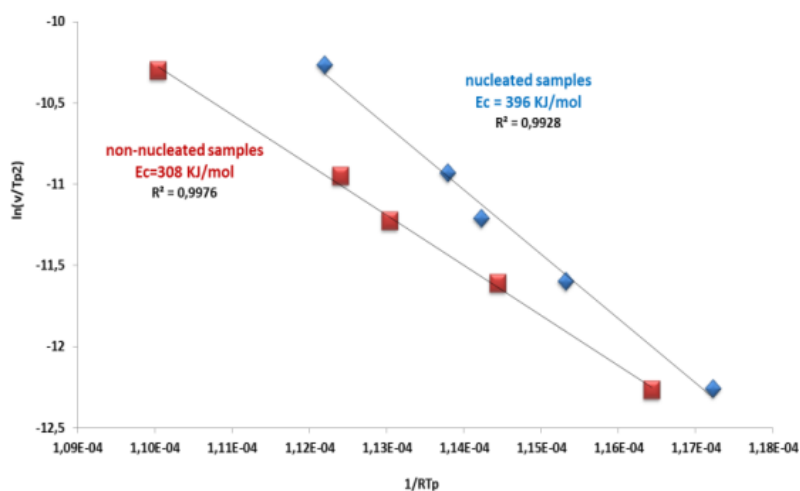


Фигура 45. ΔT като функция от времето на задръжка при оптималната температура на зародишообразуване $650\text{ }^{\circ}\text{C}$: фигура от статия Ljatif E., Kamusheva A., Grozdanov A., Paunović, Karamanov A., “Optimal thermal cycle for production of glass-ceramic based on wastes from ferronickel manufacture”, Ceramic International, 41, 2015, 11379–11386

По подобен начин, но при различни времена на задръжка при установената оптимална температура за зародишообразуване се определя и оптималното време за зародишообразуване. Изследва се зависимостта на ΔT като функция от времето за задръжка при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (фиг. 45).

Максимално температурно отместване се наблюдава след задръжка от 45-60 min, т.е. оптималното време за образуване на активни центрове е между 45-60 min (стъпалото за зародишообразуване е кратко при относително ниска температура на зародишообразуване).

4.4.3. Основни кинетични параметри, определени с неизотермичен диференциален термичен анализ (ДТА)

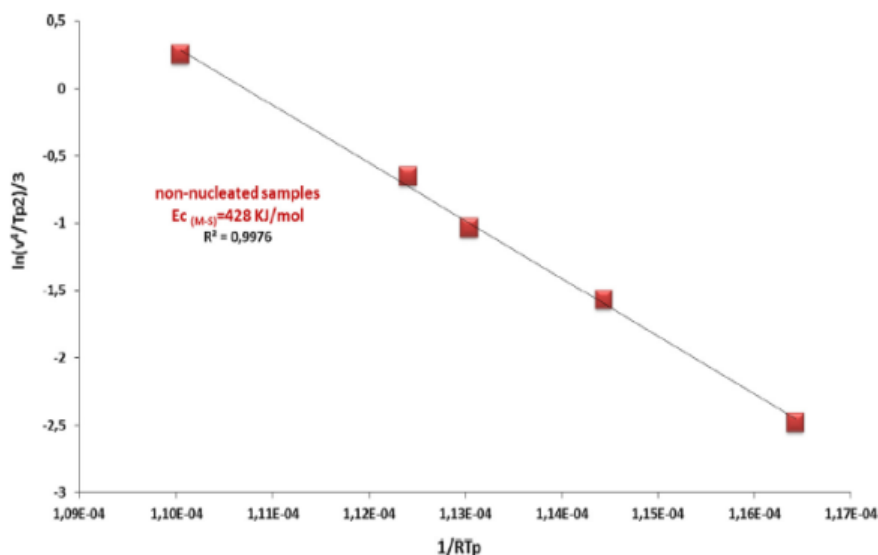


Фигура 46. Активираща енергия на кристализация за обемен образец с и без проведен етап за зародишообразуване, изчислено с уравнението на Kissinger: фигура от статия Ljatif E., Kamusheva A., Grozdanov A., Paunović, Karamanov A., “Optimal thermal cycle for production of glass-ceramic based on wastes from ferronickel manufacture”, Ceramic International, 41, 2015, 11379–11386

Процесът на фазообразуване се изследва като са направени ДТА-изследвания при различни скорости на нагряване ($5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ и $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) и е получена информация за кинетиката на кристализационния процес. Резултатите за активизиращата енергия на образците с и без предварително проведен етап за зародишообразуване (45 min при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$), получени с помощта на уравнението на Kissinger (виж гл. 2, ур. 10) са представени на фигура 46:

Разликата в стойността на двете активизиращи енергии е доказателство за наличие на интензивен процес на зародишообразуване. Ако се приеме, че растежът на кристалите е в трите посоки на пространството (типично за кристализация на пироксен в подобни

състави), резултатът за образците без етап за зародишообразуване се получава от ур. 11 (виж гл. 2), като се използва, че $m = 4$ и $n = 3$. Резултатите са показани на фигура 47 и така получената стойност на E_C е подобна на тази, получена при образца с проведен етап за зародишообразуване, изчислена по ур. 10 (гл. 2).



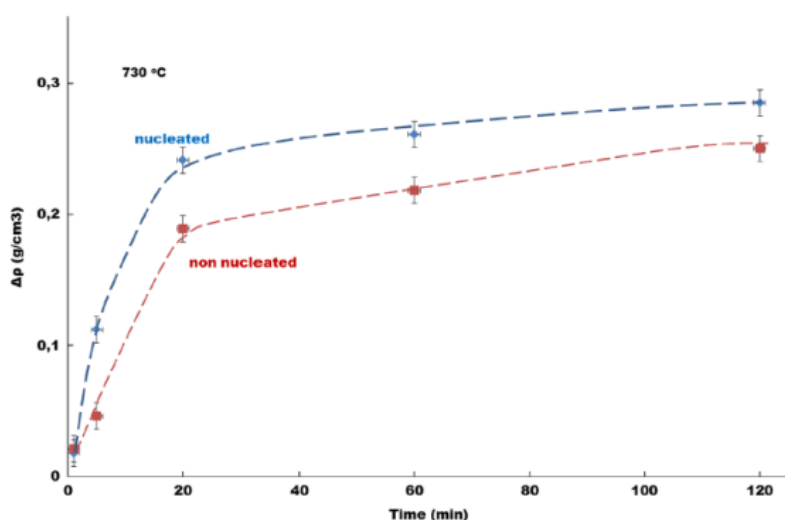
Фигура 47. Активираща енергия на кристализация на образец без проведен етап за зародишообразуване – по уравнението на *Matusita* и *Sakka*: фигура от статия Ljatif E., Kamusheva A., Grozdanov A., Paunović, Karamanov A., “Optimal thermal cycle for production of glass-ceramic based on wastes from ferronickel manufacture”, *Ceramic International*, 41, 2015,

4.4.4. Определяне на температура за стъпало за кристален растеж

Пикнометричните измервания се осъществяват с газов пикнометър *AccuPyc 1330*.

Плътноста на началното стъкло е около 2.86–2.88 g/cm³; след провеждане на етап за зародишообразуване тя се увеличава с 0.02–0.03 g/cm³, а след етапа за кристален растеж – с 0.02–

0.28 g/cm³. Максимално достигнатата плътност (2 h при 730 °C) е 3.17–3.18 g/cm³, което съответства на образуването на около 52±3 % пироксенова фаза.



Фигура 48. Зависимост на плътностната разлика на образци с и без предварително проведен етап за зародишообразуване, обработени при различни времена на задръжка при 730 °C: фигура от статия Ljatif E., Kamusheva A., Grozdanov A., Paunović, Karamanov A., “Optimal thermal cycle for production of glass-ceramic based on wastes from ferronickel manufacture”, *Ceramic International*, 41, 2015, 11379–11386

етап за зародишообразуване след 2 h при 730 °C) показват, че процентът на образуваната кристална фаза намалява с повишаване на температурата. Този резултат е типичен за изследваната система [Romero and Rincon, 1998; Karamanov and Pelino, 2001a; Höland and Beall, 2002] и се обяснява с намаляване на пресищането с увеличаване на температурата.

Разликата в плътността и процента на отделената кристална фаза след задръжка от 5 min при различни температури са обобщени в таблица 15 .

Таблица 15. Плътностна разлика, $\Delta\rho$, и процент кристална фаза в зависимост от температурата, T_0 , при време на задръжка от 5 min

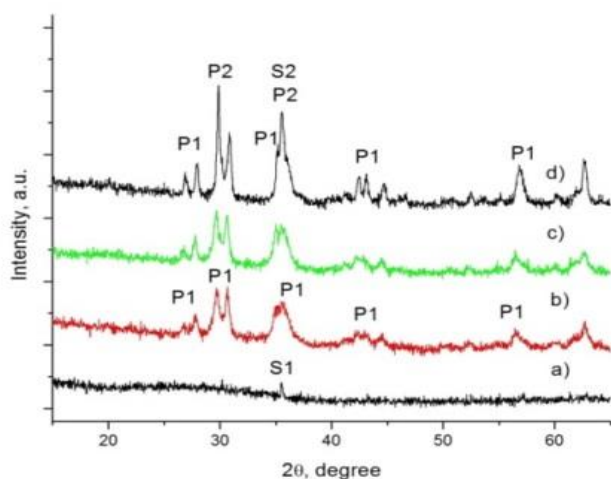
| T_0 (°C) | Образец без проведен етап за зародишообразуване | | Образец с проведен етап за зародишообразуване | |
|------------|---|------------------|---|------------------|
| | $\Delta\rho$ | % кристална фаза | $\Delta\rho$ | % кристална фаза |
| 710 | 0.02 | 4 | 0.01 | 2 |
| 730 | 0.07 | 14 | 0.13 | 25 |
| 750 | 0.22 | 42 | 0.24 | 46 |
| 770 | 0.23 | 43 | 0.26 | 53 |

Плътностната разлика е по-голяма за образци с предварително проведено стъпало за зародишообразуване и различните температури значително влияят върху скоростта на кристален растеж: при 770 °C се достига максимална кристалност от 52-54 % само след 5-10 min; при 750 °C максималната кристалност е 55-57 % и се достига след 30-40 min, докато при 710 °C процентът кристална фаза е едва 10-13 % дори и след задръжка от 2 h.

Оптималната температура на кристализация е при около 750 °C, докато оптималното време за кристален растеж е между 45-60 min. При по-ниска температура времето за протичане на кристализационния процес се увеличава значително, а при по-висока се очаква понижаване на кристалността. Освен това при много висока скорост на кристализация се очаква проблем с образуването на хомогенна кристална структура поради трудности с пренос на топлина по време на кристализационния процес.

4.4.5. Фазов състав на стъклокерамика (2)

Изследвани са различни проби с и без предварително проведен етап за зародишообразуване (задръжка от 1 h при 650 °C) и стъпало за кристален растеж (1 min, 5 min и 60 min при 730 °C).



Фигура 50. Рентгенограма на начално стъкло (a) и образци с проведен етап за зародишообразуване и кристален растеж с време на задръжка от 1 min (b), 5 min (c) и 60 min (d)

Тези образци са означени по следния начин: $GC_{0.0}$ (начално стъкло), $GC_{0.1}$, $GC_{0.5}$, $GC_{0.60}$, $GC_{60.1}$, $GC_{60.5}$ и $GC_{60.60}$, като първото число показва времето за задръжка на стъпало за зародишообразуване, а второто – на стъпало за кристален растеж. Описаните процеси са изследвани с рентгенова дифракция. Рентгенограмите на изходното стъкло и проби при различни времена на термообработка са получени с помощта на *Philips PW-1050* при CuK_{α} радиация.

Рентгенограмите на началното стъкло (a), на образците $GC_{60.1}$, $GC_{60.5}$ и $GC_{60.60}$ (съответно b, c и d) са представени на фигура 50.

Спектърът на началното стъкло доказва наличие на малко количество шпинелна фаза. Дихромният триоксид има слаба разтворимост в силикатни стопилки и когато началната концентрация на този оксид е по-висока от 0.7-1.0 wt. % част от него се утаява в „първични“ шпинелови кристали още по време на охлаждане на стопилката. „Първичният“ шпинел (означен със S1) е характеризирани като твърд разтвор между две шпинелови фази $MgO.Cr_2O_3$ (ICSD171106) и Fe_3O_4 (ICSD158742).

Останалата част от количеството на оксида може да доведе до образуване на „вторичен“ шпинел (означен с **S2**) при ниски температури.

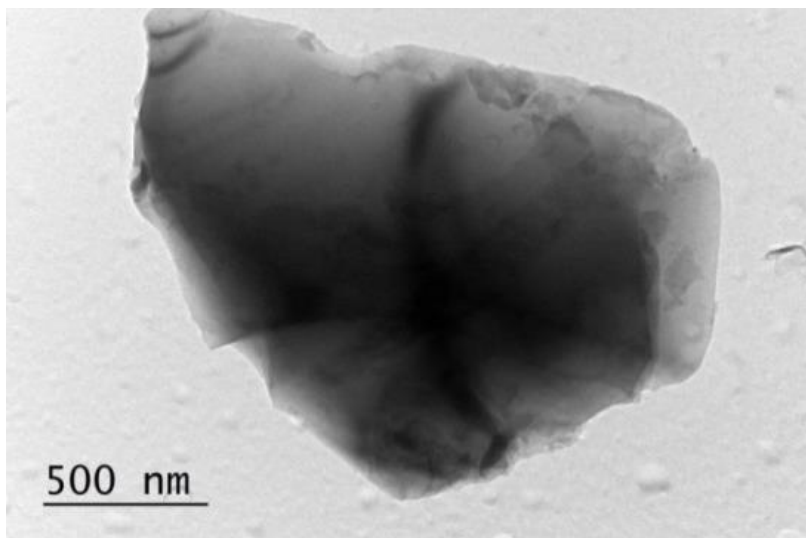
След задръжка от 1 min при 730 °C заедно със **S1** се открива и пироксенова фаза (означена с **P1**). След задръжка от 5 min нейното количество леко се увеличава.

На рентгенограма на крайната стъклокерамика (фигура 52-d) се вижда, че заедно с **P1** се образува и нова пироксенова фаза (означена с **P2**), както и че този нов пироксен се превръща в основната кристална фаза в материала. Рентгенофазовият анализ показва, че **P1** се характеризира с размер на елементарната клетка от $V \sim 428 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, докато **P2** – с $V \sim 422 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Тази разлика е индикация, че химичният състав на двете пироксенови фази варира в определени граници. Наблюдава се увеличение на шпинелната фаза, което може да бъде свързано с образуването на „вторичния“ магнетитов шпинел.

4.4.6. Морфология на стъклокерамика (2) с СЕМ, ЕДС и ТЕМ

Кристалните фази, получени при различни режими за зародишообразуване и кристален растеж са изследвани с помощта на СЕМ (*JEOLJSM 6390*) и ЕДС-анализ (*Oxford INCA Energy Dispersive X-ray Spectrometer*). Преди провеждане на изследването пробите се шлифват, полират и ецват с 2 % HF за три секунди и се покриват с много тънък слой злато. Структурата на крайната стъклокерамика и елементния състав се установява и с FESEM (*Ziess Merlin*), с помощта на високоефективен HE-SE2-детектор.

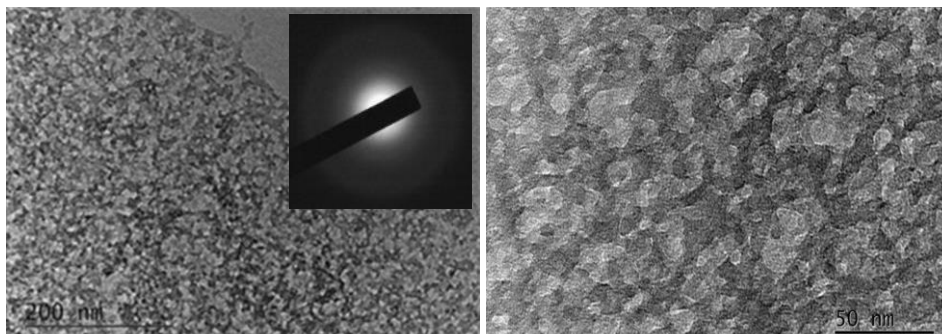
Изследвани са образците **GC₀₋₀** (начално стъкло), **GC₀₋₁**, **GC₀₋₅**, **GC₀₋₆₀**, **GC₆₀₋₁**, **GC₆₀₋₅** и **GC₆₀₋₆₀**, като първото число показва времето на задръжка на стъпало за зародишообразуване, а второто – на стъпало за кристален растеж.



Фигура 51. ТЕМ-изображение на люспа от **GC₀₋₀** начално стъкло

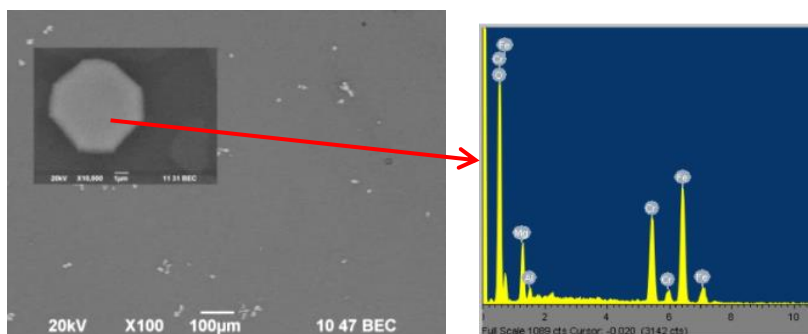
Отделни fino смлени частици от изходното стъкло без термична обработка – **GC₀₋₀** (начално стъкло) и от образец **GC₆₀₋₁** след диспергиране в дестилирана вода и ултразвукова баня са фиксирани върху стандартна медна мрежичка и са наблюдавани с HRTEM (*JEOL JEM 2100*) при ускоряващо напрежение 200 kV. Полученото TEM изображение на люспа от **GC₀₋₀** показва хомогенна структура (фиг. 51), а нейният аморфен характер е потвърден с SAED.

В същото време на изображение, получено от образец **GC₆₀₋₁** (фиг. 52) се наблюдава наличие на нехомогенна структура. По-тъмните области показват зони, изградени от елементи с по-голям атомен номер или материал с по-висока плътност. Съответната дифракционна картина на зона от полученото изображение (SAED) (фиг. 52) категорично потвърждава аморфната структура на изследваната проба. При по-голямо увеличение се забелязват типични области с размери около 30-50 nm, наподобяващи малки сферични частици. Това показва, че при термообработка за допълнителен етап на зародишообразуване вероятно протича процес на течно-течносно разслояване.



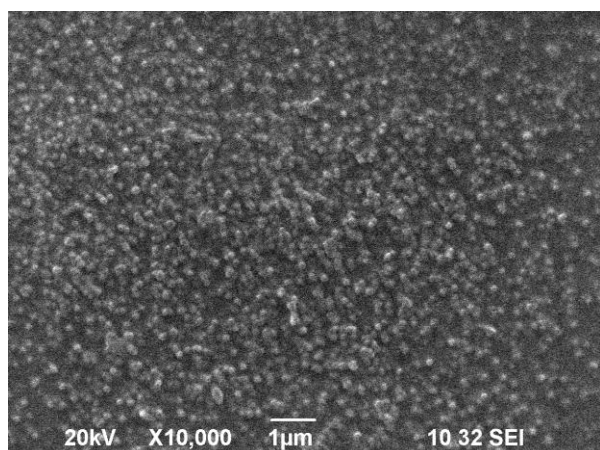
Фигура 52. TEM и SAED на образец GC_{60-1}

С помощта на SEM е изследван образец (GC_{0-1}) със задръжка 1 min при 730 °C (без проведено допълнително стъпало за зародишообразуване). SEM изображенията показват, че фазообразуването все още е в начален стадий и се формират т.нар. „първични“ шпинели (S1). Разпределението на тези кристали в основната матрица на проба GC_{0-1} е представено на фигура 53. При по-голямо увеличение на тези частици (малката снимка на фиг. 53) се вижда тяхната форма и размери: хексагонални кристали. Това са „първичните“ шпинелни кристали, образувани по време на охлаждането.



Фигура 53. SEM-изображение в BEC-режим, образец GC_{0-1} и ЕДС-анализ на „първичния“ шпинел

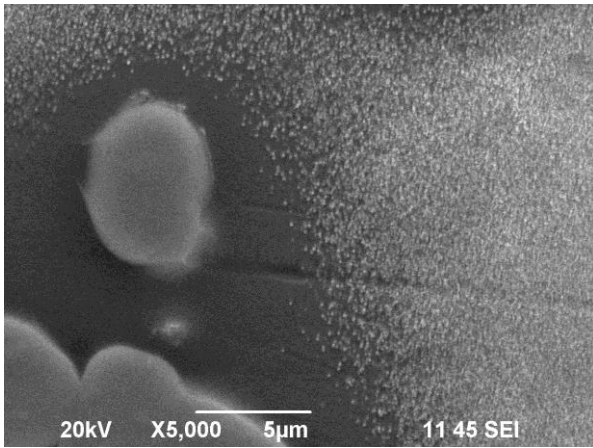
Размерът на образуваните „първични“ шпинели е между 3 и 10 μm . ЕДС анализът показва, че те се характеризират със сравнително постоянен химичен състав (wt. %): $36 \pm 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, $23 \pm 2 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ и $41 \pm 3 \text{ MgO}$. Резултатите потвърждават XRD-анализа за образуване на твърд разтвор между $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 още по време на охлаждането на стопилката. Тъй като процентът на MgO е по-голям от този на Cr_2O_3 , може да се приеме, че желязото участва в образуване на твърди разтвори предимно като Fe_2O_3 . Това означава, че в основната матрица на стъклото се очаква леко повишение на съотношението $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, което може да благоприятства образуването на „вторичен“ магнетитов шпинел. Освен това общият обем на Cr-Mg-Fe шпинелна фаза е около 4-6 % и може да се предположи, че Cr_2O_3 е концентриран главно в „първичния“ шпинел.



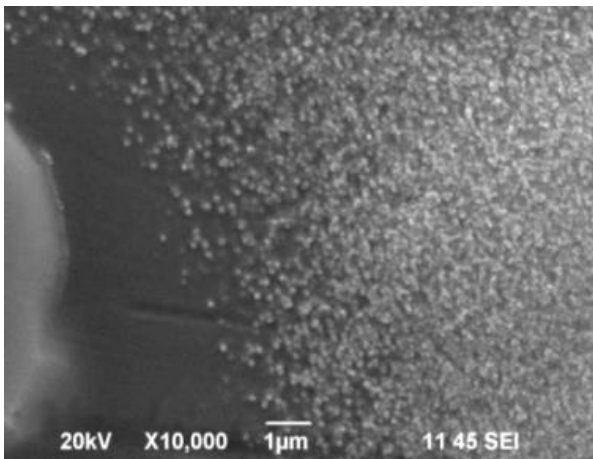
Фигура 54. SEM-изображение, SEI-режим, образец GC_{0-1}

Морфологията на основната матрица на началното стъкло след задръжка от 1 min при 730 °C (образец GC_{0-1}) е показана на фигура 54. Наблюдава се двуфазна структура, която би могла да бъде причислена към бинадално течно-течно разслояване. Това твърдение потвърждава резултата на фигура 52, получен от TEM.

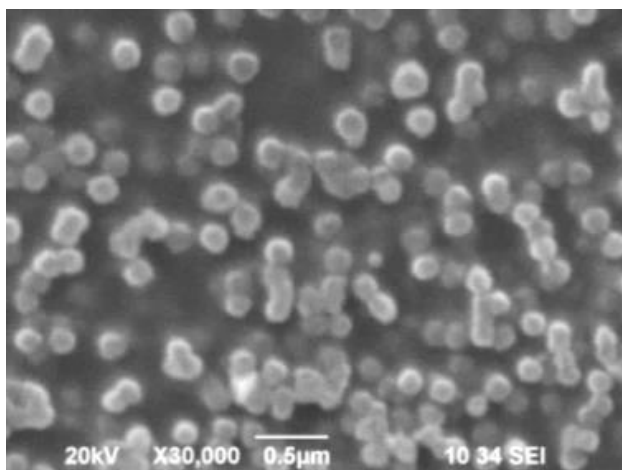
На фигура 55 е показано изображение от образец GC_{60-1} при голямо увеличение, на което се наблюдава група от „първични“ кристали от шпинел (S1). Около тях се наблюдава „хомогенно“



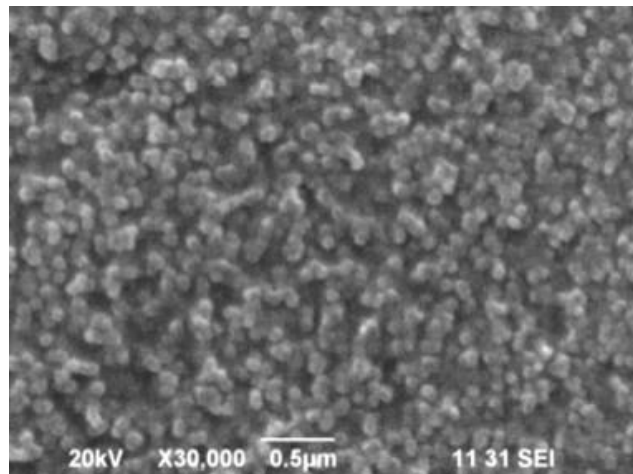
Фигура 55. SEM-изображение, SEI-режим, образец GC_{60-1}



Фигура 56. Кристал от шпинел, заобиколен от аморфна фаза, образец GC_{60-1}



Фигура 57. SEM-изображение на зона, свободна от „първичен“ шпинел – образец GC_{0-1}



Фигура 58. SEM-изображение на зона, свободна от „първичен“ шпинел – образец GC_{60-1}

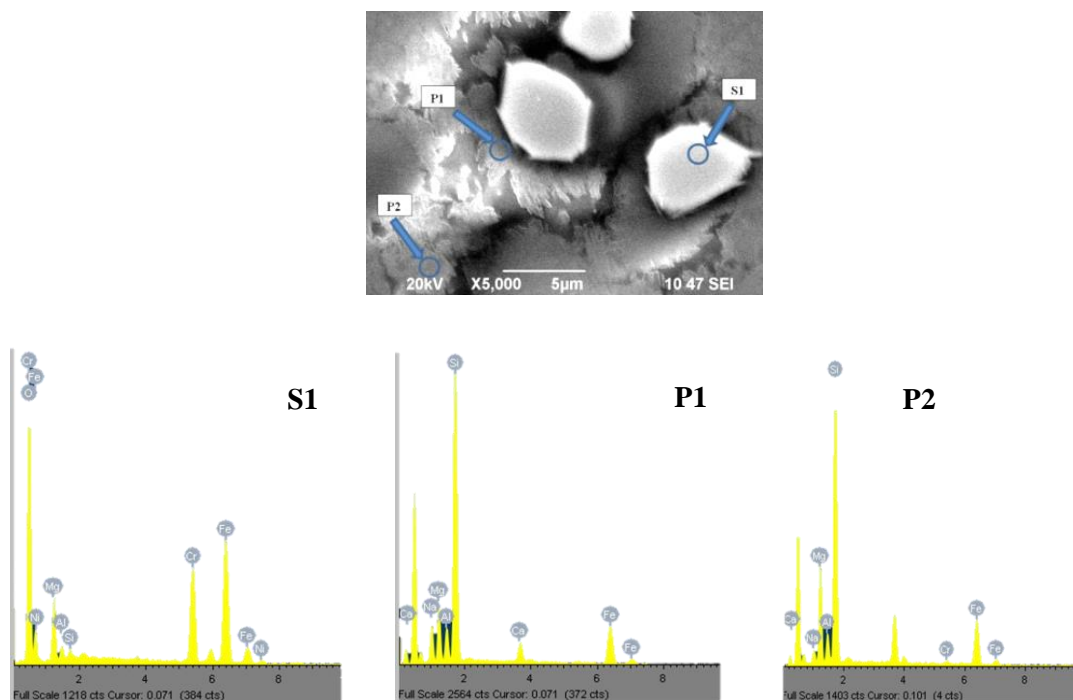
Допълнителен анализ показва, че броят на тези капки в μm^2 се увеличава от 15 ± 5 за образец GC_{0-1} и до 50 ± 10 за образец GC_{60-1} . Благодарение на допълнително проведения етап за зародишообразуване броят на капките нараства с повече от един порядък. Този резултат може да бъде обяснен с направената хипотеза, че по време на етапа на зародишообразуване протича бинадално течно-течно разделяне.

кристализационно поле без наличието на капки, чиято ширина варира между 5 и 10 μm . Едно от възможните обяснения за тази структура е създаването на дифузионен двор около кристалите от „първични“ шпинели.

Тези характеристики са по-ясно изразени на изображението при по-голямо увеличение, което показва кристал от „първичен“ шпинел, заобиколен от аморфна фаза (фиг. 56). В същото време основния обем на образца (който е около 80-85 %) се характеризира с „нехомогенна“ структура, в която се образуват малки сферични частици, богати на тежки елементи (вероятно желязо). Тези капки стават все по-фини и по-фини с отдалечаване от зоната на „първичния шпинел“. Наблюдава се и начален процес на растеж на пироксен върху „първичните“ шпинели.

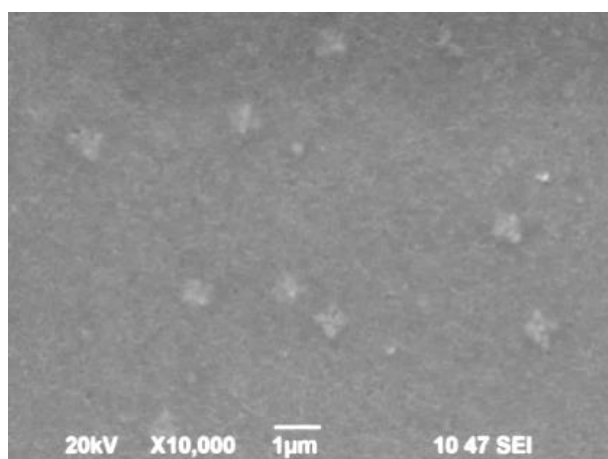
При сравняване на основната структура на изображенията на проби GC_{0-1} и GC_{60-1} се установи, че отдалечените области от „първичните“ шпинели показват различия. Без термична обработка при 650 $^{\circ}C$ размерът на богатите на желязо капки е в интервала 150-250 nm (фиг. 57), докато след проведен допълнителен етап за зародишообразуване размерът на капките намалява до 50-70 nm и броят им значително се увеличава (фиг. 58).

По-подробно е изследвана структурата на основната матрица на следните образци – GC_{0-60} и GC_{60-60} . В GC_{0-60} (фиг. 61) кристализационният процес не е напълно завършен и пироксеновите кристали се характеризират със сферолитна структура.



Фигура 61. СЕМ-изображение на образец GC_{0-60} с ЕДС-спектър на образуваните кристални фази *S1*, *P1* и *P2*

Видимо е, че заедно с пироксеновите кристали (**P1**), растящи върху „първичния шпинел“ в основната матрица се наблюдава съществен кристализационен процес на образуване на нова пироксенова фаза (**P2**). Размерът на новите пироксенови сферолити е в интервала 3-6 μm . По време на последвалата термична обработка малките капки, богати на железни оксиди се превръщат в малки магнетитни кристали и в основната матрица на стъклокерамиката кристализира втората пироксенова фаза **P2**.



Фигура 62. СЕМ-изображение на образец GC_{60-60} , обработен със задръжка 60 min при 730 °C

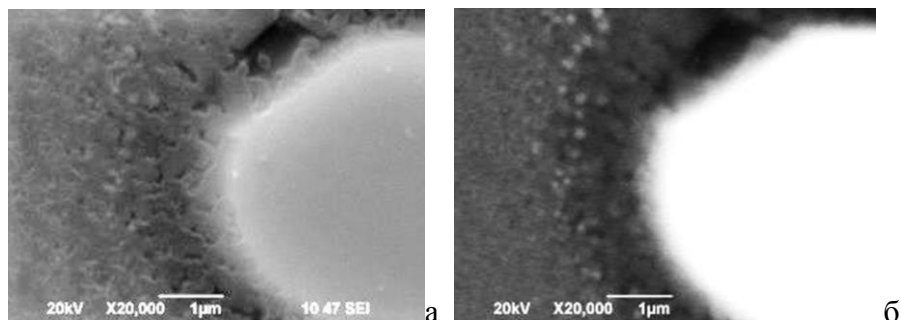
ЕДС-спектрите на основните елементи – Fe, Cr, Mg, Ca, Na и Si, съдържащи се в стъклокерамиката са показани на фигура 61. Установени са наличие на „първичните“ шпинели (**S1**) и на двете пироксенови фази (**P1**, **P2**) фази. Пироксеновата фаза, растяща в дифузионния двор на „първичния“ шпинел се характеризира с по-висока концентрация на Ca^{2+} и Na^+ , докато в новообразуваната втора пироксенова фаза **P2** концентрация на Mg^{2+} е по-висока. Резултатите са в съответствие с XRD-данните, както за пироксеновите фази **P1**, така и за **P2** и обясняват разликите в обема на елементарни им клетки.

Крайната структура на стъклокерамиката с проведен допълнителен етап за зародишообразуване (образец GC_{60-60}) е показана на фигура 62. Поради много малките размери на кристалите и високата степен на кристалност е трудно да се разграничат отделните кристали:

Едни от най-интересните снимки на GC_{60-60} са получени със СЕМ. Фазообразуването в този образец е завършено и формирането на двете пироксенови фази е много добре разграничимо. Фигура 63-а и фигура 63-б визуализират растежа на отделните пироксенови кристали (**P1**) върху

S1, както и образуването на фини пироксенови кристали (**P2**) в заобикалящата зона. В тази област могат да бъдат наблюдавани малки площи с размери 0.1-0.2 μm и висока концентрация на тежки метали, отговарящи на **S2**.

В проба **GC₆₀₋₆₀**, където кристализационният процес практически е завършил размерът на двата вида пироксенови кристали (**P1** и **P2**) е много малък, което е следствие от ефективно проведеното стъпало за допълнителен процес на зародишообразуване.

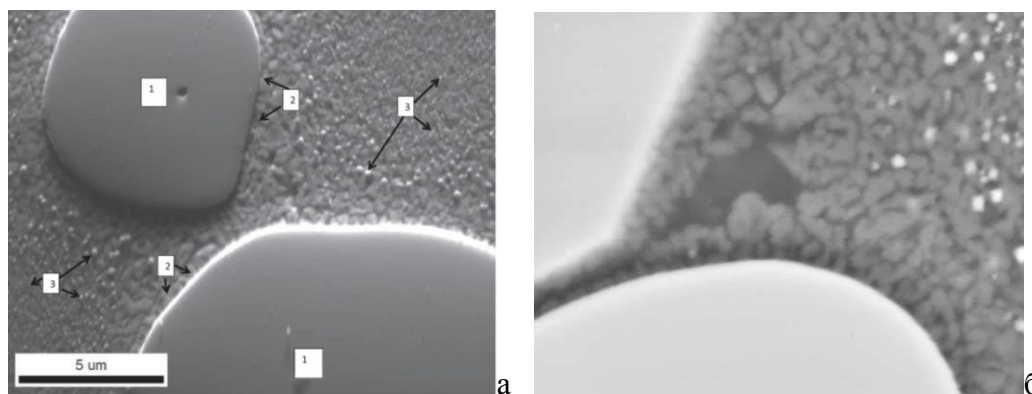


Фигура 63. СЕМ-изображения при различен режим на работа (BEI – а; SEI - б); образец **GC₆₀₋₆₀**

4.4.7. Крайна структура на *стъклокерамика (2)* с FESEM

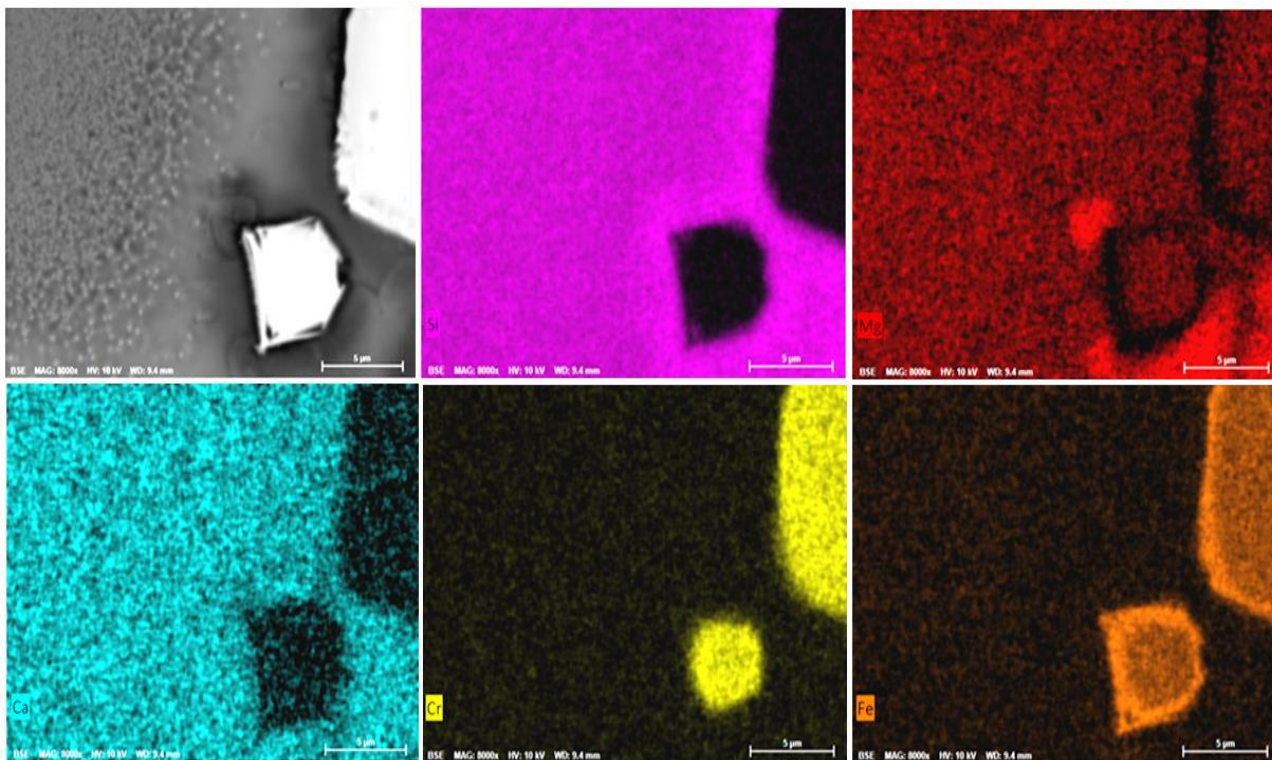
С цел да допълнително изследване на крайната структура на *стъклокерамика (2)* се използва техниката FESEM и ЕДС картографиране на основните химични елементи (Fe, Cr, Mg, Ca, Na и Si).

На фигура 64а и 64б е показано изображение на „първични“ шпинели и размер на пироксеновите кристали 0.3-0.6 μm , които растат върху тях. Освен това се наблюдават малки „вторични“ шпинели и фина пироксенова фаза **P2**. Потвърждава се, че размерът на „вторичните“ шпинели намалява с отдалечаване от дифузионния двор.



Фигура 64. FESEM изображение на образец **GC₆₀₋₆₀**, което показва зона около „първичен шпинел“ – **S1**; 1. „първичен шпинел“: Fe-Cr-Mg; 2. пироксенови кристали **P1**; 3. магнетитни кристали

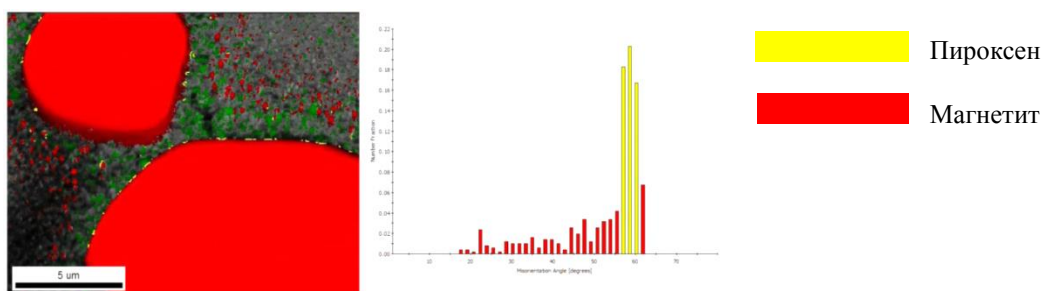
FESEM изображението на структурата на крайната стъклокерамика показва наличие на „първичен шпинел“: Fe-Cr-Mg (1), пироксенови кристали **P1** (2), образувани в зоната на дифузионния двор и малки магнетитни кристали (3). Добре се вижда, че размерите на вторичния магнезиев шпинел намалява с отдалечаване от „първичния“ шпинел. Независимо от малкия размер на кристалите за разлика от „първичния“ шпинел ЕДС-анализът на „вторичния“ шпинел показва присъствие предимно на желязо.



Фигура 65. ЕДС-картографиране на крайната стъклокерамика (2)

На фигура 65 е показано ЕДС-картографирането, което потвърждава, че концентрацията на силиций, натрий и калций е по-висока в областта на дифузионния двор, докато тези на желязо и магнезий са по-високи в основната матрица. Това е в съответствие с ЕДС-данните за двата пироксена на проба **GC₀₋₆₀**. Потвърдено е, че количеството на хром извън „първичните“ шпинели е незначително. Независимо от малкия размер на наблюдавания „вторичен“ шпинел **S2**, може да се приеме, че фазата има състав, близък до този на магнетит с ниско съдържание на хром.

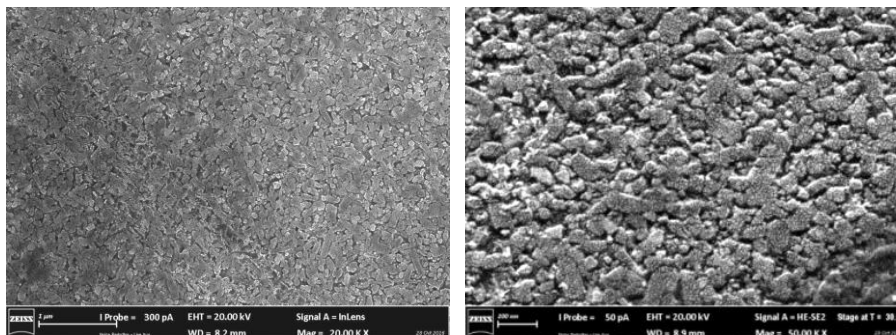
Растежът на пироксен върху шпинел е типично явление за тези две фази в подобни системи [Strnad, 1986; Romero and Rincón, 1999c]. В настоящето изследване растежът на пироксеновата фаза **P1** се потвърждава чрез анализ с електронно-микроскопска дифракция, включващ усреднената взаимна ориентация на съседни зърна. Разпределението на ориентацията на зърната от магнетит и пироксен ясно показват предпочетен ъгъл на ориентация от 60° на границата между двете фази. В допълнение може да се отбележи, че всички кристали **P1** нарастват перпендикулярно на повърхността на шпинела. Тези резултати са представени на фигура 66:



Фигура 66. EBSD ориентационен анализ на кристали. Карта на кристалните фази (ляво) и съответстващото разпределение на разликите в ориентационните ъгли на шпинелните и пироксеновите зърна (дясно). Предпочетената 60° -ова разлика е показана в жълто

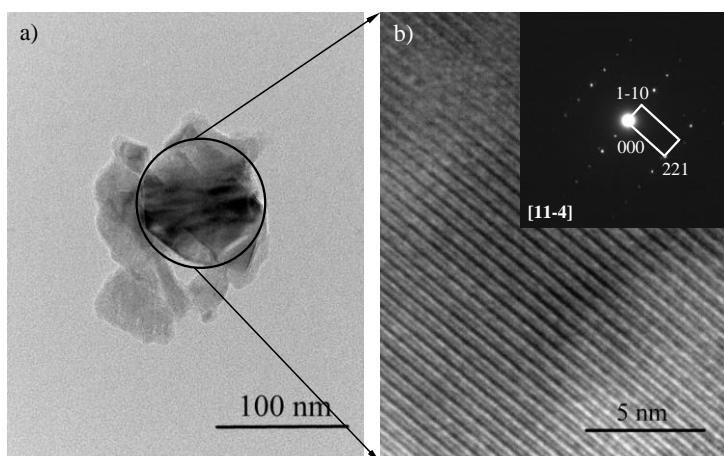
На фигура 67 е показана основната матрица на проба **GC₆₀₋₆₀** (т.е. зоната, свободна от „първични“ шпинели), в която преобладава кристална фаза **P2**. Забелязва се високата степен на кристалност на крайната стъклокерамика. Размерът на образуваните пироксенови монокристали с формата на

призми е под 200 nm. Допълнителен анализ показва, че броят на тези пироксенови кристали е 80 ± 15 в μm^2 . Тази стойност е малко по-висока от богатите на желязо капки в проба **GC₆₀₋₁** и потвърждават, че „вторичните“ шпинели действат като хетерогенни зародиши за основния кристализационен процес.



Фигура 67. FESEM изображение на образец **GC₆₀₋₆₀**, което показва основната структура на стъклокерамиката (свободна от “гървични шпинели”)

Образец **GC₆₀₋₆₀** е изследван и с TEM. Получените изображения и дифракционна картина потвърждават, че основната пироксенова фаза (**P2**) се състои от монокристали (**фигура 68**). Единичен пироксенов кристал е вграден в аморфната стъклена матрица с по-малък контраст. SAED-анализът показва единична кристална структура на частицата и ориентация по зоналната ос [11-4]. Идентификацията на фазата доказва наличие на моноклиничен клинопироксен с параметри на клетката: $a=9.724$, $b=8.875$, $c=5.281$, $\beta=107.24$ (PDF 85-1740), което е в съответствие с данните от XRD-анализа.



Фигура 68. BFTEM на единичен кристал от **P2(a)**; HRTEM изображение на оградената област и SAED (**b**)

4.4.8. Изследване на химическата устойчивост на стъкло (2) и стъклокерамика (2)

В сътрудничество с група изследователи от Македония са проведени изследвания за химическата устойчивост на стъклото и стъклокерамиката. Използван е стандартен тест за излугване – TCLP-тест [Van der Sloot *et al.*, 1997]. Концентрациите на тежките метали след проведения тест се определя с помощта на атомна абсорбционна спектроскопия (AAS) (*PerkinElmer AA400*).

Резултатите от направения TCLP-тест (таблица 17) на полученото стъкло показват, че витрификационният процес е успешен и полученото стъкло притежава голяма химическа устойчивост, съответстваща на инертен материал.

Таблица 17. Концентрация на тежките метали в разтвора след извършване на теста за излугване за *стъкло (2)* и *стъклокерамика (2)* (TCLP) ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)

| | Fe | Ni | Co | Cd | Cu | Mn | Pb | Zn | Cr | As |
|---------------------------|-------------|-------------|----------|-------------|-------------|---------|----------|--------------|------------|--------------|
| Стъкло (2) | 0.42 | 0.31 | < 0.005 | < 0.005 | 0.01 | < 0.005 | 0.02 | < 0.005 | < 0.005 | 0.01 |
| Стъклокерамика (2) | 0.26 | 0.10 | < 0.005 | < 0.005 | 0.04 | < 0.005 | < 0.005 | 0.006 | < 0.005 | 0.003 |
| Допустими стойности* | | 1 | 2 | 0,02 | 5 | | 1 | 5 | 1,0 | 0,2 |

От проведения TCLP-тест на отпадъците е установено, че те могат да се разглеждат като потенциално опасни и преработката или повторното им използване е задължително. За разлика от тях TCLP-тестовете на началното стъкло и финалната стъклокерамика ясно показват, че получените материали са напълно инертни. Концентрацията на всички тежки метали е много по-ниска от допустимите граници и намалява с два до четири порядъка в сравнение със стойностите за използваните опасни отпадъци като изходни суровини.

В допълнение измерените механични свойства на материала показват по-високи стойности на плътността, твърдостта и устойчивост към счупване от традиционните шлакситали.

ГЛАВА 5

5.1. Изводи

- 1) Богати на железни оксиди отпадъци, получени от производството на фероникел и стомана, могат да бъдат успешно използвани като основни суровини (70 %) при получаването на стъклокерамики с нетрадиционни състави. Процесът включва витрификация при умерени температури на топене и допълнителна едностъпална или двустъпална термообработка на получените стъкла. По този начин те се превръщат в стъклокерамики с подобрени експлоатационни показатели и отлична химическа устойчивост, водеща до имобилизиране на токсичните елементи в структурата на новите материали.
- 2) Диференциално термичният анализ може да бъде използван като нетрадиционен, бърз и ефективен метод за определяне на оптималните режими на зародишообразуване, като ефективността на термообработката се оценява по температурното отместване на кристализационния ДТА-пик. На базата на тези изследвания е установено, че в *стъкло (1)* не протича типичния процес на зародишообразуване, поради което *стъклокерамика (1)* може да се получи при едностъпален режим. В *стъкло (2)* е установен допълнителен процес на зародишообразуване при оптимална температура 650 °C и време за задръжка 45-60 min, т.е. *стъклокерамика (2)* е получена при двустъпален режим на термообработка.
- 3) С помощта на пикнометричен анализ успешно може да се изследва кристализационния процес. За изследваните стъкла това е възможно благодарение на значителното повишаване на плътността (с около 16 % ± 2%) при образуване на пироксенови фази и в двата материала. При задръжка от 1 h за растеж при 850 °C в *стъклокерамика (1)* се образуват около 40 % кристална фаза и над 2 % кристализационно предизвикана поръзност; в *стъклокерамика (2)* при задръжка от 1 h за растеж при 730 °C се образува около 60 % кристална фаза и не се констатира образуване на кристализационно предизвикана поръзност.

- 4) Разликите в процесите на зародишообразуване и кристален растеж при провежданите термообработки водят до съществени разлики в структурата на двата материала: *стъклокерамика (1)* се характеризира със сферолитна структура с размери 15-20 μm , а *стъклокерамика (2)* основно се наблюдава финокристална структура от пироксенови монокристали с под 200 nm.

5.2. Приноси

- 1) При изследване на стъклокерамиката, получена от отпадъци от производство на стомана е доказано образуването на кристализационно предизвикана порьозност при обемна кристализация. С помощта на пикнометрични изследвания е установено, че при отделянето на първите 30 % пироксенова фаза се наблюдава кристализационно предизвикано свиване и нарастване на обемната плътност на образеца. Последващата кристализация обаче не води до промяна на привидната плътност, а до образуване на кристализационно предизвикана порьозност в обема. Това интересно нетипично явление бе потвърдено с електронна микроскопия.
- 2) При синтеза на стъклокерамика, получена след витрификация на отпадъци от производство на фероникел, е установена структура, дължаща се на завишеното съдържание на оксидите на хром, магнезий и желязо в началните суровини. Съвместното присъствие на тези оксиди е причина за спонтанно образуване на първична шпинелна фаза, обогатена на хромен оксид при охлаждане на стопилката. По този начин голяма част от хрома се извлича от изходната стопилка и в следствие не участва в процесите на кристализация, протичащи в основния обем на стъклокерамиката.
- 3) Установено е, че основната структура на стъклокерамиката, получена от отпадъците от производство на фероникел (около 85 обемни %) е резултат от протичане на течностно разслояване, което води до създаване на много фино кристална магнетитна фаза. Същата служи като основа за растежа на главната пироксенова фаза в материала, която се характеризира с размер на частиците под 200 nm. Това е предпоставка за кратки времена на термообработка и подобрени механични свойства на крайната стъклокерамика.

Списък на трудовете, включени в дисертацията:

Ljatif, E., **Kamusheva, A.**, Načevski, G., Karamanova, E., Grozdanova, A., Karamanov, A., Paunović, P., “*Environmental effects of glass formation from metallurgical solid waste*“, IV International Conference „*ECOLOGY OF URBAN AREAS 2014*“, 9-10th October 2014, Zrenjanin, Serbia, ISBN 978-86-7672-237-2

Kamusheva A., Hamzawy E., Karamanov A., “*Crystallization and structure of glass-ceramic from electric arc furnace slag*“, J. University of Chemical Technology and Metallurgy, 50, 4, 2015, 512-519; 2015: 0,194 (SJR); Q3

Ljatif E., **Kamusheva A.**, Grozdanov A., Paunović, Karamanov A., “*Optimal thermal cycle for production of glass-ceramic based on wastes from ferronickel manufacture*“, Ceramic International, 41, 2015, 11379–11386, 2015: 0,865 (SJR), Q1

Ljatif E., **Kamusheva A.**, Nacevski G. , Karamanova E., Petrovski A. , Grozdanov A. , Karamanov A., Paunović P., “*Thermal and Enviromental Charateristics of Glass produced from Metallurgical Wastes*” , Zastita materijala i zivotne sredine (Materials and Environmental Protection),1, 2015, 11-18

Kamusheva A., Karamanov A. “*Pycnometric evaluation of crystallinity and porosity in pyroxene glass-ceramics from industrial wastes*”, Chemistry: Bulgarian Journal of Science Education, Vol. 25 Number 1, 2016, 21-34; 2015: 0,190 (SJR), Q3.

Karamanov A., Paunović P., Ranguelov B., Ljatif E., **Kamusheva A.**, Načevski G., Karamanova E., Bogoevski S., “*Vitrification of hazardous Fe-Ni wastes into glass-ceramic with fine crystalline structure and elevated exploitation characteristics*”, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5, 2017, 432–441, 2015: 0,810 (SJR), Q1.

Karamanov, A., **Kamusheva, A.**, Karashanova, D., Ranguelov, B., Avdeev, G., “*Structure of glass-ceramic from Fe-Ni wastes*”, Materials Letters, 223, 2018, 86-89, 2016: 0.757 (SJR), Q1.

Karamanov, A., Paunović, P., **Kamusheva, A.**, Ljatif, E., Karamanova, E., Ranguelov, B., Avdeev, G., Grozdanov, A., Nacevski, G., Karashanova, D., *Synthesis, structure and properties of glass-ceramic from Fe-Ni wastes*, in VITROGEOWASTES edited by O. Pinet, J. Ma. Rincon, M. M. Jordan, *In press*

Списък на научните форуми, на които са представяни резултатите, включени в дисертационния труд:

1. 3rd Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, 13-15 май, 2014, София, България
2. VIth International metallurgical congress; 29.05-01.06.2014, Ohrid, Macedonia
3. 16th International conference “Materials, methods and technologies”, 11-15 юни 2014 г. Elenite, Bulgaria
4. 6th Balkan conference on glass science & technology; 18th Conference on glass and ceramics, 01.10–04.10.2014, Nessebar, Bulgaria
5. IVth International Conference „Ecology of urban areas“, 9-10th October 2014, Zrenjanin, Serbia
6. 5th Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, 19-21 април 2016, София, България
7. VII International Matallurgical Congress, 09.06 - 12.06.2016, Ohrid, Macedonia
8. IXth Национална конференция по химия (Наука и технология за по-добър живот), 29.09–01.10.2016; Факултет по химия и фармация на СУ „Св. Климент Охридски“, София, България
9. Vitrification and geopolymerization of wastes for immobilization or recycling, 14.09-15.09.2017, Elche, Spain
10. 7th Balkan conference on glass science and technology, 19th Conference on glass and ceramics, 01.10.-04.10.2017, Nessebar, Bulgaria

Списък на забелязаните цитирания по работите, включени в дисертационния труд:

E Ljatif, A Kamusheva, A Grozdanov, P Paunović, A Karamanov, *Ceramics International*, 2015 41 (9), 11379-11386
се цитира от

- Rafandi, F. I., Firdaus, M. B., Palupi, R. Y., & Fajarin, R. Thermal Resistance Analysis of Nickel Slag with Silicon Carbide Addition as Refractory Material in Reverberatory Furnace., The 2nd International Conference on Materials and Metallurgical Technology 2015 (ICOMET 2015), The 7th International Conference on Sensors ASIASENSE 2015, Surabaya, 4-6 Oktober 2015
- Kritikaki, A., Zaharaki, D., & Komnitsas, K. (2016). Valorization of industrial wastes for the production of glass-ceramics. *Waste and Biomass Valorization*, 7(4), 885-898.
- Silva, R. V., de Brito, J., Lye, C. Q., & Dhir, R. K. (2017). The role of glass waste in the production of ceramic-based products and other applications: a review. *Journal of Cleaner Production*, 167, 346-364.

- Fan, W. D., Liu, B., Luo, X., Yang, J., Guo, B., & Zhang, S. G. (2017) Production of glass–ceramics using Municipal solid waste incineration fly ash. *Rare Metals*, 1-7.
- Guzmán-Carrillo, H. R., Pérez, J. M., Reyes, E. A., & Romero, M. (2017). Coal fly ash and steel slag valorisation throughout a vitrification process. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-10.
- Gu, F., Peng, Z., Zhang, Y., Tang, H., Ye, L., Tian, W., ... & Jiang, T. A Facile Route for Preparing Refractory Materials from Ferronickel Slag with Addition of Magnesia, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, 6 (4), 4880–4889
- Peng, Z., Gu, F., Zhang, Y., Tang, H., Ye, L., Tian, W., ... & Jiang, T. (2018). *Chromium: A Double-Edged Sword in Preparation of Refractory Materials from Ferronickel Slag*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, Just Accepted Manuscript

Kamusheva A., Hamzawy E., Karamanov A., J. University of Chemical Technology and Metallurgy, 50, 4, 2015, 512-519

ce цитира om

- Tutić, E., Jovanović, M., & Mujkanović, A. (2016). *Preparation of Mullite Ceramics from Bayer Electrofilter Fines and Low Kaolinite Clay*. Science of Sintering, 48(2).
- Ghasemi, S., & Shafyei, A. (2017) Production and Crystallization Behavior of an Iron Rich Glass–Ceramic Prepared by Ironmaking and Steelmaking Wastes. *International Journal of ISSI*, Vol. 14 (1), pp. 17-22
- Karayannis, V., Ntampeglitis, K., Lamprakopoulos, S., Papapolymerou, G., & Spiliotis, X. (2017). Novel sintered ceramic materials incorporated with EAF carbon steel slag. *Materials Research Express*, 4(1), 015505.
- Cocić, M., Logar, M., Erić, S., Tasić, V., Dević, S., Cocić, S., & Matović, B. (2017). Application of the Final Flotation Waste for Obtaining the Glass-ceramic Materials. *Science of Sintering*, 49(4), 431-443.
- Jung, W.-G., Back, G.-S., Yoon, M.-J., Lee, J.-W. (2017). *Characteristic of basalt materials derived from recycling steel industry slags*. Korean Journal of Materials Research, 27(5), 281-288.

Alexander Karamanov, Perica Paunović, Bogdan Rangelov, Ejup Ljatifi, Alexandra Kamusheva, Goran Načevski, Emilia Karamanova, Anita Grozdanov, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017 5(1), 432-441

ce цитира om

- Gin, S., Jollivet, P., Tribet, M., Peugeot, S., & Schuller, S. (2017). Radionuclides containment in nuclear glasses: an overview. *Radiochimica Acta*, 105(11), 927-959.
- Gu, F., Peng, Z., Zhang, Y., Tang, H., Ye, L., Tian, W., ... & Jiang, T. A Facile Route for Preparing Refractory Materials from Ferronickel Slag with Addition of Magnesia
- Peng, Z., Gu, F., Zhang, Y., Tang, H., Ye, L., Tian, W., ... & Jiang, T. (2018). *Chromium: A Double-Edged Sword in Preparation of Refractory Materials from Ferronickel Slag*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, Just Accepted Manuscript

ЛИТЕРАТУРА (избрана)

- Augis, A.J. & Bennett, J.E., *Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 13, 283-292, 1388-6150 (1978).
- Avramov I., Dependence of the parameters of equations of viscous flow on chemical composition of silicate melts, *J. Non-Cryst. Solids* 357 3841–3846 (2011).
- Besborodov M.A., *Glass–Ceramic Materials* (in Russian), Nauka i Technika, Minsk (1982).
- Boccaccini, A.R., Rawlings, R., *Glass – ceramics from waste materials*. Mater. World 10(5), 16-18 (2002).
- Chinnam, R.K., Francis, A.A., Will, J., Bernardo, E., Boccaccini, A.R., *Review. Functional glasses and glass-ceramics derived from iron rich waste and combination of industrial residues*, *J. Non-Cryst. Sol.* 365, 63-74 (2013).
- Colombo, P., Brusatin, G., Bernardo, E., Scarinci, G., *Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products*, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 7, 225-239 (2003).
- Donald I.W., *The crystallization kinetics of a glass based on the cordierite composition studied by DTA and DSC*. *J. Mater. Sci.* 30, 904 – 915 (1995).
- Donald, I.W., *Crystallization of Iron Containing Glass*; presented at the TC 7 Meeting of ICG, San Francisco, CA (1998).
- Fokin V.M., A. Karamanov, A.S. Abyzov, J.W.P. Schmelzer, E.D.Zanotto, *Stress-induced Pore Formation and Phase Selection in a Crystallizing Stretched Glass*, in : *Glass - Selected Properties and Crystallization*, Jurn W. P. Schmelzer (Ed.), Berlin, De Gruyter, 441–479 (2014).
- Guo, H. W., Wang, X. F., Gao, D. N., *Non-isothermal crystallization kinetics and phase transformation of Bi₂O₃–SiO₂ glass-ceramics*, *Science of Sintering* 43, 353-362 (2011).
- Gutzow, I., Pascova, R., Karamanov, A., Schmelzer, J., *Kinetics of Surface Induced Sinter Crystallization*, Proceedings of the V-th Otto-Schott-Colloquium, Jena, Germany (1994).
- Gutzow I, Shmelzer J., *The Vitreous State -Structure, Thermodynamics, Rheology and Crystallisation*. Berlin, New York, Springer Verlag (1995).
- Höland, W., Frank, M., Rheinberger, V., *Surface crystallization of leucite in glass*. *J. Non - Cryst. Solids* 180, 292 – 307 (1995a).
- Höland, W., Rheinberger, V., Frank, M., Schweiger, M., *Glass - ceramics for dental restoration*. *Bioceramics* 8, 299 – 301 (1995b).

- Höland, W., Beall, G., *Glass–Ceramics Technology*, The American Ceramics Society, Westerville (2002).
- Horiuchi, S., He, L., *High-resolution transmission electron microscopy. Characterization of high Tc materials and devices by electron microscopy*, 1 (1988).
- Isa, H., *A review of glass-ceramics production from silicate wastes*, *International Journal of the Physical Sciences* **6(30)**, 6781 – 6790 (2011).
- Karamanov, A., Gutzow, I., Chomakov, I., Christov, J., & Kostov, L., *Synthesis of wall-covering glass-ceramics from waste raw materials*, *Glass science and technology*, 67(8), 227-230 (1994).
- Karamanov, A., Taglieri, G., Pelino, M., *Iron-Rich Sintered Glass–Ceramics from Industrial Wastes*, *Chemical Engineering* 16, 3012–3016 (1999b).
- Karamanov, A., Pelino, M., *Evaluation of the Degree of Crystallisation in Glass–Ceramics by Density Measurements*, *J. European Cer. Soc.*, 19, 649-654 (1999c).
- Karamanov A., P. Piscicella, M. Pelino, *The effect of Cr₂O₃ as a nucleating agent in iron rich glass–ceramics*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19, 2641–2645 (1999d).
- Karamanov, A., Pelino, M., *Crystallization phenomena in iron-rich glasses*, *J. Non-Cryst. Sol.* 281, 139-151 (2001a).
- Karamanov, A., Pelino, M., *Influence of the nucleation time-lag on the activation energy in non-isothermal crystallization*, *J. Non-Cryst. Sol.* 290, 173-179 (2001b).
- Karamanov, A., Di Gioacchino, R., Prisciella, P., Pelino, M., *Viscosity of iron rich glasses obtained from industrial wastes*, *Glass Technol.* 43, 34-38 (2002).
- Karamanov, A., Pelino, M., *Sinter-Crystallization in the System Diopside-Albite, Part I. Formation of Induced Crystallization Porosity*, *J. European Cer. Soc.* 26, 2511-2517 (2006).
- Karamanov A., M. Pelino, *Induced Crystallization Porosity and Properties of Sintered Diopside and Wollastonite Glass–Ceramics*, *J. European Cer. Soc.*, 28, 555-562 (2008).
- Karamanov A., L.M. Schabbach, E. Karamanova, F. Andreola, L. Barbieri, B. Rangelov, G. Avdeev, I. Lancellotti, *Sinter-crystallization in air and inert atmospheres of a glass from pre-treated municipal solid waste bottom ashes*, *J. Non Cryst. Solids* 389, 50–59 (2014b).
- Kissinger, H. E., *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*, *Anal. Chem.* 29, 1702-1706 (1957).
- Maczulak A., *Waste treatment: Reducing Global Waste*, (Green Technology) (2009).
- Matusita, K., Sakka, S., *Kinetic study of non-isothermal crystallization of glass by thermal analysis*, *Bulletin of Chemical Research, Kyoto University* 59, 159-171 (1981).
- Moiescu, C., Jana, C., Habelitz, S., Carl, G., Rüssel, C., *Oriented fluoroapatite glass-ceramics*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 248(2-3), 176-182 (1999).
- Ozawa, T., *Kinetics of non-isothermal crystallization*, *Polymer* 12, 150-158 (1971).
- Pannhorst, W., *Glass-Ceramics: State-of-the-Art*, *J. Non-Cryst. Solids* 219, 198-204 (1997).
- Pavlushkin, N.M., *Chemical technology of glass and glass-ceramics (in Russian)*, Strojizdat, Moscow (1983).
- Rawlings R.D., *Production and properties of silceram glass–ceramics. in: Glass–Ceramic Materials – Fundamentals and Applications Series of Monographs on Material Science*, Engineering and Technology, Mucchi Editore, Rinkon LMa., Modena, 1997, pp. 115–133.
- Rawlings, R. D., Wu, J. P., Boccaccini, A. R., *Glass-ceramics: Their production from wastes - A Review*, *J. Mater. Sci.* 41, 733–761 (2006).
- Rincon, J-M., Romero, M., *Glass-Ceramics as Building Materials*, *Materials De Construcción* 46, 242-243 (1996).
- Rogers, P.S., Williamson, J., Bell, J.F., Cambell, M., in *Proc. Int. Seminar Energy Conservation Industry, Applications and Technologies*, edited by A. Strub and H. Ehringer (Commission of the European Communities/VDI) 3, 280 (1984).
- Rogers, P. S., Williamson, J., Bell, J. F., Cambell, M., *Final Report*, Contract No. EUR 10389 EN, Commission of the European Communities (1986).
- Romero M., J. Ma Rincon, *Preparation and properties of high iron oxide content glasses obtained from industrial wastes*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18, 153–160 (1998).
- Sack, W., In: Schott, E. (ed.) *Beiträge zur Angewandten Glasforschung*, Universität Mainz, Stuttgart, 111 (1959).
- Schmelzer, J., Möller, J., Gutzow, I., Pascova, R., Müller, R., Pannhorst, W., *Surface Energy and Structure Effects on Surface Crystallization*, *J. Non-Cryst. Solids* 183, 15-33 (1995).
- Sêsták, J., *Use of phenomenological kinetics and the enthalpy versus temperature diagram (and its derivative - DTA) for a better understanding of transition (crystallization) processes in glasses*, *Thermochimica Acta* 280/281, 175-190 (1996).
- Sigaev, V. N., Lopatina, E. V., Sarkisov, P. D., Stefanovich, S. Y., & Molev, V. I. *Grain-oriented surface crystallization of lanthanum borosilicate and lanthanum borogermanate glasses*, *Materials Science and Engineering: B*, 48(3), 254-260 (1997).
- Stookey, S.D., *Catalyzed Crystallization of Glass in Theory and Practice*, *Ind. Eng. Chem.* 51, 805-808 (1959).
- Stookey, S.D., Ed., *Explorations in Glass*. American Ceramic Society, Westerville, Ohio (2000).
- Strnad Z., *Glass–Ceramic Materials*. Amsterdam: Elsevier (1986).
- Tabata, K., Kikuchi, R., & Sasaki, J., *On the germinating test of the pollen grains of cereals with some nutrient medium*. In *Proc. Crop Sci. Soc. Japan*, Vol. 1(4), 64-76 (1927).
- Tammann, G., *Der Glaszustand*. Leopold Voss Verlag, Leipzig (1933).
- Tashiro, M., *Crystallization of glasses: science and technology*, *Journal of non-crystalline solids*, 73(1-3), 575-584 (1985).
- Van der Sloot, H. A., Heasman, L. and Quevauviller Ph. *Harmonization of leaching/extraction tests*. Elsevier, Amsterdam (1997).
- Wang, M. C., Li, W. L., Cheng, C. W., Chang, K. M., Chen, Y. F., His, C. S., *The phase transformation and crystallization kinetics of (1-x)Li₂O-xNa₂O-Al₂O₃-4SiO₂ glasses*, *Materials Chemistry and Physics* 123, 203-209 (2010).
- Williams, D. B., Carter, C. B., *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Microscopy and Microanalysis; Cambridge, 16 (1) (2010).
- Xu, X., Ray, C., Day, D., *Nucleation and Crystallization of Na₂O-2CaO-3SiO₂ Glass by Differential Thermal Analysis*, *J. Am. Cer. Soc.* 72, 909-914 (1991).
- Zanotto, E.D., *Crystallization of Glass: a Ten Year Perspective*, *Chim. Chronica, Newseries* 23, 3-17 (1994).