--- К У М У Л А Т И В Н А Х А Б И Л И Т А Ц И Я ---

На тема:

С И Н Т Е З И Ф И З И К О Х И М И Ч Н О О П И С А Н И Е Н А И Н О В А Т И В Н И П Е Н О М А Т Е Р И А Л И О Т О Т П А Д Н И С У Р О В И Н И

Д-р Николай Б. Йорданов,

Институт за физикохимия, Българска Академия на Науките, ИФХ-БАН,

Секция „Фазообразуване, кристални и аморфни материали”,

1113-София

njordanov@ipc.bas.bg

I. Въведение.

98 процента въздух, или иначе казано пеноматериал. В съвременното материалознание пените се класифицират трудно като вид, тъй като могат да са както органични, така и неорганични по природа. Могат също така да са кристални, стъклокристални или аморфни по структура. Могат да имат широк диапазон от механични, изолационни и термични свойства. Могат да се получават, както химично, така и физично при стайна температура или при температури над 1000 ^{o}C. Но най-важното е, че всички те са значително по-леки от вплътнените кристални, стъкловидни или синтеровани материали и са изградени от една или няколко популации по размер на многобройни мехурчета с тънки стени, получени при застиване от газоотделяне във вискоеластична среда, или при бурно разбъркване, при наличие или в

отсъствие на повърхностно-активни вещества, познати в литературата като ПАВ. Тези затворени мехурчета, в зависимост от химичния механизъм на получаването им, могат да съдържат различни газове (а не само атмосферен въздух, което е и по-нетипично) като кислород, въглероден диоксид и т.н.

Съдържанието на затворена газова фаза може да варира, като типичен интервал за добър пеноматериал е 75 – 98 об. %. Тези материали се харастеризират с термоизолационни, звукоизолационни, химично устойчиви и хидроизолационни свойства.

Повърхността им може да е добре глазирана с приятна външност и с изцяло затворени пори, както и адхезионно залепена за друг материал, заедно образуващи композитна сандвичева структура, желана в съвременната строителната индустрия. Синтезът на синтерована стъклокерамика зависи от връзката между вискозно синтероване и кристализация, докато производството на стъклокерамични пени зависи от баланса между привидното вискозно синтероване и отделянето на газ [1].

Отделянето на газ обикновено зависи от реакциите на окисление или разлагане с модифициращите съединения при разпенването на стъклокерамика. Окислителните реакции са свързани с отделянето на COx газ от въглерод-съдържащи съединения като сажди, графит, силициев карбид (SiC) и органични вещества, реагиращи с кислорода в атмосферата.

Типични реакции на разлагане са тези с карбонати или сулфати, водещи до отделяне на CO_2 или SOx [1, 2]. Специален случай е, когато основното стъкло съдържа преходни оксиди (наречени кондиционни

стъклообразуващи вещества- модификатори) – железни оксиди или манганови оксиди, които преминават от по-високо към по-ниско окислително състояние, свързано с отделянето на кислороден газ. Това е действителният основен случай тук, който е предмет на изучаване в представеното изследване.

Производството на стъклокерамика от богата на желязо металургична шлака например, може да бъде прекратено на етапа на получаване само на добре синтерована стъклокерамика и продължено по всяко време до етапа на стъклокерамични пени (в конкретния случай например, на богата на желязо базисна фрита).

Един изключително модерен тренд в наши дни е получаването на авангардни пеноматериали с използването на висок процент отпадни суровини, рециклирани до продукт с висока добавена стойност и нисък въглероден отпечатък. В следващите страници ще направя обобщение на изследователската работа, проведена от мен в тази област на модерното материалознание, довела до настоящата хабилитация, реализирана през последните шест години.

II. Синтероване и кристализация.

Синтероването на стъклокерамика е типичен пример за индуцирано структурно уплътняване на твърда проба. Последното се провокира от вариации в плътността в обема на материала. Това е първата стъпка (освен евентуален паралелен процес на окисление), протичаща по време на

образуването на нов стъклокерамичен материал, определена например чрез линейно термично сканиране. Степента на уплътняване е една от най-важните характеристики на синтерованата стъклокерамика. Тя се определя до голяма степен от гранулометричния състав, способността за кристализация (тенденцията на кристализация) на основното стъкло и скоростта на нагряване на компресираната прахообразна проба. При повишена тенденция на кристализация, синтерованието може да бъде блокирано, защото колкото по-висока е склонността към кристализация, толкова по-ниска е способността за синтероване и обратно, съответно.

Добре известно е, че синтероваемостта на стъклообразен прах може да бъде значително подобрена чрез използване на по-фини фракции стъкло и/или по-високи постоянни линейни скорости на нагряване [1, 2]. Следователно може да се направи заключението (и това всъщност е така!), че и двата процеса трябва да бъдат внимателно балансирани, за да се получи успешно наистина добър материал с повишени показатели. Това означава, че трябва да се избягват и двата крайни случая на минимална или максимална кристализация на стъклокерамиката. Кристалната структура определя стабилността и издръжливостта на материала. Напротив, вид с по-висока кристалност обаче не може да бъде синтерован. В рамките на съвременните познания се приема, че и двата процеса на синтероване и кристализация протичат в един и същ температурен интервал. За целите на теоретичното описание обаче се приема, че етапът на синтероване

предхожда етапа на кристализация. Всъщност синтероването спира след образуването на известен критичен процент кристални фази.

От решаващо значение тук е привидният вискозитет на стъклокерамиката. Неговата стойност трябва да се поддържа в диапазон, такъв че разширяването на структурата да е възможно като образуването и разпространението на отворена порьозност да са временно недостъпни.

Разпенването в изследвания случай се определя от образуването и разпределението на популация от затворени порьозности в обема на материала, дължащо се на освобождаването на газови молекули (най-често кислород) по време на високотемпературното частично редуциране на определени оксиди от по-високо към по-ниско окислително състояние. Това са най-често железните [3] и мангановите [4] оксиди.

Високотемпературният интервал на разпенване показва, че механизмът на образуване на газ е пряко свързан с освобождаването на кислород в резултат на обратимото частично редуциране на Fe(III) и Mn(IV) [4, 5]. Освен това, когато оксидите на желязото и мангана присъстват естествено в достатъчно количество в основната стъклена фрита, това е най-благоприятният случай, защото няма нужда процесът на разпенване да бъде изкуствено и допълнително катализиран. По този начин се образува неорганичен материал чрез автокаталитично разпенване.

През последните десетилетия успешно продължиха изследванията с обемна стъклокерамика, синтерована стъклокерамика и керамика или стъклокерамични пени от различни шлаки и други металургични остатъци.

Разработена е например стъклокерамика от турска доменна шлака, използвайки 3 и 5 мас.% TiO_2 като зародишообразувател [6]. Подобен материал е получен чрез смесване на 57 мас.% доменна шлака с кварцов пясък, доломит, варовик и глина [7]. В това проучване са използвани добавки Cr_2O_3, TiO_2, CaF_2 и LiF, за да се подобри способността за обемна кристализация. Беше изяснено, че Cr_2O_3 и TiO_2 действат като по-добри зародишообразуватели от LiF и CaF_2 и че добавянето им води до образуването на финозърнеста микроструктура. Други стъклокерамики, изработени от железни отпадъци и шлака, намират приложение като архитектурни материали и в химическата промишленост в Китай [8].

III. Експериментална част.

Моите изследвания започнаха първоначално с поставената ми задача за изясняване на влиянието на атмосферата на високотемпературен синтез върху процеса на автокаталитично пенене в термично синтеровани стъкло-кристални вискоеластични тела *in-situ*, в работната камера на безконтактен оптичен дилатометър, комбиниран с високотемпературен нагревен микроскоп, тук НМ, (Hot Stage Microscope, *Англ. ез.*), EXPERT LAB SERVICE, HSS-1400, Модена, Италия, наричани тук обобщено термооптична система, ТОС.

Поради обстоятелството, че целенасочено за синтезите със синтеровани стъклокристални пени използваме химичния “суич” (switch-ключ, *Англ. ез.*)- обратимата частична редукция на редокс двойката Fe(++)

Fe(+++) оксиди (фери/феро) при висока температура, се предполагаше, че присъствието или отсъствието на окислител/редуктор в атмосферата на синтез е от първостепенно значение за протичането на термичния синтез. За целта се наложи организация за изработване и проектиране на затворен съд, в който да се постави цялата ТОС и да се кондиционира затвореният обем с аргонов газ или въздух по избор, и да се изясни влиянието на атмосферата върху процеса на изпенване на неорганични, желязо съдържащи стъкло-кристални материали. В рамките на новоспечелен пост-докторантски проект с МОН на Р България, беше конструиран бюджетен съд, който нарекохме „аргонов бокс" (box- кутия, *Англ. ез.*). Сега вече можехме да експериментираме с атмосферата на синтез и резултатите не закъсняха. Установиха се недвусмислени, технологично важни ефекти.

За целите на настоящите експерименти със синтеровани материали и пени, за синтеза на изследваните проби е използвана шлака от желязо-стоманената компания Helwan, провинция Кайро, Египет (с производствен капацитет за шлака от 30 линейни кт годишно). Тази шлака е сравнително бедна на стъклообразуващи вещества (SiO_2 и Al_2O_3); ето защо трябваше тя да бъде обогатена със силициев диоксид чрез смесване на 70 мас.% шлака и 30 мас.% индустриален пясък.

Изходната шихта от 150 г беше претопена в корундови тигли с използване на електрическа пещ. След 2 часа излагане при температура от 1450 °C, получената хомогенна стопилка беше фиксирана чрез фритоване във вода и беше получена тъмнокафява на цвят стъклена фрита. Така

получената стъклена фрита беше натрошена, смляна няколко пъти в планетарна мелница FRITSCH (Германия) в продължение на 10 минути и пресята под 75 микрона с цифрово програмирана пресяваща машина CISA (Испания).

Изследванията бяха проведени чрез ТОС. Това е утвърден лабораторен метод през последните години, тъй като се оказва надежден и бърз, и вече се използва от много изследователски групи по целия свят [9, 10].

Поведението на синтероване на всички стъклокерамични проби беше изследвано чрез оптична дилатометрия, ОДМ, метод, който позволява измервания с много висока точност. Това се дължи главно на липсата на механичен натиск в системата, както е при класическите контактни дилатометрични устройства. Вместо това се използва монохромна оптична схема в ТОС, използваща две видеокамери, осигуряващи високо увеличение и висока резолюция. Типичните измервания са извършени с време на задържане от 30 минути при 950 °C във въздух или аргон.

Към синтерования стъклен прах се добавя малко количество 7 мас.% воден разтвор на поливинилов алкохол (ПВА), за да се образува лепкава гранулирана маса, която след това се хомогенизира механично и се поставя в матрица с размери 50 × 5 × 3 мм. Приготвят се серии проби с еднаква форма чрез свободно пълнене на материала в пресоваща матрица. След това чрез прилагане на едноосно налягане от 40 мПа в хидравлична пресова машина NANNETTI (Италия) се приготвят проби с почти идеално еднакви

размери и плътности, с повишена якост в „зелено” състояние и намалена порьозност. Впоследствие е необходимо да се извърши стъпка на изгаряне на органичното лепило при 270 °C, преди да се продължи с процесите на термична обработка, за да се отстрани свързващото вещество (напр. ПВА). Изгарянето може да се извърши в ОДМ, отделно, или като първоначална програмирана стъпка, предшестваща етапите на окисление, синтероване и разпенване.

Изследваното термично поведение в диапазона до 1300 °C във въздух и аргон на синтерованите проби беше проучено и анализирано чрез оптичен НМ метод. Доколкото пробите, използвани за ОДМ измервания, имат стандартна паралелепипедна форма (както е описано по-горе), пробите, използвани за НМ измервания, не са еднакви, а представляват изправено-стоящи стандартни мини цилиндри с височина 3 мм.

Освен това, тенденциите на разпенване на пробите бяха изследвани чрез извършване на измервания както изотермично, с време на задържане от 30 минути (напр. при 950 °C за едновременно окисление и синтероване, и при 1100 °C за иницииране на разпенване), така и неизотермично (чрез използване на постоянни линейни термични сканирания). Обикновено такива термични сканирания бяха използвани със скорости на нагряване от 20 °C min^{-1}.

По време на всички измервания инструментът ТОС беше монтиран в затворена алуминиева кутия (разработена и произведена в механичния цех на ИФХ-БАН София), което позволява измервания в контролирана среда.

Кутията може да се продухва със сух аргонов газ при необходимост. Последното приложение позволява непрекъснато поддържане на свръхналягане от ~10-15 мбар аргон по време на целия синтез и оптично измерване на термичните промени в структурата на пробата. Това се постига чрез използването на прецизен ротаметър YOKOGAWA (Япония) за ръчно управление на газовия поток в камерата за пробата и високопрецизен цифров манометър с керамична мембрана PROFIMESS (Германия) за цялостно наблюдение на налягането на газа.

Съгласно текущото състояние на познанията на авторите, такава лабораторна експериментална постановка - комбинирана ТОС, монтирана в затворен съд за изследвания на поведението на синтероване и разпенване на богати на желязо стъклокерамики в различни атмосфери – е уникална в Югоизточна Европа и дори вероятно е била използван за първи път в това отношение тук (през 2019г.).

Сканираща електронна микроскопия (СЕМ) беше използвана за анализ на структурата на синтерованата стъклокерамика чрез заснемане както на фрактурите, така и на повърхностите на пробите. Използван е инструмент JEOL 6390 (Япония). За да се осигури електронна проводимост, всички проби бяха метализирани със злато чрез техника на отлагане от пари.

За цялостно сканиране на стъклокерамичната пяна, беше използвана 3D компютърна микротомография, μТГ. Томографските измервания бяха извършени с рентгенов микротомограф BRUKER SKYSCAN 1272 (Германия), който използва бял лъч с конусовидна геометрия. Приложени са

следните условия на настройка: напрежение на рентгеновата тръба 70 кВ, ток 142 мА и 0.11 мм Cu филтър. Размерът на воксела (3D пиксела) беше 1 μм и оптичното увеличение беше 7,4. Типично 360° сканиране отнемаше 21 часа и 27 минути.

Реконструкцията на 3D изображенията беше извършена с търговския софтуер InstaRecon. Фазовият състав на синтерованите стъклокерамични пени беше определен чрез рентгенова дифракционна спектроскопия (XRD), използвайки спектрометър PANALYTICAL EMPYREAN (САЩ).

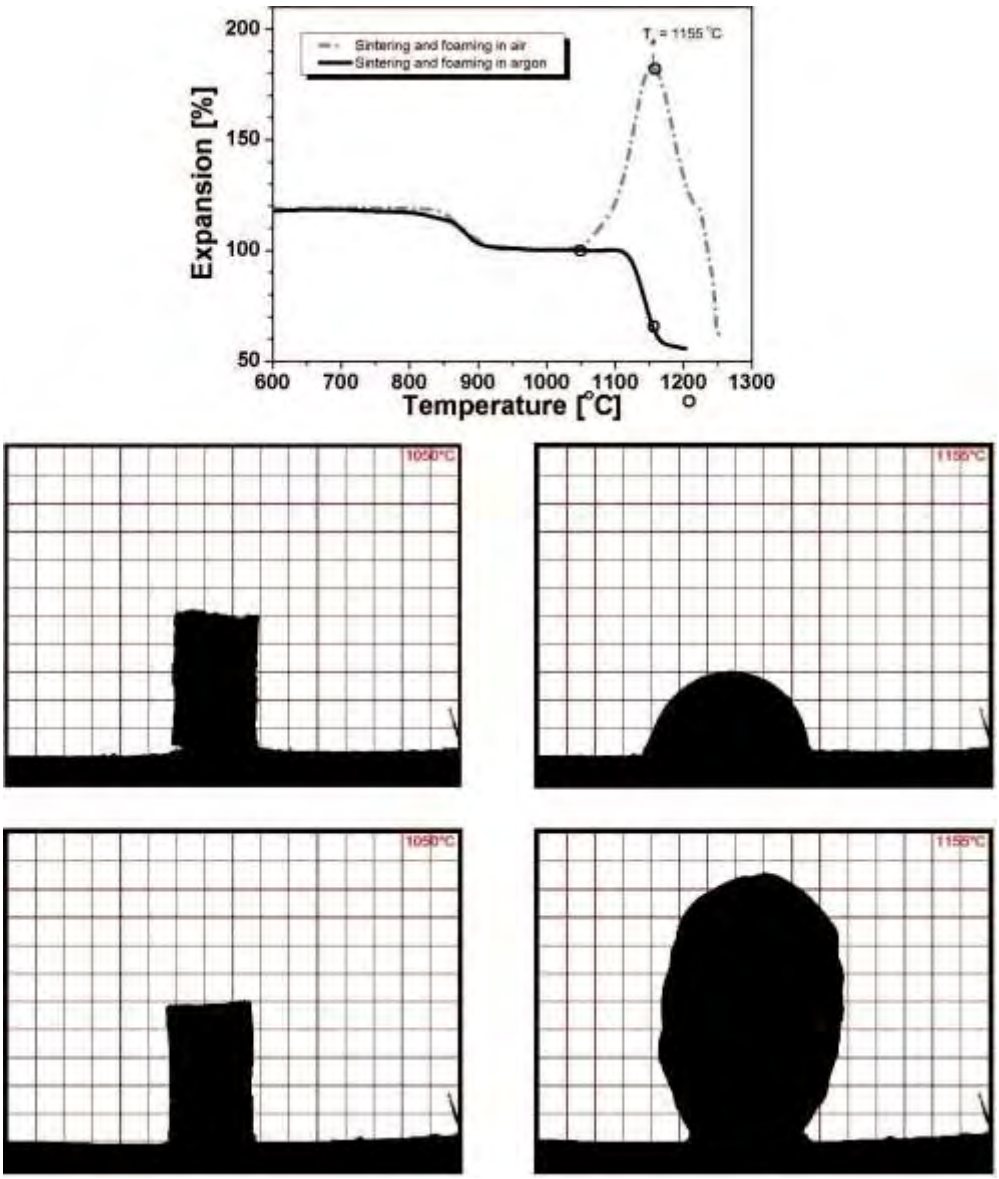
IV. Обобщение на резултатите.

Както вече отбелязахме, иновативният момент на настоящите изследвания е, освен използването на приложения метод на синтер-кристализация за синтез и производство на синтерована стъклокерамика и/или стъклокерамични пени, използването на контролирана среда по време на синтеза на синтерована стъклокерамика и по-специално разширено до етапа на производството на стъклокерамични пени.

На фиг. 1 е представено сравнително графично представяне, заедно с изображения при съответните характеристични температури, на промяната на формата по време на заснемане в реално време *in-situ* на две стъклокерамични проби, синтезирани във въздух или в аргонова атмосфера.

До температури от около 1050 °C, термичното поведение на двата вида е доста подобно. И двете проби претърпяват сходно уплътняване по време на интервала на нискотемпературно синтероване. При по-високи

температури обаче, богатите на желязо стъклокерамични материали, нагрети в различна (въздушна или инертна) атмосфера, показват напълно

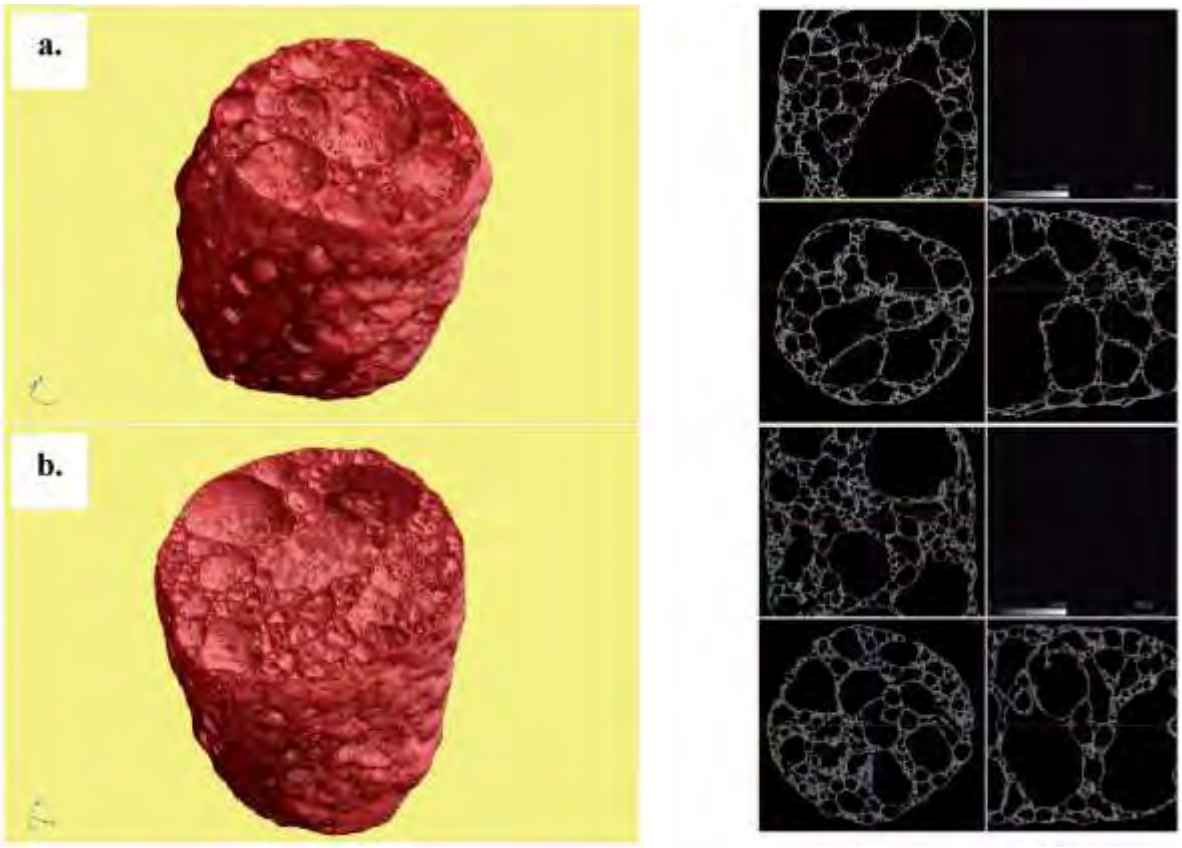


Фигура 1. Криви на спичане и експанзия при *in-situ* синтеза на стъклокерамична пяна в камерата на НМ във въздушна среда или аргон.

различно термично поведение в сравнение един с друг, когато са подложени на последваща сходна термична обработка.

В случай на проба, синтерована в аргон, по-нататъшното нагряване на материала води до топене на пробата (например до полусферично разливане при 1155 °C). Пробата, синтерована във въздух, обаче започва да разширява обема си по време на термична обработка над 1050 °C и при същата референтна температура от 1155 °C показва максимална стойност на структурното разширение, определено от отделянето на газ – разпенването в целия обем на новообразувания материал. Тази разлика в термичното поведение на двете проби се дължи главно на разликите в стойностите на вискозитета на съответните материали. Описаните по-горе явления са изцяло определени от състоянието на равновесието на редокс двойката Fe(II) ↔ Fe(III) в смисъл, че инертна среда (напр. аргон) ще поддържа равновесието, изтеглено в максимална степен вляво (окислението е инхибирано [11]), докато въздушната атмосфера ще поддържа съотношението Fe(II)/Fe(III) на минимална стойност, т.е. равновесието е изтеглено надясно.

За целите на изследването на цялата обемна структура на новообразувания пено материал е използван 3D рентгенов томографски анализ. На фиг. 2а (вляво) е представена 3D реконструкция на повърхността с фалшиви цветове и обемът чрез томографско сканиране на богата на желязо стъклокерамична пяна, синтезирана във въздух.



Фигура 2. 3D реконструкция на обема на стъклокерамични проби:

a. синтез във въздух; **b.** синтез в аргон.

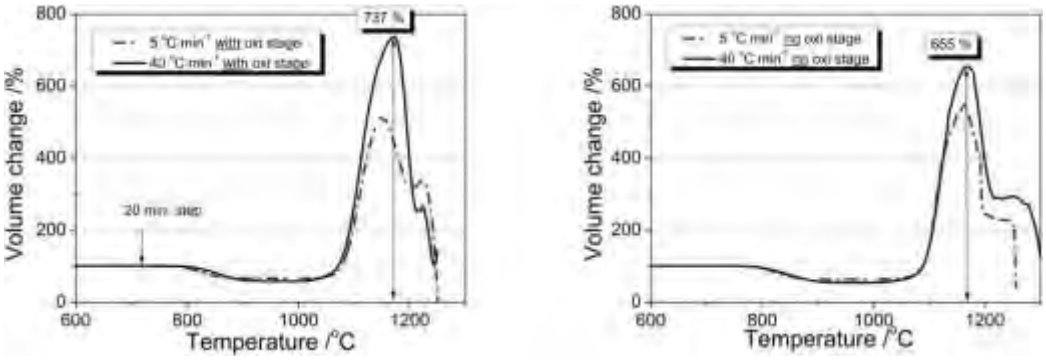
От визуални наблюдения и извършения анализ може ясно да се отбележи, че порьозността в обема на двете проби е предимно от затворен тип и възлиза на около 80–85 об.% и при двата вида. Също така е видно, че стените на пробите са богати на пори. Друга интересна характеристика е, че затворените клетки на вида, разпенен във въздух, са по-големи от клетките в обема на пробата, разпенена в аргон. Освен това дебелината на стените в пробата, синтезирана във въздух, е средно по-малка от дебелината на

стената в стъклокерамичния пенообразен материал, получен в аргонова среда.

Установи се, че е необходимо използването на първоначална стъпка за провеждане на термично оксиление, за да се извърши ефективно пенене при по-високи температури. На фиг. 3 са показани пиковите показатели на пенообразуващото поведение на кривата на обемно разширение на НМ с програмирана стъпка на окисление на фиг. 3a и без такава стъпка на фиг. 3b.

При висока скорост от 40 °C min^{-1}, окислената проба показва максимално разширение от 737 % на синтерованото тяло, докато то е с около 10 % по-ниско в случая без предварително окисление.

В същото време, поради по-голямото налично време за окисление в случая с по-ниската скорост на нагряване от 5 °C min^{-1}, и двете криви показват подобна тенденция на издуване. Напротив, при високи скорости на

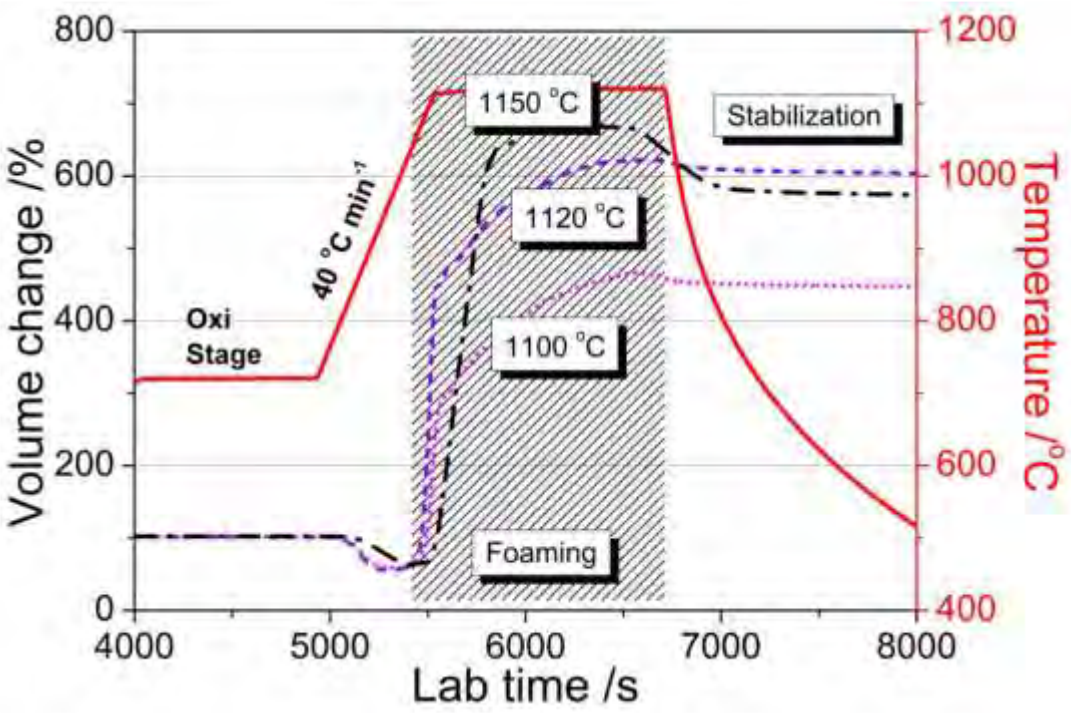


Фигура 3. Пикови стойности на изпенване на стъклокерамични проби с програмирано стъпало на окисление, a. и без такова, b. при две линейни скорости на нагряване.

нагряване от 40 °C min^{-1}, наличното време за окисление е недостатъчно и въвеждането на предварителна изотерма на окисление е от значително предимство. Освен това, процесът на кристализация все още не е завършен. Настоящите получени резултати за подобрено разпенване с увеличаване на скоростта на нагряване потвърждават нашите предишни резултати [12, 13]. Така например, фиг. 4 представя цялостното графично представяне на използвания изотермен синтез на стъклокерамични пени в случая на три изотерми при 1100, 1120 и 1150 °C съответно (20 мин. задържане на трите работни изотерми и 15 мин. задържане на всеки предварителен етап на окисление). Температурите на експериментиране са избрани чрез графичен анализ на линейните криви на нагряване, като тези представени на фиг. 1, разкриващ точките на начало на процеса на разпенване при 1100 °C, средните и пиковите характеристики съответно при 1120 и 1150 °C.

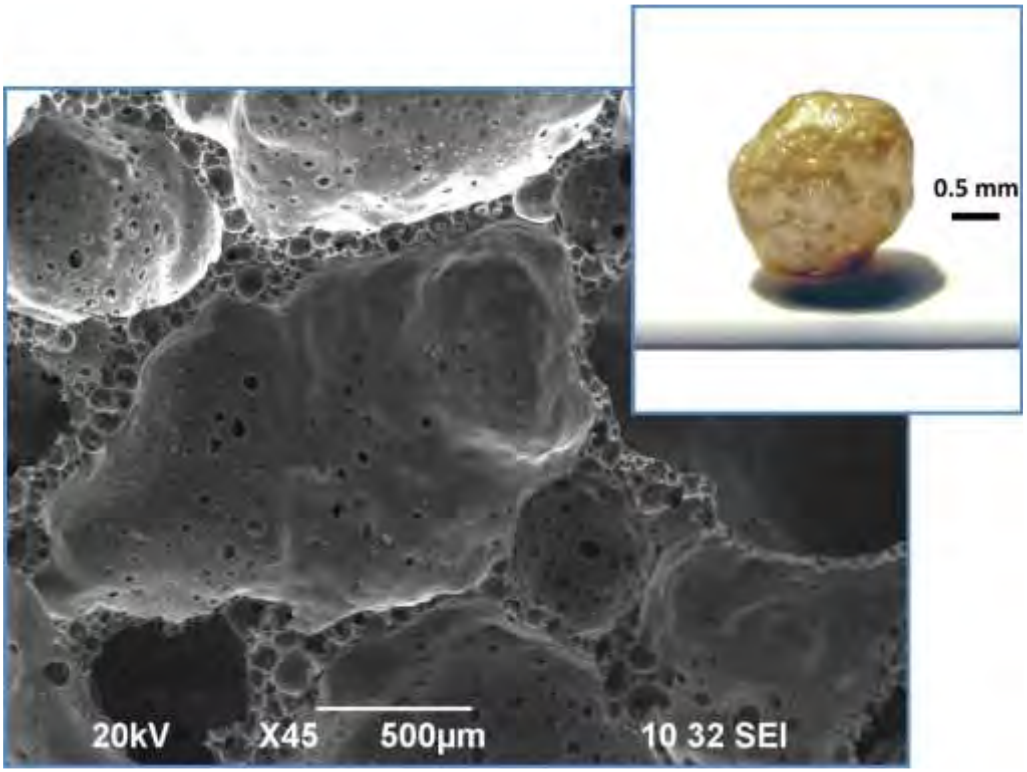
Термичното окисление протича в близост до температурата на стъкловиден преход, *Tg* при 720 °C. При изотерма 1100 °C разпенването е непълно поради наличието на по-висок привиден вискозитет. В случай на изотерма 1120 °C разпенването е нарастващо и по-интензивно от първата крива.

При изотерма 1150 °C процесът на разпенване е по-бърз и завършва по-рано. Тогава обаче, поради по-ниския вискозитет, се наблюдава свиване на пробата, което се случва както по време на стъпката на охлаждане, така и при охлаждане. В резултат на това крайната порьозност е по-ниска от тази на пробата при 1120 °C, както и крайното разширение.



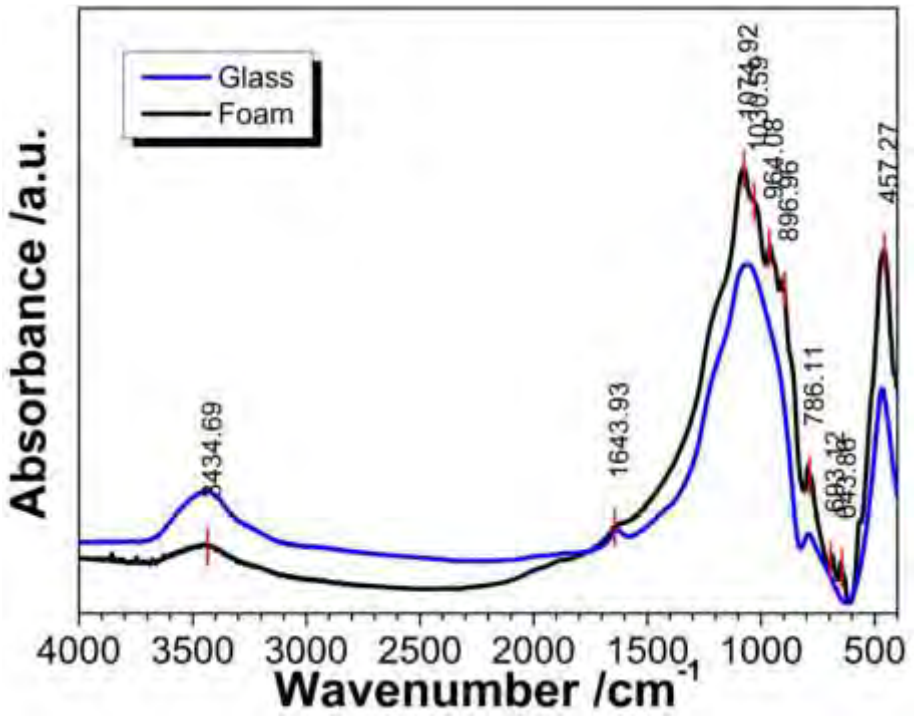
Фигура 4. Криви на спичане при три работни изотерми на синтез на стъклокерамични пеноматериали.

На фиг. 5 е представено СЕМ изображение на фрактура на получен пеноматериал. Много добре се разграничават двата мода на разпределение (бимодално) на мехурчетата в стените и в обема на анализираната проба. Тази бимодалност типично се наблюдава в настоящия случай на редукция на железен оксид, което е потвърждение на предишните ни резултати [13]. На вложката на фиг. 3 е представена цифрова снимка в реални цветове на получената *in-situ* пяна.



Фигура 5. СЕМ изображение на фрактура на пироксенов стъклокристален пеноматериал. Инсет цветна фотография на външния контур.

В предишните ни изследвания демонстрирахме, че подобни стъклокерамични пени като изследваните тук, отделят кристални фази под 30 % [1, 7, 13], съдържащи кристали пироксен.



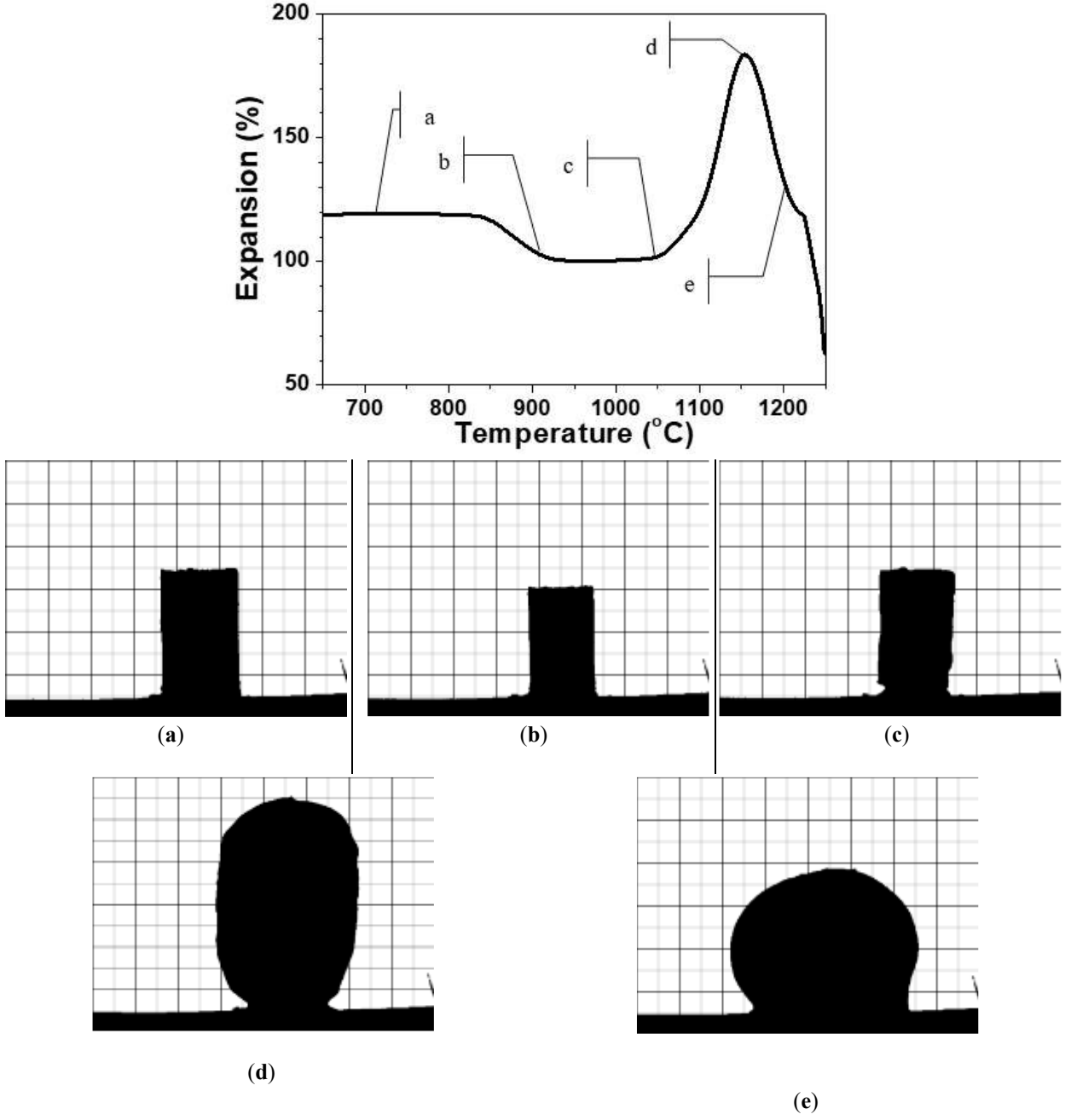
Фигура 6. ИЧ спектри с Фурие трансформация на стъклокерамична пяна (черно) и съответното изходно стъкло (синьо).

По-нататък, структурата и химичното свързване на новополучените рециклирани стъклокерамични пени, в сравнително представяне с изходното стъкло са показани чрез ИЧ спектроскопия на пресовани проби като синтеровани KBr матрични таблетки.

Получените инфрачервени абсорбционни спектри са относително чисти и прости, и подчертават наличието на симетрични и антисиметрични силоксанови абсорбционни ивици (Si-O-Si) съответно при 1075 и 964 cm^{-1}; наблюдава се наличието на калций-кислородна ивица при 897 cm^{-1} и наличието на деформационни Si-O ивици при 786 и 457 cm^{-1}.

Тези спектрални характеристики могат да бъдат приписани на диопсидни и волостонитови кристали, както е демонстрирано графично на фиг. 6. Разпределението на спектралните ивици е консултирано със съществуващата литература [14–16]. ИЧ спектърът на основното стъкло не показва остри пикове и разкрива аморфна форма.

За да обобщим етапите на синтез на стъклокерамична пяна нека разгледаме следващата фигура. На фиг. 7 е представено подробно в детайли образуването на стъкло-керамична пяна и всички етапи на термично формиране в домейна на изменение на обема с температурата: на фиг. 7a е показано първоначалното състояние на пресования образец с моментна снимка при 700 °C, която е практически идентична с началната проба. Процесът на уплътняване започва при около 800 °C, а синтерованието на стъклокерамиката завършва при около 900 °C, както е показано на фиг. 1b. По-нататъшното сканиране до 1050 °C не доведе до сериозна промяна в обема на пробата. При тази температура обаче се наблюдава известно изглаждане на формата и след това се инициира началото на процеса на разпенване. Освен това, фиг. 1c съответства на образуване на материал, характеризиращ се с гладка автоглазирана повърхност поради факта, че тази температура е малко над точката на омекване на НМ [17, 18].

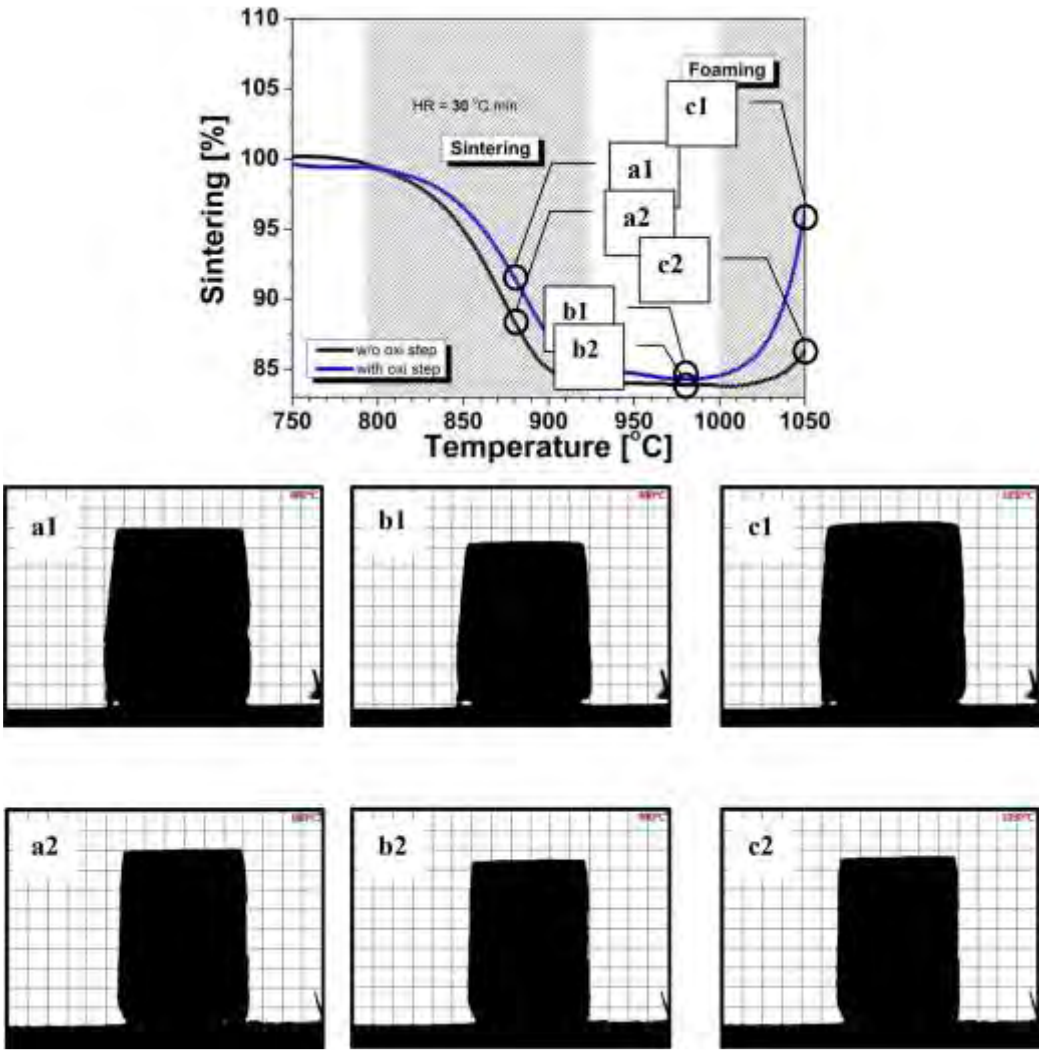


Фигура 7. Крива на етапите на спичане и експанзия при образуването на стъклокерамичен пеноматериал. Силуетни изображения на характерните етапи на синтез.

На фиг. 7d е демонстрирана формата при 1150 °C, която съответства на максималната степен на издуване по време на разпенване. По-нататъшното повишаване на температурата до 1200 °C, както е показано на фиг. 7e, води до бързо структурно свиване и колапс на пяната.

Пробата показва почти сферичен силует (вж. фиг. 7e), което означава, че при тази температура отделянето на газ е завършено и привидният вискозитет намалява поради топенето на образуваните при нагряване кристални фази. Това предположение беше установено с ДТА анализ в предишната ни работа [19].

На фиг. 8 са показани резултати с „окислени“ и „неокислени“ стъклокерамични проби, получени при скорост от 30 °C min^{-1}. В резултат на очакваното кинетично отместване, ускореният етап на окисление води до разделяне на кинетичните криви при по-високи скорости на нагряване, което от своя страна води до по-ясно изразено кинетично отместване. Продължаване на нагряването до 1050 °C, както е показано на фиг. 8, инициира процес на автокаталитично изпенване. Видно е, че пененето е по-интензивно в окислените проби. Така че, въведената стъпка на окисление всъщност е довела до по-ранно начало на процеса на пенене. Предварителната термична обработка практически гарантира пълното окисление, което е предпоставка за по-добри производителности на изпенване. Това може да се обясни с наличието на по-високо съдържание



Фигура 8. Криви на спичане в ТОС при наличие на окислително стъпало (синьо) и съответно без стъпало на окисление (черно).

Характеристични изображения.

на Fe+++ йони в окислените проби, което е съпроводено с по-ранна редукция и отделяне на кислородни молекули при повишаване на температурата.

Силуетните изображения на фиг. 8 илюстрират промяната във формата при образуването на новия стъклокерамичен материал, осъществено със скорост на нагряване от 30 °C min^{-1}. Кадрите, заснети чрез НМ в края на процеса на синтероване (880 °C), при максимално свиване (990 °C) и в началото на разпенването (1050 °C), са представени съответно на Фиг. 8 (a1-c1) и 8 (a2-c2).

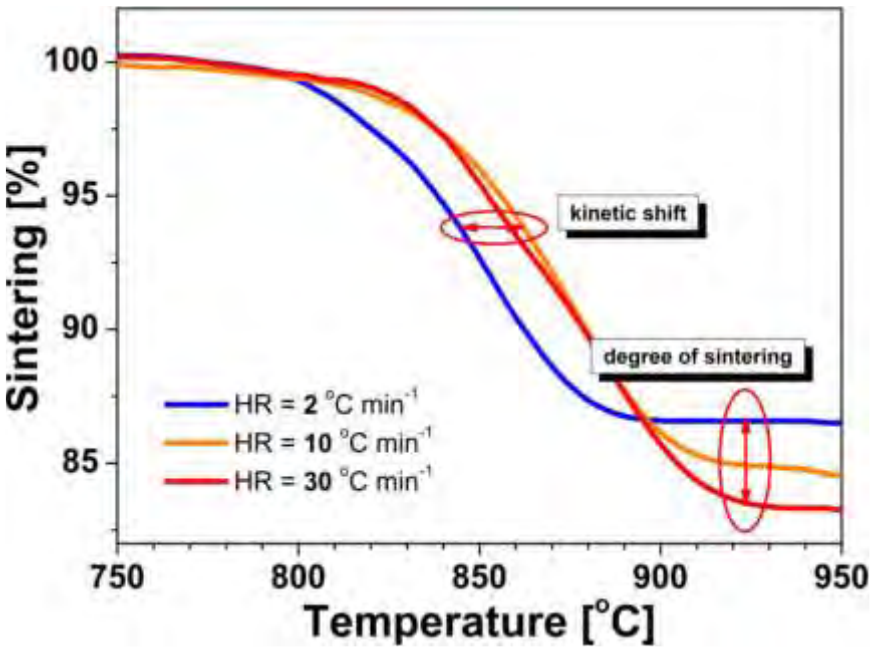
Допълнителни експерименти, проведени при скорости на нагряване 5 и 20 °C min^{-1}, не показаха съществени разлики.

За целите на кинетично проучване на процеса на синтероване, на фиг. 9 е представено сравнително представяне на експериментални криви на спичане, снети съответно при линейни скорости от 2, 10 и 30 °C min^{-1}. Кривите са записани по време на НМ *in-situ* синтез на стъклокерамика във въздух, приготвена от изрязани проби от 5 см паралелепипед. Потвърждава се тезата, че синтерованието се подобрява с увеличаване на скоростта на нагряване [20, 21].

При 950 °C (температурата, при която синтерованието е завършено и скоростта на синтероване е нула) измерихме следните стойности за свиването: 86,7 % за 2 °C min^{-1}; 85,8% за 10 °C min^{-1} и 84,7% за 30 °C min^{-1}.

Както се очаква от общи кинетични съображения и наистина наблюдавано в експерименти, интервалът на синтероване се разширява с нарастване на скоростта на нагряване [22], както се наблюдава и в настоящото изследване. Тук експерименталните криви се отместват към по-високи температури с увеличаване на скоростта на нагряване и този ефект е

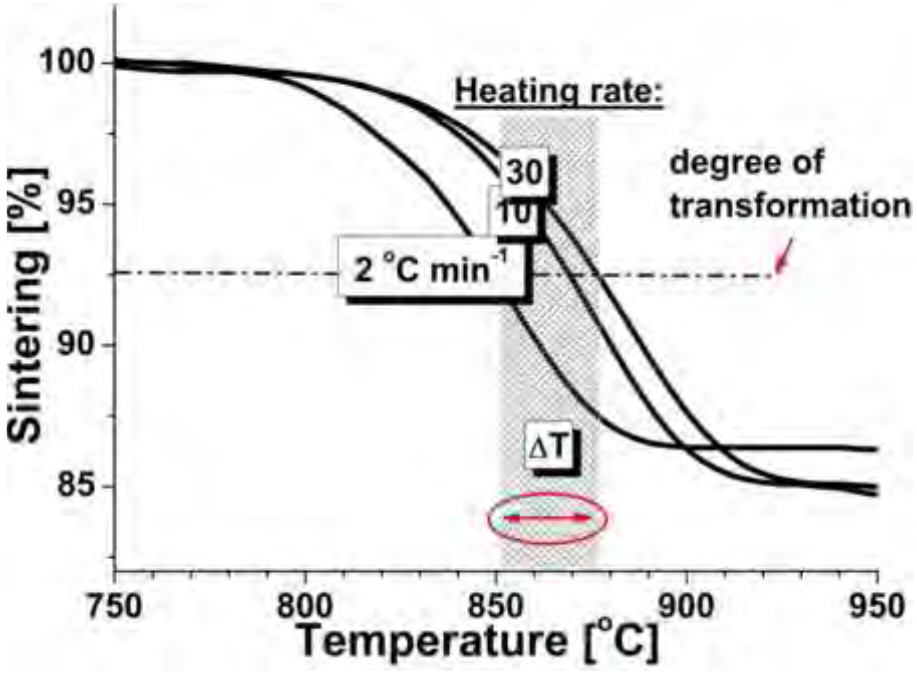
най-ясно изразен в проби, измерени с 2 и 10 °C min^{-1}. В допълнение на това е открито интересно и неочаквано наблюдение в кривите на спичане. На фиг. 9 се наблюдава общо припокриване на обсъжданите криви на синтероване на стъклокерамика, при скорости на нагряване от 10 и 30 °C min^{-1}, както с вижда недвусмислено на фиг. 9. Допускаме хипотезата, че едно възможно обяснение за този ефект е недостатъчното време, налично за окисление при най-високата скорост на сканиране. Освен това очакваме, че няма налично пълно окисление, което води от своя страна до по-нисък вискозитет в пробата при 30 °C min^{-1}.



Фигура 9. Криви на спичане на стъклокерамични проби, снети при различни линейни скорости на синтез.

Това понижение на вискозитета се дължи на наличието на Fe++ (фери) йони, които са известни с това, че действат като модификатори в стъкловидната структурна мрежа. В близост до *Tg* (температурата на стъкловиден преход), обаче, след достатъчно време, се очаква достигане на пълно окисление на йоните до Fe+++ (феро) йони, които оказват въздействието на преходни оксиди в стъклената структура, като по този начин увеличават вискозитета.

Донякъде подобно поведение допускаме, че е възможно и за редокс двойката $Mn^{2+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ [23].



Фигура. 10 Кинетичен анализ на процеса на синтероване при три различни скорости на термична обработка и при постоянна степен на превръщане.

За да изясним това явление, въведохме предварителен изотермичен етап на окисление от 30 минутно задържане при 720 °C в областта на стъкловидния преход, предшестващ процеса на синтероване при *in-situ* синтеза в НМ експеримент [19]. Теоретично, кинетиката на синтероване може да бъде добре апроксимирана с процес на вискозно течене [24] и се описва в близко приближение с кинетичния модел, развит от Ченг в [25], който е използван тук:

$$\frac{E_A}{RT} = ln\left(\frac{q}{T_X^2}\right) \quad (1)$$

където E_A [J mol^{-1}] е активиращата енергия на вискозно течене, q [K min^{-1}] е линейната скорост на нагряване и Tx [K] е температурата при фиксирана степен на трансформация.

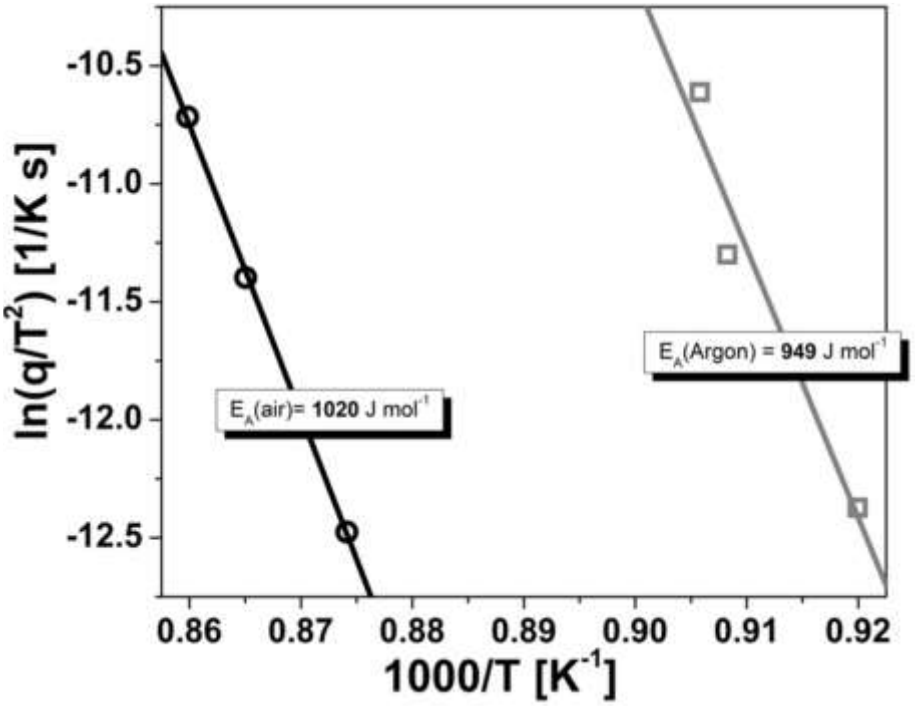
В нашия случай използваме за всички криви 92.5 % фиксирана степен на превръщане за извършване на кинетичните изчисления (вж. пунктираната линия на фиг. 10).

За да се изследва кинетиката на синтероване, се измерват криви на спичане при 2, 10 и 30 °C min^{-1}, което беше проведено, както във въздушна, така и в аргонова среда. Резултатите за аргон са представени на фиг. 10. При работа в инертна атмосфера окислението на Fe++ и Mn++ йони не е възможно. В конкретния случай на наличие на желязо и манган, въздухът и аргоновата среда оказват пряко влияние върху кинетиката на синтероване [23, 24].

В този случай не се наблюдават аномалии в кинетичното поведение на зависимостта температура на синтероване – скорост на нагряване.

Получените експериментални кинетични графики както за въздух, така и за аргонова среда са представени на фиг.11. Стойността на активиращата енергия на синтероване във въздух е определена на E_A = 1020 J mol^{-1}, докато тази в аргон е по-ниска и е E_A = 949 J mol^{-1}. Резултати с подобни активиращи енергии могат да бъдат намерени в други изследвания [22].

Въпреки по-ниските енергии на активиране в аргон, синтерованието в инертна атмосфера протича при по-ниски температури. Тези особености се дължат на повишени количества модифициращи F++ йони в експериментите в аргонова атмосфера.



Фигура 11. Кинетичен анализ на криви в Арениусова зависимост.

За целите на детайлно изследване на редокс поведението и за изясняване на особеностите на двойките $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ и $Mn^{2+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ в синтезираните стъклокерамики, бяха приготвени проби и термично обработени в пещ, с последващо бързо закаляване на въздух след достигане на характеристичните температури в пещта.

Може да се отбележи, че при закаляването на стопилката до получаване на фрита, в стъклото се „замразява“ (фиксира) равновесно съотношение на редокс-двойката Fe(II) / Fe(III). В този случай то съответства на равновесната стойност при температурата на топене.

Въпреки това, над температурата на стъклен преход протича окисление. Това на практика води до пълно окисление на Fe(II) до Fe(III). При по-нататъшно повишаване на температурата процесът на редукция се възобновява. Интересно е да се отбележи, че когато топлинната обработка се извършва в инертна атмосфера, не се наблюдават окисление и последваща редукция, свързани с образуването на пяна.

Така, чрез промяна на температурата и свързаните с нея изменения във вискозитета и редокс-процесите, става възможно получаването на различни синтеровани стъклокерамични материали.

V. Изводи и приноси

В настоящото изследване авторите са демонсрирали възможността за провеждане на успешен синтез в зависимост от температурата и приложената атмосфера на добре синтеровани стъклокерамики и/или

стъклокерамични пени. Беше показано, че синтезът в инертна среда води до производството на материали с по-висока степен на синтероване. При правилно проектиране, практиката и опитът показват, че може да се получи стъкловидно-кристален материал с ниска плътност и висока порьозност от над 85 об.%, което може да се счита за повече от задоволителен резултат. Освен това, така получените пени се характеризират и с огнеустойчивост до температури от 1100 °C.

Чрез прилагане на двуетапна термична обработка, първи етап, нискотемпературно синтероване при 950 °C и втори етап, разпенване при 1100 °C, са успешно получени пеноматериали с подобрени свойства и разлики в структурата. СЕМ изображенията от фрактурите на двата вида стъклокерамична пяна (получени във въздушна и инертна среда) разкриват задоволително добре спечен материал. Те показват добра степен на синтероване и обща порьозност под 10–15 об.%.

Неорганичните материали, получени чрез термично разпенване – като тези, които са обект на настоящото изследване – могат да се използват като съвременни строителни материали и изолационни продукти в различни области и индустрии, например под формата на панели или изделия с произволна форма.

Най-общо казано, неорганичните стъкловидно-кристални пенообразни материали могат да се разглеждат като евтини, леки материали с топлоизолационни, звукоизолационни и пожароустойчиви свойства.

Чрез вариация на използвания режим на изпичане, най-общо казано, обсъждахме и анализирахме възможностите за производство на следните три вида материали: 1. синтерована стъклокерамика; 2. самоглазиран материал; 3. стъклокерамична пяна.

Демонстрираната технологична гъвкавост се контролира от скоростите на термична обработка и температурите на задържане поради вариациите в кристалинността и на привидния вискозитет, както и от склонността към издуване вследствие на термичното редуциране на железните и манганови оксиди, съдържащи се в използваната шлака.

При скорост на нагряване 10 °C min^{-1} и термична обработка при 950 °C се получава добре синтерована стъклокерамика с обемна порьозност около 10 % и умерена степен на кристализация – около 35 %.

При прилагане на по-високи скорости (20 °C min^{-1}) и кратко задържане при 1020 °C се получава продукт с леко деформирана повърхност, характеризиращ се със самоглазиране и гладка, приятна за окото повърхност.

И накрая, скоростите на нагряване от порядъка на 30 °C min^{-1} и задържането при температури от 1100 °C позволяват получаването на нови огнеупорни синтеровани стъклокерамични пени с клетъчна структура и затворена порьозност от около 85–95 об.%.

Наличната опция за контролиране на отворената порьозност би могла например да позволи проектирането на материали, използвани за филтриране или катализа.

Настоящите изследвания могат да допринесат за по-добро разбиране на влиянието на атмосферата върху синтеза на синтеровани и разпенени стъклокерамични материали, съдържащи високо количество желязо. Беше подчертано, че в аргонова среда активиращите енергии на синтероването и температурите на уплътняване са по-ниски. Процесът на кристализация се благоприятства в аргон, докато процесът на разпенване - във въздух.

Както в синтерованите, така и в разпенените материали отделените кристални фази са пироксенови кристали в различни количества. За да се получат правилни резултати за активиращите енергии на синтероване, е необходимо да се извърши предварителен етап на окисление, който гарантира пълното окисление на пробите. Този процес на окисление протича близо до областта на застъкляване, докато с по-нататъшно повишаване на температурата започва процес на термична редукция.

Аргоновата среда напълно инхибира разпенването и подобрява степента на синтероване. След въведен етап на окисление, разпенването определено се случва както във въздух, така и в аргон. Беше подчертано, че в инертна среда протича по-ранно намаляване и следователно по-ранен процес на разпенване. Всъщност, по-високите стойности на съотношението Fe^{3+} / Fe^{2+} в инертна среда благоприятстват ранното протичане на процеса на пенообразуване.

Кинетичният ефект е по-силно изразен в инертна атмосфера. Освен това демонстрирахме, че могат да се получат пеноматериали с различна

структура чрез прилагане на етап на предварително окисление, последвано от провеждане на синтеза в аргонова среда.

Анализът на използваните изотерми показва, че оптималната температура и време за обработка са 1120 °C с 20 минути задържане. При по-ниски изотермични температури на термична обработка процесът на разпенване е непълен, докато при по-високи температури се наблюдава свиване на формата.

Умерената кристалност и високата порьозност от 85 – 95 об.% на синтезираните стъклокерамични пени определят крайните свойства на рециклираните материали.

За да се намалят производствените разходи, е установен и ефектът от добавянето на CaF_2 в шихтата (2.5, 5 и 7.5 тегл.%) върху топенето, вплътняването, кристализацията и издуването на стъклото.

Увеличаването на количеството CaF_2 води до значително намаляване както на температурите на топене, така и на синтероване. Освен това, вариациите в процентното съдържание на CaF_2, размера на фракцията, скоростта на нагряване и температурите на задържане променят тенденцията на синтероване, образуването на фази и способността за разпенване.

Като цяло, изследваните стъклени прахове (под 125 μм) се характеризират с добра способност за синтероване в интервала 800 – 950 °C, последвана от интензивно разпенване в диапазона 1050 – 1150 °C.

Основни приноси:

1. За първи път е конструиран уникален затворен съд за работа в аргон с ТОС и в детайли е показан ефектът от приложената атмосфера на синтез върху синетровани стъклокерамични пени.
2. В една последователна серия на термично третиране са получени успешно три типа материали *in-situ* в ТОС: добре вплътнена стъклокерамика, автокаталитично глазирана стъклокерамика и стъклокерамична пяна.
3. Изучена е кинетиктата на процеса на синтероване с помощта на снемане на криви на спичане и прилагане на Арениусово-подобен метод на анализ.
4. В детайли е изучена редокс природата на синтезираните материали и влиянието на степента на окисление на преходните оксиди върху структурата и свойствата на крайните продукти.

Използвана литература

[1] Rincón A, Marangoni M, Cetin S, Bernardo E. Recycling of inorganic waste in monolithic and cellular glassbased materials for structural andfunctional applications. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 91 (2016) 1946-1961. DOI: 10.1002/jctb.4982.

[2] Scarinci G, Brusatin G, Bernardo E. Glass foams. In: Scheffler M, Colombo P, editors. Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications. Weinheim: Wiley-VCH; 2005. pp. 158-176. DOI: 10.1002/3527606696

[3] Sandrolini F, Palmonary P. Role of iron oxides in the bloating of vitrified ceramic materials. Transactions and Journal of the British Ceramic Society 75 (1976) 25-32.

[4] Petersen RR, Koenig J, Yue Y. The mechanism of foaming and thermal conductivity of glasses foamed with MnO2. Journal of Non-Crystalline Solids 425 (2015) 74-82. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.030

[5] Chinnam RK, Francis AA, Will J, Bernardo E, Boccaccini AR. Review. Functional glasses and glass-ceramics derived from iron rich waste and combination of industrial residues. Journal of Non-Crystalline Solids 36 (2013) 563-574. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.12.006

[6] Ovecoglu, M.L., Microstructural characterization and physical properties of a slag – based glass ceramic crystallized at 950 and 1000oC, J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998) 161–168.

[7] Khater, G.A., Influence of Cr2O3, LiF, CaF2 and TiO2nucleants on the crystallization behavior and microstructure of glass-ceramics based on blast-furnace slag, Ceram. Int. 37 (2011) 193–2199.

[8] C. Liu, Y. Shnip, D.Y. Zhang, M. Jiang, Development of glass ceramics made from ferrous tailings and slag in China, J. Iron Steel Res. 14 (2007) 73–78.

[9] Fiocco L, Elsayed H, Daguano JK, Soares VO, Bernardo E. Silicone resins mixed with active oxide fillers and Ca–Mg silicate glass as alternative/integrative precursors for wollastonitediopside glass-ceramic foams. Journal of Non-Crystalline Solids 416 (2015) 44-49. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.03.001

[10] Karamanov A, Pelino M. Crystallization phenomena in iron rich glasses. Journal of Non-Crystalline Solids 281, 1-3 (2001) 139-151. DOI: 10.1016/S0022-3093(00)00436-1

[11] Karamanov A, Taglieri G, Pelino M. Sintering in nitrogen atmosphere of iron-rich glass-ceramics. Journal of the American Ceramic Society 87, 7 (2004) 1354-1357. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2004.tb07734.x

[12] Jordanov, N.B., Kukeva, R., Stoyanova, R., Karamanov, A., Sinter-crystallization kinetics and foaming of glass from metallurgical slag in air and inert atmosphere, Thermochimica Acta 723 (2023) 179487, https://doi.org/10.1016/j.tca.2023.179487. ISSN: 0040-6031.

[13] Jordanov, N.B., Georgiev, I., Karamanov, A., Sintered glass-ceramics, self-glazed materials and foams from metallurgical waste slag, Materials 14 (2263) (2021),https://doi.org/10.3390/ma14092263, 1996-1944.

[14] Widjonarko, D.M., Jumina, J., Kartini, I., Nuryono, N., Phosphonate modified silica for adsorption of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II), Indo. J. Chem. 14, 2 (2014) 143–151. DOI: https://doi.org/10.22146/ijc.21251, 2460-1578.

[15] Hussein, A.I., Ab-Ghani, Z., Che Mat, A.N., Ab Ghani, N. A., Husein, A., Ab. Rahman, I., Synthesis and characterization of spherical calcium carbonate nanoparticles derived from cockle shells, Appl. Sci. 10, 7170 (2020). DOI: https://doi.org/10.3390/app10207170, 2076-3417.

[16] Herth, E., Zeggari, R., Rauch, J.-Y., Remy-Martin, F., Boireau, W., Investigation of amorphous SiOx layer on gold surface for Surface Plasmon Resonance measurements, Microelectronic Eng. 163 (2016) 43–48. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.04.014, 1873-5568.

[17] Ljatifi, E.; Kamusheva, A.; Grozdanov, A.; Paunovi´c, P.; Karamanov, A. Optimal thermal cycle for production of glass–ceramic based on wastes from ferronickel manufacture. Ceram. Int. 2015, 41, 11379–11386.

[18] Agea-Blanco, B.; Reinsch, S.; Müller, R. Sintering and Foaming of Barium Silicate Glass Powder Compacts. Front. Mater. 2016, 3.

[19] Karamanov, A.; Hamzawy, E.M.; Karamanova, E.; Jordanov, N.B.; Darwish, H. Sintered glass-ceramics and foams by metallurgical slag with addition of CaF2. Ceram. Int. 2020, 46, 6507–6516.

[20] A. Karamanov, Vitrification and sinter-crystallization of iron-rich industrial wastes, Adv. Sci. Technol. 92 (2014) 174–183. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.92.174.

[21] N.B. Jordanov, I. Georgiev, A. Karamanov, Sintered glass-ceramics, self-glazed materials and foams from metallurgical waste slag, Materials 14 (2021) 2263. DOI: https://doi.org/10.3390/ma14092263.

[22] A. Karamanov, B. Dzhantov, M. Paganelli, D. Sighinolfi, Glass transition temperature and activation energy of sintering by optical dilatometry, Thermochimica Acta 553 (2013) 1–7. DOI: https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.10.006.

[23] R.R. Petersen, J. K¨onig, Y. Yue, The mechanism of foaming and thermal conductivity of glasses foamed with MnO2, J. Non-Cryst. Solids 425 (2015) 74–82.

[24] A. Karamanov, P. Pisciella, M. Pelino, The crystallisation kinetics of iron rich glasses in different atmospheres, J. Eur. Cer. Soc. 20 (12) (2000) 2233–2237.

[25] A. Karamanov, B. Dzhantov, M. Paganelli, D. Sighinolfi, Glass transition temperature and activation energy of sintering by optical dilatometry, Thermochimica Acta 553 (2013) 1–7, https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.10.006.