

УДК 666.3-1

DOI: 10.31675/1607-1859-2021-23-5-86-92

*В.В. ШЕХОВЦОВ, Н.К. СКРИПНИКОВА,  
М.А. СЕМЕНОВЫХ, Р.Ю. БАКШАНСКИЙ,  
Томский государственный архитектурно-строительный университет*

## ПЛАЗМЕННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ\*

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по получению стеклокристаллических материалов с использованием энергии низкотемпературной плазмы.

Установлены зависимости изменения основных физико-механических характеристик (прочность на изгиб/сжатие, плотность, тепловой коэффициент линейного расширения) готовых изделий от состава компонентных шихт.

Обнаружено формирование центров собирательной рекристаллизации анортитовой фазы ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). Данные включения хаотично расположены на поверхности продуктов плавления и напоминают дендритные микровключения, размер центров достигает 90 нм.

Проведено сравнение характеристик со стеклокристаллическими материалами, получаемыми по традиционным технологиям.

**Ключевые слова:** стеклокристаллические материалы; плазма; техногенные отходы; рекристаллизация анортитовой фазы.

**Для цитирования:** Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Семеновых М.А., Бакшанский Р.Ю. Плазменный метод получения стеклокристаллических материалов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2021. Т. 23. № 5. С. 86–92.

DOI: 10.31675/1607-1859-2021-23-5-86-92

*V.V. SHEKHOVTSOV, N.K. SKRIPNIKOVA,  
M.A. SEMENOVYKH, R.YU. BAKSHANSKII,  
Tomsk State University of Architecture and Building*

## PLASMA-ASSISTED PRODUCTION OF GLASS-CERAMIC MATERIALS

The paper presents the experimental results of the plasma-assisted production of glass-ceramic materials. The dependences are suggested for the main physical and mechanical properties (flexural and compressive strengths, density, thermal expansion coefficient) of the end products and the mixture components. The accumulative recrystallization centers of the anorthite phase are detected. The inclusions of this phase randomly locate on the surface of the melting products and resemble dendritic microinclusions up to 90 nm in size. The properties of the glass-ceramic materials are described using conventional techniques.

**Keywords:** glass-ceramic materials; plasma; industrial waste; accumulative recrystallization.

**For citation:** Shekhovtsov V.V., Skripnikova N.K., Semenovych M.A., Bakshanskii R.Yu. Plazmennyyi metod polucheniya steklokristallicheskih materialov [Plasma-assisted production of glass-ceramic materials]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo

---

\* Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2020-0004.

arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture.  
2021. V. 23. No. 5. Pp. 86–92.

DOI: 10.31675/1607-1859-2021-23-5-86-92

Многочисленные исследования по получению стеклокристаллических материалов показывают, что в качестве исходных материалов возможно использовать промышленные отходы и природное сырье [1–3]. В работе [4] выявлены особенности физико-химических и теплофизических свойств расплавов и стекол в системе  $\text{CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , позволяющие наиболее эффективно оптимизировать технологические параметры синтеза стеклокристаллических метасиликатных материалов пироксенового и волластонитового состава с заданным химическим составом и с требуемыми эксплуатационными свойствами. Стеклокристаллические материалы нашли своё применение в теплоизоляции чердачных перекрытий зданий [5], прочность на сжатие таких образцов составляет 1,7–1,8 МПа, коэффициент теплопроводности – 0,075 Вт/(м·°С). Авторы [6] провели исследования по изучению микроструктуры пеностеклокристаллических материалов. Определена прочность материалов, которая оказывается выше, чем у пеностекла, изготовленного из стеклобоя. Это связано с образованием наноструктурных единиц в стеклообразной матрице.

В настоящей работе представлены результаты исследований по получению стеклокристаллического материала с использованием энергии термической плазмы для строительной индустрии. Научной новизной является применение высокоэнергетической среды в качестве локального источника плавления некондиционного сырья и получение на его основе расплавленной массы анортитсодержащих продуктов плавления с повышенными физико-механическими характеристиками.

Технологический процесс производства стеклокристаллических материалов заключается в измельчении и тщательном перемешивании компонентов, плавлении и формовании изделий [7]. С целью определения оптимальных технологических режимов получения стеклокристаллического материала была проведена серия экспериментальных исследований, направленных на получение образцов с оптимальными физико-химическими и механическими свойствами. В табл. 1 представлен компонентный состав шихт, используемых в эксперименте.

Таблица 1

Компонентный состав исследуемых шихт

№ состава	Количество сырьевых материалов, масс. %		
	Зола ТЭС	Известняк	Кварцевый песок
А-1	100	–	–
А-2	60	20	20
А-3	60	17	23
А-4	70	20	10
А-5	75	25	–
А-6	78	22	–
А-7	90	10	–

Плавление рассматриваемых компонентных составов осуществлялось на электроплазменной установке [8, 9]. При взаимодействии плазменной струи с шихтой осуществляется её плавление. Время проведения эксперимента составляло в среднем 10 мин. При работе данной установки электрические характеристики составляли: сила тока – 240 А, напряжение – 120 В, тепловое КПД – не менее 84 %, скорость нагрева – 15 °С/с до температуры 1700–2000 °С, что позволяло произвести полное проплавление сырьевой смеси и удалить выделяющиеся газы. Расплавленная стекломасса через сливной желоб разливается в цилиндрические формы 50×40 мм с последующим помещением в муфельную печь для дальнейшей кристаллизации и отжига. При этом температура выдержки первой ступени в муфельной печи составила 700 °С в течение 1 ч, второй – 950 °С в течение 2 ч. Потери материала по массе после плавления и термической выдержки составляли 15 %. На рис. 1 представлены фотографии работы электроплазменной установки (а), формы для слива расплава (б) и полученного образца (в).



Рис. 1. Экспериментальная работа:

а – фотография работы электроплазменной установки; б – графитовая форма для слива расплава; в – полученный образец

Для исследования полученных образцов использовалось следующее оборудование: испытательный пресс ТП-1-1500 (прочность на сжатие / изгиб), dilatометр DIL-402С (коэффициент линейного расширения), электронный микроскоп Quanta 200 (морфология и элементный состав поверхности).

Важнейшими свойствами стеклокристаллического материала являются плотность, прочность на сжатие и изгиб, тепловой коэффициент линейного расширения (ТКЛР). Все эти свойства напрямую зависят от состава кристаллической фазы, представленной в материале. Согласно диаграмме состояний CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, область расположения составов сырьевых смесей находится в поле кристаллизации анортита (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). Таким образом, полученные образцы с теоретической точки зрения должны обладать низким ТКЛР, высокими армирующими свойствами и повышенной прочностью на изгиб, сжатие.

На рис. 2, а представлены результаты испытаний прочности при изгибе (1) и сжатии (2) в зависимости от состава шихты. На рис. 2, б показаны зависимости плотности (1) и ТКЛР (2) от состава шихты.

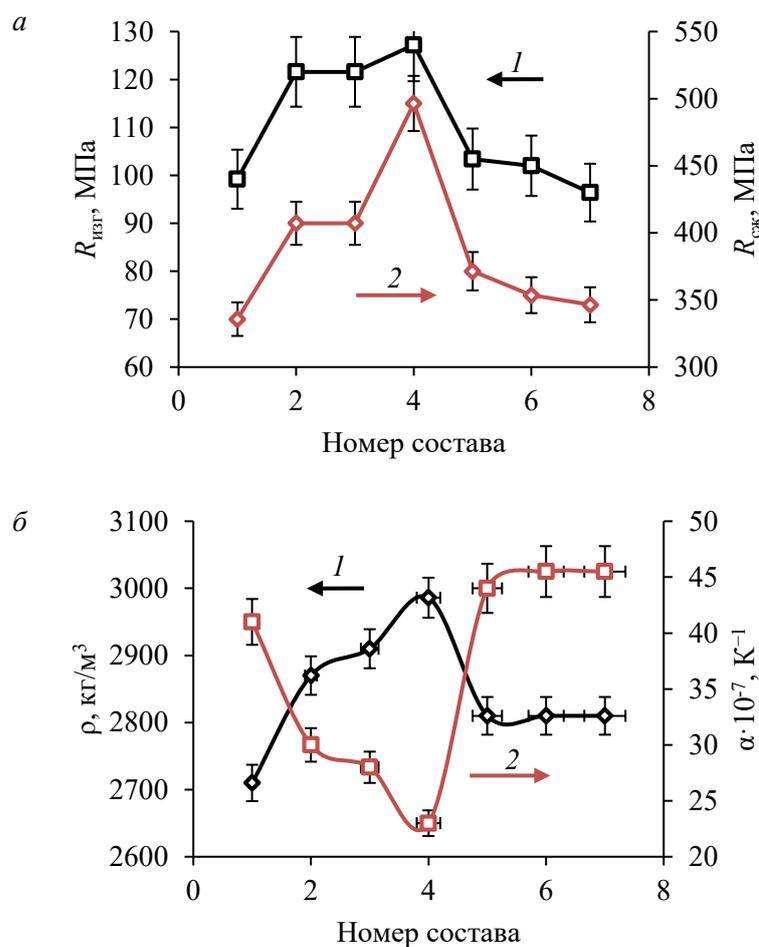


Рис. 2. Физико-механические характеристики исследуемых продуктов плавления от состава шихты:  
 а – зависимость прочности при изгибе (1) и сжатии (2); б – зависимость плотности (1) и ТКЛР (2)

Из данных рис. 2, а следует, что соотношение компонентов сырьевой смеси в составе А-4 (зола ТЭС – 70 %, известняк – 20 %, кварцевый песок – 10 %) позволяет получить максимальное значение прочности материала  $R_{изг} = 110$  МПа и  $R_{сж} = 540$  МПа. Это обусловлено наличием однородной тонкозернистой кристаллической структуры, формируемой в процессе термической выдержки. Данное утверждение находит свое подтверждение на рис. 2, б (кривая 1), где видно, что максимальная плотность ( $\rho = 2986$  кг/м<sup>3</sup>) достигается в том же составе, что также приводит к снижению коэффициента линейного расширения (рис. 2, б, кривая 2).

На рис. 3 представлена морфология поверхности продукта плавления А-4 и результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Структура продукта плавления представлена однородной, присутствуют хаотично расположенные дендритные микровключения. Данные включения

являются центрами собирательной рекристаллизации анортитовой фазы ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). Размер центров достигает 90 нм. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия показала, что элементный состав (Ca/Al/Si/O) отображает состав анортита.

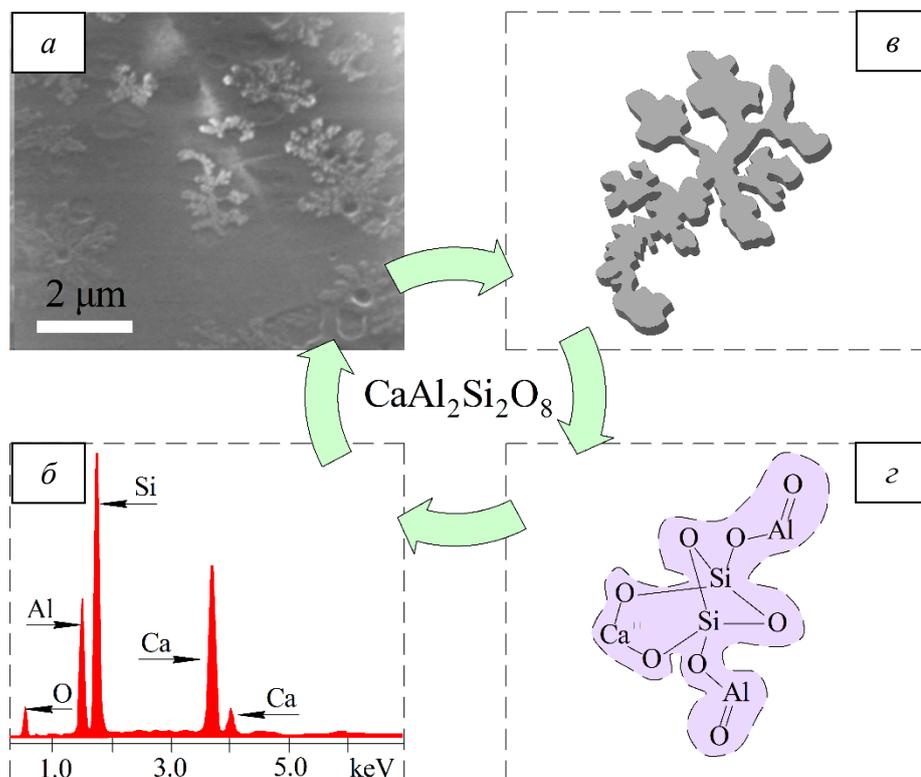


Рис. 3. Структурные особенности продукта плавления смеси А-4:  
 а – электронный снимок (увеличение 40 000 раз); б – энергодисперсионный рентгеновский спектр; в – модель центра собирательной рекристаллизации анортитовой фазы; г – химическая структура анортитовой фазы

В табл. 2 представлены основные свойства стеклокристаллического материала (СКМ), полученного с использованием низкотемпературной плазмы, в сравнении с аналогами, полученными по традиционной технологии.

Таблица 2

### Свойства стеклокристаллических материалов

Наименование материала	Характеристики		
	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$R_{изг}$ , МПа	$R_{сж}$ , МПа
Зольное стекло «Марблит»	2670–2690	60–70	300–400
Петроситаллы	2880–2900	50–100	350–450
Шлакоситаллы	2730–2760	40–60	300–400
СКМ, полученные по плазменной технологии	2900–2990	90–110	450–530

Таким образом, экспериментальные исследования показывают, что оптимальным составом для получения стеклокристаллических материалов с аноритсодержащей фазой в среде низкотемпературной плазмы является компонентный состав: зола ТЭС – 70 масс. %, известняк – 20 масс. %, кварцевый песок – 10 масс. % (табл. 1, состав А-4). При данном соотношении компонентов в сырьевой смеси и соблюдении режимов термообработки возможно получение стеклокристаллического материала с максимальными физико-механическими показателями:  $R_{сж} = 530$  МПа;  $R_{изг} = 110$  МПа;  $\rho = 2986,2$  кг/м<sup>3</sup>. Обнаружено формирование центров собирательной рекристаллизации аноритовой фазы ( $CaAl_2Si_2O_8$ ). Данные включения хаотично расположены на поверхности продуктов плавления и напоминают дендритные микровключения, размер центров достигает 90 нм.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kuczek J., Sulowska J., Lach R., Szumera M. The glass formation and crystallization studies on iron phosphate–silicate glasses // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019. V. 138. P. 1953–1964.
2. Sarkar K., Rai P.K., Kumar Katiyar P., Banerjee A., Mondal K. Composite (glass + crystalline) coatings from blast furnace pig iron by high velocity oxy-fuel (HVOF) process and their electrochemical behavior // *Surface and Coatings Technology*. 2019. V. 372. P. 72–83.
3. Savvova O.V., Topchyi V.L., Babich O.V., Belyakov R.O. Effect of the structure of lithium-silicate glasses on the mechanical properties of transparent glass-ceramic materials // *Strength of materials*. 2018. V. 50. № 6. P. 874–879.
4. Мананков А.В., Гасанова Э.Р. Исследование зависимости физико-химических и теплофизических свойств стеклокристаллических материалов от их состава // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2018. № 1. С. 175–186.
5. Кудяков А.И., Анкаръян А.С. Технология гранулированного стеклокристаллического материала для теплоизоляции ограждающих конструкций чердачного перекрытия // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2015. № 1. С. 132–139.
6. Казьмина О.В., Верещагин В.И., Семухин Б.С. Структура и прочность пеностеклокристаллических материалов из низкотемпературного стеклогранулята // *Физика и химия стекла*. 2011. Т. 37. № 4. С. 501–509.
7. Волокитин О.Г., Шеремет М.А., Шеховцов В.В., Бондарева Н.С., Кузьмин В.И. Исследование режимов конвективного теплопереноса при получении высокотемпературных силикатных расплавов // *Теплофизика и аэромеханика*. 2016. Т. 23. № 5. С. 789–800.
8. Волокитин О.Г., Шеховцов В.В. Перспективы использования низкотемпературной плазмы в строительстве и архитектуре // *Физика и химия стекла*. 2018. Т. 44. № 3. С. 324–327.
9. Волокитин О.Г., Шеховцов В.В. Процессы получения силикатных расплавов и материалов на их основе в низкотемпературной плазме // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2017. Т. 60. № 1. С. 144–148.

#### REFERENCES

1. Kuczek J., Sulowska J., Lach R., Szumera M. The glass formation and crystallization studies on iron phosphate–silicate glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019. V. 138, Pp. 1953–1964.
2. Sarkar K., Rai P.K., Kumar Katiyar P., Banerjee A., Mondal K. Composite (glass + crystalline) coatings from blast furnace pig iron by high velocity oxy-fuel (HVOF) process and their electrochemical behavior. *Surface and Coatings Technology*. 2019. V. 372. Pp. 72–83.
3. Savvova O.V., Topchyi V.L., Babich O.V., Belyakov R.O. Effect of the structure of lithium-silicate glasses on the mechanical properties of transparent glass-ceramic materials. *Strength of Materials*. 2018. V. 50. No. 6. Pp. 874–879.

4. Manankov A.V., Gasanova E.R. Issledovanie zavisimosti fizikokhimicheskikh i teplofizicheskikh svoystv steklokristallicheskikh materialov ot ikh sostava [Physicochemical and thermophysical properties of glass-ceramic materials depending on their composition]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture*. 2018. V. 20. No. 1. Pp. 175–186. (rus)
5. Kudyakov A.I., Apkaryan A.S. Tekhnologiya granulirovannogo steklokristallicheskogo materiala dlya teploizolyatsii ograzhdayushchikh konstruktsiy cherdachnogo perekrytiya [Granular glass-ceramic material production for heat insulation of attic floor]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2015. No. 1. Pp. 132–139. (rus)
6. Kazmina O.V., Vereshchagin V.I., Semukhin B.S. Struktura i prochnost' penosteklokristallicheskikh materialov iz nizkotemperaturnogo steklogranulyata [Structure and strength of foam glass-ceramic materials made of low-temperature quenched cullet]. *Fizika i khimiya stekla*. 2011. V. 37. No. 4. Pp. 501–509. (rus)
7. Volokitin O.G., Sheremet M.A., Shekhovtsov V.V., Bondareva N.S., Kuzmin V.I. Issledovaniye rezhimov konvektivnogo teploperenosa pri poluchenii vysokotemperaturnykh silikatnykh rasplavov [Modes of convective heat transfer in high-temperature silicate melt production]. *Teplofizika i aeromekhanika*. 2016. V. 23. No. 5. Pp. 789–800. (rus)
8. Volokitin O.G., Shekhovtsov V.V. Perspektivy ispol'zovaniya nizkotemperaturnoy plazmy v stroitel'stve i arkhitekture [Low-temperature plasma in construction and architecture]. *Fizika i khimiya stekla*. 2018. V. 44. No. 3. Pp. 324–327. (rus)
9. Volokitin O.G., Shekhovtsov V.V. Protssesy polucheniya silikatnykh rasplavov i materialov na ikh osnove v nizkotemperaturnoi plazme [Silicate melts and materials produced therefrom using low-temperature plasma]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2017. V. 60. No 1. Pp. 144–148. (rus)

#### Сведения об авторах

*Шеховцов Валентин Валерьевич*, канд. техн. наук, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, shehovcov2010@yandex.ru

*Скрипникова Нелли Карповна*, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, nks2003@mail.ru

*Семеновых Марк Андреевич*, аспирант, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, semenovykhmark@gmail.com

*Бакшанский Роман Юрьевич*, студент, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, rbakshanskiy@mail.ru

#### Authors Details

*Valentin V. Shekhovtsov*, PhD, Assistant Lecturer, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, shehovcov2010@yandex.ru

*Nelli K. Skripnikova*, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, nks2003@mail.ru

*Mark A. Semenovykh*, Research Assistant, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, semenovykhmark@gmail.com

*Roman Yu. Bakshanskiy*, Student, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, rbakshanskiy@mail.ru