

СТЕКЛО

ISSN 0131-9582

И КЕРАМИКА

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ



№ 12

декабрь 2024

ЭЛЕКТРОННАЯ ВЕРСИЯ изготовлена для распространения по подписке и имеет уникальный зашифрованный идентификационный номер.
Внимание! Издание защищено авторским правом. Запрещается распространение и публикация в открытом доступе.

Научная статья

УДК 541.122:538.214

DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.003-010

РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ $\text{Bi}_2\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9 \pm \delta}$

К. Н. Паршукова¹, С. В. Некипелов², Н. А. Жук¹¹Сыктывкарский государственный университет им. П. Сорокина, Сыктывкар, Россия, nzhuck@mail.ru²Институт физики и математики Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Методом твердофазной реакции впервые синтезирован из соответствующих оксидов кубический пирохлор состава $\text{Bi}_2\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9 \pm \delta}$ (пр. гр. $Fd-3m$, $a = 10,5261(8) \text{ \AA}$). Сложный оксид характеризуется пористой микроструктурой, образованной частично сросшимися кристаллитами продолговатой формы со средним продольным размером 1...2 мкм. Методом фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и NEXAFS охарактеризовано химическое состояние катионов переходных элементов в пирохлоре. Для пирохлора наблюдается характерное смещение Ta4f-спектра в низкоэнергетический диапазон на 0,8 эВ. Зарядовое состояние катионов тантала соответствует величине $+(5 - \delta)$. Спектр поглощения пирохлора в районе Co2p-края поглощения представляет суперпозицию спектров CoO и Co_3O_4 . По характеру XPS, NEXAFS Ni2p-спектров ионы никеля находятся в состоянии Ni (II, III).

Ключевые слова: керамика, пирохлор, XPS, NEXAFS, 3d-элементы, зарядовое состояние.

Для цитирования: Паршукова К. Н., Некипелов С. В., Жук Н. А. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия оксидной керамики $\text{Bi}_2\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9 \pm \delta}$ // Стекло и керамика. 2024. Т. 97, № 12. С. 03 – 10. DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.003-010

Research Article

X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY OF $\text{Bi}_2\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9 \pm \delta}$ OXIDE CERAMICS

K. N. Parshukova¹, S. V. Nekipelov², N. A. Zhuk¹¹Pitirim Sorokin Syktyvkar State University, Syktyvkar, Russia²Institute of Physics and Mathematics of Komi Science Center UB RAS, Syktyvkar, Russia

Cubic pyrochlore of the composition $\text{Bi}_2\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9 \pm \delta}$ (sp. gr. $Fd-3m$, $a = 10,5261(8) \text{ \AA}$) was synthesized for the first time from the corresponding oxides by the solid-phase reaction method. The complex oxide is characterized by a porous microstructure formed by partially fused elongated crystallites with an average longitudinal size of 1...2 μm . The chemical state of transition element cations in pyrochlore was characterized by photoelectron spectroscopy (XPS) and NEXAFS. A characteristic shift of the Ta4f spectrum toward lower energies by 0.8 eV is observed for pyrochlore, due to which the effective charge of tantalum cations is $+(5 - \delta)$. The absorption spectrum of pyrochlore in the region of the Co2p absorption edge is a superposition of the spectra of CoO and Co_3O_4 . According to the nature of XPS, NEXAFS Ni2p spectra, nickel ions are in the Ni (II, III) state.

Key words: ceramics, pyrochlore, X-ray spectroscopy, transition elements, charge state.

For citation: Parshukova K. N., Nekipelov S. V., Zhuk N. A. X-ray photoelectron spectroscopy of $\text{Bi}_2\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9 \pm \delta}$ oxide ceramics. *Steklo i keramika*. 2024;97(12):03-10. (in Russ). DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.003-010

Введение

Развитие науки и технологий стимулирует проведение работ по созданию новых керамических материалов. Одним из перспективных направлений такого рода работ в настоящее время являются разработка и исследование многокомпонентных соединений, состоящих из трех и более элементов с эквимольным соотношением элементов. Идея создания материалов с несколькими ос-

новными компонентами открывает возможность варьирования химического состава и характеристик материалов в очень широком диапазоне, тем самым открывая пути преодоления ограничений традиционных подходов. Наиболее подробно изучены мультиэлементные соединения со структурой пирохлора, перовскита и магнитоплюмбита. Мультиэлементные танталаты висмута со структурой пирохлора в настоящее время привлекают

внимание как важный класс материалов в различных технологических приложениях. Пирохлоры востребованы при создании многослойных керамических конденсаторов, электронных устройств и фильтров СВЧ. Висмутсодержащие пирохлоры, помимо диэлектрических свойств, проявляют и каталитические свойства в УФ- и видимом диапазонах электромагнитного спектра и перспективны в качестве элементов солнечных батарей [1, 2].

Кубическая кристаллическая структура оксидных пирохлоров с общей формулой $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ допускает в широких пределах изо- и гетеровалянтные замещения ионов в катионных подрешетках $\text{A}_2\text{O}'$ и B_2O_6 и кислородные вакансии в $\text{A}_2\text{O}'$, что позволяет значительно варьировать химический состав пирохлоров и получать множество комбинаций составов с разнообразными физико-химическими свойствами. Октаэдрические катионные позиции подрешетки B_2O_6 занимают относительно небольшие электроотрицательные пяти- или четырехвалентные катионы (Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+}), более электроположительные и крупные двух- или трехвалентные ионы (Bi^{3+} , Ca^{2+}) распределяются в восьмикординированных позициях подрешетки A_2O .

Допирование пирохлоров катионами переходных 3d-элементов приводит к частичной вакантности подрешетки висмута и распределению допантов в обеих катионных подрешетках висмута и тантала/ниобия, являясь причиной релаксационных процессов в керамике [3, 4]. Смешанное распределение ионов переходных элементов в двух катионных подрешетках пирохлора возникает вследствие ограниченной вместимости октаэдрической подрешетки пирохлора в отношении катионов 3d-элементов. Ограниченная емкость подрешетки B_2O_6 обусловлена напряжением октаэдрического каркаса из-за размещения гетеровалянтных и несоизмерных катионам подрешетки В ионов 3d-элементов. Как показали многочисленные исследования, допирование пирохлоров ионами 3d-элементов приводит к их распределению преимущественно в октаэдрическую подрешетку. Причиной этого является близость катионных радиусов и поляризационных свойств ионов 3d-элементов и тантала (V), предпочтение октаэдрической координации. В таких случаях распределение катионов в подрешетку висмута не превышает 25 ат. % [5 – 7]. Как отмечено в работах [7, 8], подрешетка висмута имеет ограничения по вместимости катионов 3d-элементов. Избыток допантов приводит к образованию примеси ортотантала висмута.

Новые исследования пирохлоров на основе танталата висмута показали, что успешно синтезируются пирохлоры, в октаэдрической подрешетке которых могут одновременно размещаться катионы различных переходных элементов. В литературе [8 – 10] впервые описана возможность синтеза фазовочистых пирохлоров, одновременно допированных магнитными ионами Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Исследования мультиэлементных пирохлоров немногочисленны. Анализ шестикомпонентного сложного пирохлора на основе танталата висмута показал [7, 8], что формируется пористая керамика с умеренными значениями диэлектрической проницаемости и низкими диэлектрическими потерями. Как показали исследования [9], диэлектрические свойства сложного оксида $\text{Bi}_{2-1/3}\text{Cr}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{Fe}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Cu}_{1/6}\text{Zn}_{1/6}\text{Ta}_2\text{O}_9 + \Delta$ проявляют усредненные значения диэлектрических параметров, по сравнению с монодопированными пирохлорами. В работе [8] подробно исследован процесс фазообразования сложного пирохлора в ходе твердофазного синтеза и показано, что твердофазный синтез кубической фазы пирохлора возможен в результате взаимодействия BiTaO_4 с оксидами переходных элементов, среди промежуточных продуктов синтеза обнаружены хроматы висмута, содержащие катионы Cr (VI).

В настоящей работе впервые синтезирован диэлементный фазовочистый пирохлор состава $\text{Bi}_2\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_9 \pm \delta$ с эквивалентным содержанием кобальта и никеля. По данным рентгеновской спектроскопии (NEXAFS, XPS) проанализированы степени окисления ионов переходных элементов в оксидной керамике.

Материалы и методы

По стандартной керамической технологии синтезирован сложный оксид $\text{Bi}_2\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_9 \pm \delta$ со структурой пирохлора. Условия синтеза соответствуют условиям получения сложных танталатов висмута [4, 7 – 10]. В качестве прекурсоров использовали соответствующие оксиды Bi_2O_3 , Ta_2O_5 , Co_3O_4 и NiO в стехиометрических количествах согласно уравнению твердофазной реакции. Фазовый состав и кристаллографические параметры определены с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu 6000 (CuK_α -излучение; $2\theta = 10 \dots 80^\circ$; скорость сканирования $2,0^\circ/\text{мин}$) и программного обеспечения CSD [11]. Метод сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (электронный сканирующий микроскоп Tescan VEGA 3LMN, энергодисперсионный спектрометр INCA Energy 450) использовали для caracteriza-

ции микроструктуры и проведения элементного картирования поверхности в целях определения химического анализа образцов.

NEXAFS-исследования проведены на станции «НаноФЭС» синхротронного источника КИСИ в Курчатовском институте (Москва). Спектры NEXAFS получены методом регистрации полного электронного выхода (Total Electron Yield = TEY) с энергетическим разрешением 0,6 и 0,7 эВ в области Co2p- и Ni2p-краев поглощения соответственно.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) образцов выполнена на рентгеновском спектрометре Thermo Scientific ESCALAB 250Xi. Источником ионизирующего излучения была рентгеновская трубка AlK_α (1486,6 эВ), ионно-электронную систему компенсации заряда использовали для нейтрализации поверхностного заряда образцов. В качестве стандарта для калибровки положения пиков использовали пик C1s при 284,6 эВ. Программное обеспечение ESCALAB 250 Xi применяли для обработки экспериментальных данных. Разложение спектральных зависимостей на отдельные пики и фоновые линии смоделированы гаусс-лоренцевыми кривыми и smart-аппроксимацией.

Обсуждение результатов

Условия и режим твердофазного синтеза сложного оксида выбрали в соответствии с условиями синтеза монодопированных пироксидов [12]. По данным рентгенофазового анализа, синтезированный образец Bi₂Ni_{1/2}Co_{1/2}Ta₂O_{9±δ} кристаллизуется в структурном типе кубического пироксидов (пр. гр. *Fd-3m*) и не содержит примесных фаз (рис. 1).

Параметр элементарной ячейки синтезированного пироксидов $a = 10,5261(8) \text{ \AA}$ не превышает постоянные ячейки для монодопированных кобальт- и никельсодержащих пироксидов Bi_{1,86}CoTa₂O_{9±δ}/Bi₂NiTa₂O₉ $a = 10,5405/10,5343 \text{ \AA}$ соответственно [7, 12]. Меньшее значение параметра ячейки для Bi₂Ni_{1/2}Co_{1/2}Ta₂O_{9±δ}, несмотря на разницу в размерах катионов Co (II) и Ni (II) ($R(\text{Ni (II)})_{c.n=6} = 0,69 \text{ \AA}$, $R(\text{Co (II)})_{c.n=6} = 0,745 \text{ \AA}$), может быть обусловлено частичным распределением катионов кобальта в подрешетку висмута (III) [6, 7], радиус которых значительно больше катионов переходных элементов ($R(\text{Bi (III)})_{c.n=8} = 1,17 \text{ \AA}$) [13].

Микрофотографии поверхности образца Bi₂Ni_{1/2}Co_{1/2}Ta₂O_{9±δ} показаны на рис. 2. Пористая микроструктура образована частично сросшимися кристаллитами продолговатой формы со средним продольным размером 1...2 мкм. Средний размер кристаллитов, определенный рентгенографически по формуле Шеррера, составляет 68 нм, что значительно меньше размера зерен по данным ЭДС. Данный факт может свидетельствовать о том, что кристаллиты на микрофотографиях представляют собой агрегированные зерна керамики.

По данным элементного картирования образца Bi_{1,92}Co_{0,45}Ni_{0,48}Ta₂O_{9±δ} все атомы элементов, входящих в состав пироксидов, равномерно распределены по поверхности образца (рис. 3), нет очагов концентрации, а анализ методом ЭДС подтвердил соответствие химического состава экспериментального образца теоретически заданному составу. По данным ЭДС спектра (рис. 3) химический состав образца описывается формулой Bi_{1,92}Co_{0,45}Ni_{0,48}Ta₂O_{9±δ} и близок номинальному составу.

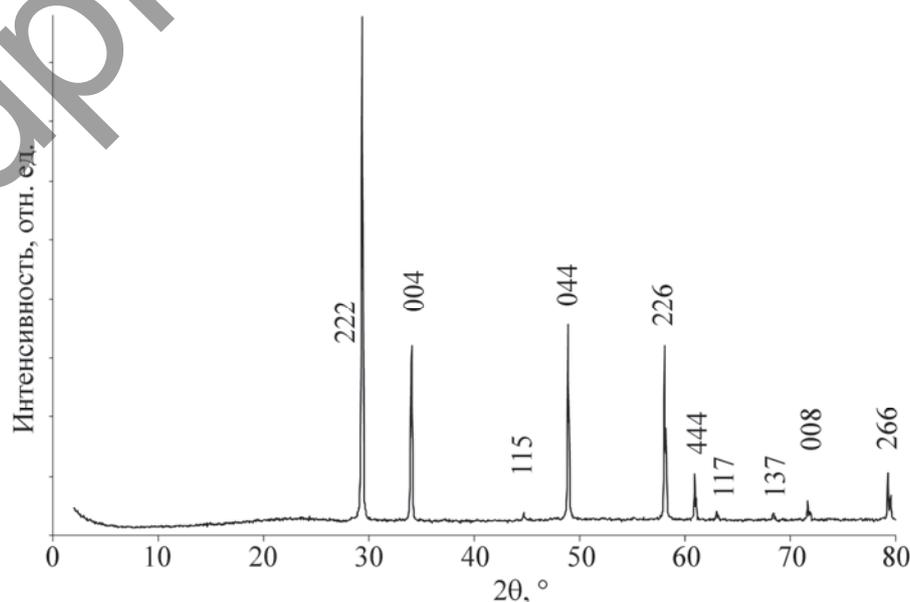


Рис. 1. Рентгенограмма образца Bi₂Ni_{1/2}Co_{1/2}Ta₂O_{9±δ}

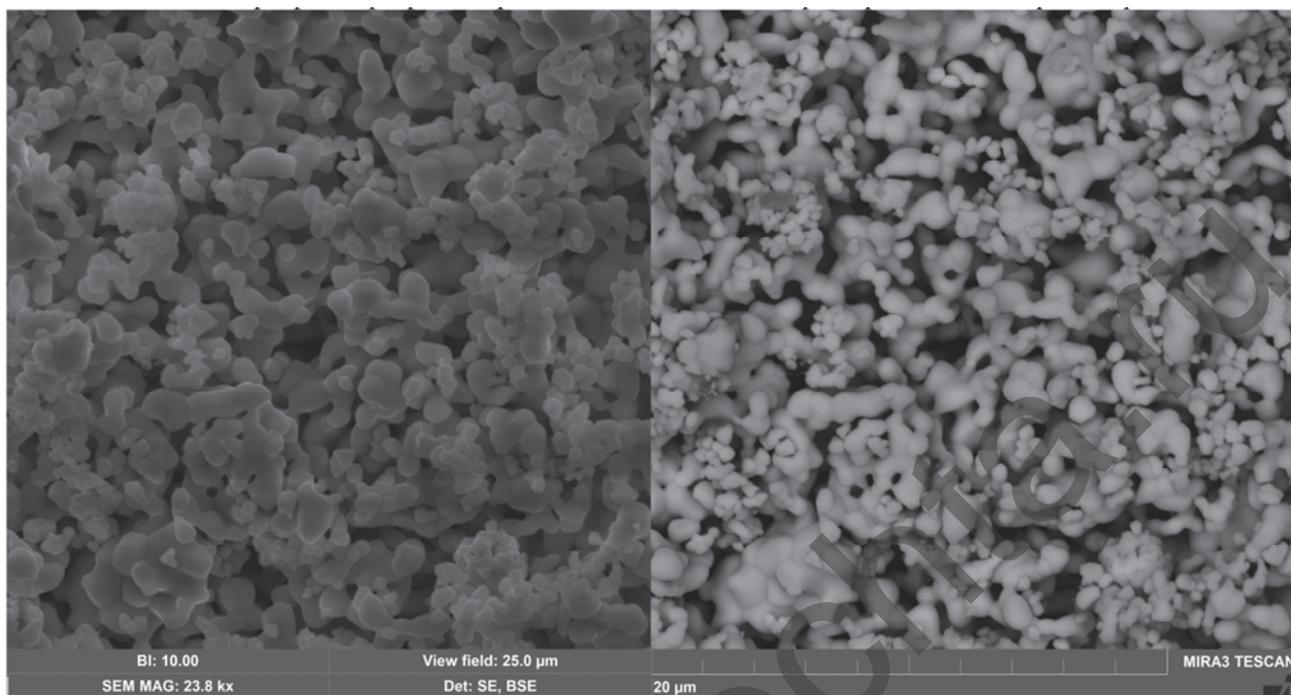


Рис. 2. Микрофотографии поверхности образца $\text{Bi}_2\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9 \pm \delta}$ в режиме вторичных и упругоотраженных электронов

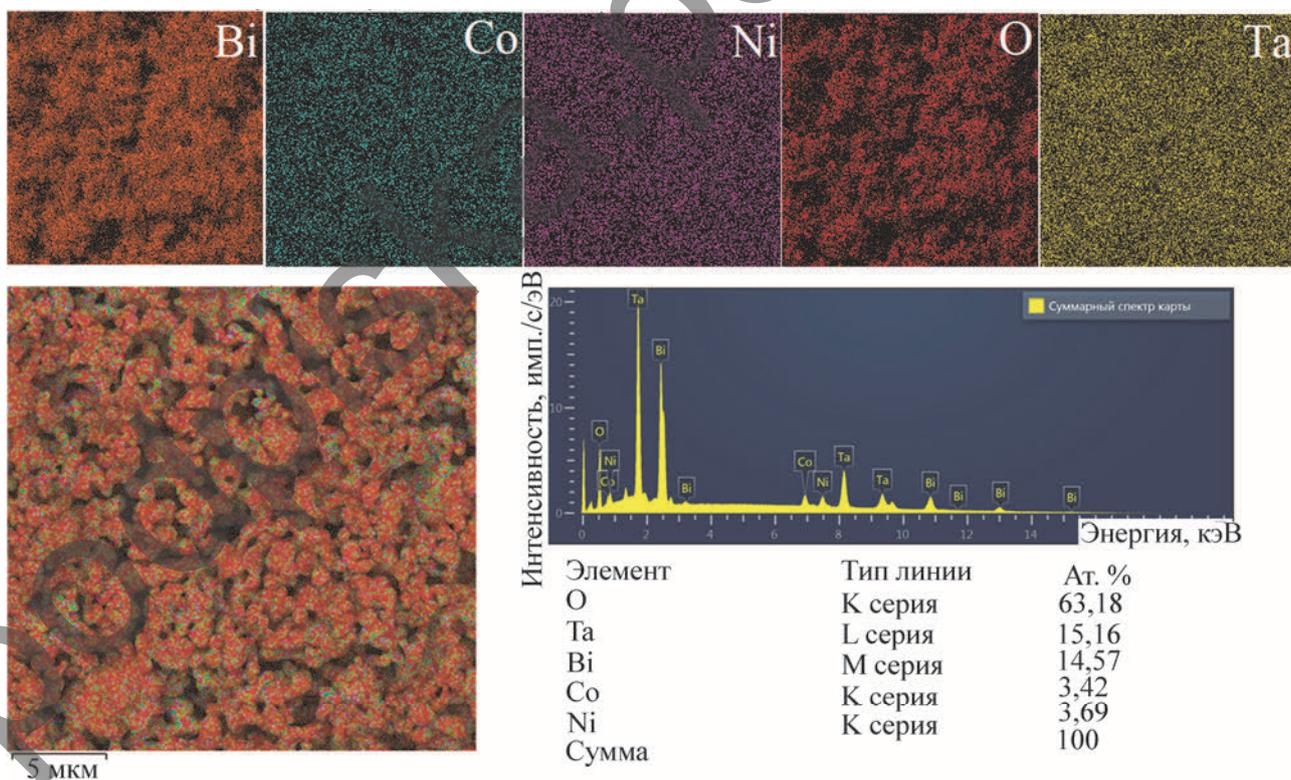


Рис. 3. ЭДС-спектр и карты элементов для образца $\text{Bi}_2\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9 \pm \delta}$

XPS-спектры исследуемого пирохлора $\text{Bi}_2\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9 \pm \delta}$ и оксидных прекурсоров показаны на рис. 4. В табл. 1 приведено энергетическое положение компонентов XPS-спектров пирохлора. На рис. 4, а – ж представлены обзорный XPS-спектр

пирохлора в широком энергетическом диапазоне и спектральные зависимости в районе Bi4f-, Bi5d-, Ta4f-, Co2p- и Ni2p-порогов ионизации. Анализ зарядового состояния катионов металлов и химического состава пирохлора проведен на основе

Научная статья

УДК 537.621.4:621.928.8

DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.011-016

ФЕРРОПРИМЕСИ СЫРЬЯ СТЕКЛА И КЕРАМИКИ: НОВОЕ В ДИАГНОСТИКЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ (ДЛЯ ЗАДАЧ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ)

Д. А. Сандуляк, А. А. Сандуляк, М. Н. Полисмакова, А. В. Сандуляк, А. С. Харин, Н. В. Соловьев

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия, d.sandulyak@mail.ru

Диагностика магнитной восприимчивости частиц-ферропримесей (присутствующих в сырьевых компонентах стеклянных и керамических изделий), для удаления которых широко используется магнитная сепарация, может быть осуществлена с помощью нового магнитно-реологического метода. Представлены три варианта его реализации. Приведены результаты определения магнитной восприимчивости ферропримесей природного песка и полевого шпата.

Ключевые слова: магнитная сепарация сырья, ферропримеси, магнитная восприимчивость, магнитно-реологический метод.

Для цитирования: Сандуляк Д. А., Сандуляк А. А., Полисмакова М. Н., Сандуляк А. В., Харин А. С., Соловьев Н. В. Ферропримеси сырья стекла и керамики: новое в диагностике магнитных свойств (для задач магнитной сепарации) // Стекло и керамика. 2024. Т. 97, № 12. С. 11 – 16. DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.011-016

Research Article

FERROIMPURITIES OF GLASS AND CERAMIC RAW MATERIALS: NEW IN DIAGNOSTICS OF MAGNETIC PROPERTIES (FOR MAGNETIC SEPARATION TASKS)

D. A. Sandulyak, A. A. Sandulyak, M. N. Polismakova, A. V. Sandulyak, A. S. Kharin, N. V. Soloviev

MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

Diagnostics of magnetic susceptibility of ferroimpurities (present in the raw components of glass and ceramic products), for the removal of which magnetic separation is widely used, can be carried out using a new magnetic rheological method. Three options for its implementation are described. Results ferroimpurities' magnetic susceptibility determination, consisting in natural sand and feldspar, are obtained.

Key words: magnetic separation of raw materials, ferroimpurities, magnetic susceptibility, magnetic rheological method.

For citation: Sandulyak D. A., Sandulyak A. A., Polismakova M. N., Sandulyak A. V., Kharin A. S., Soloviev N. V. Ferroimpurities of glass and ceramic raw materials: new in diagnostics of magnetic properties (for magnetic separation tasks). *Steklo i keramika*. 2024;97(12):11-16. (in Russ). DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.011-016

Введение

Для обеспечения качества и сортности стеклянных и керамических изделий большое внимание уделяется качеству таких сырьевых компонентов, как кварцевый песок, полевой шпат, мел, известняк и пр. [1 – 7]. Одним из основных показателей их качества является содержание ферропримесей, попадание которых в заготовки изделий приводит к браку готовой продукции. Так, на рис. 1 приведена иллюстрация ферропримесей (а), выделенных из полевого шпата (сырья керамики), совместно с показательным примером бракованной

керамической плитки (б): по причине наличия на ее лицевой поверхности характерной выпуклой «мушки» (наиболее часто – это покрытая глазурью феррочастица). Снижение присутствия таких частиц в сырье (допустимое содержание отражено в маркировке многих сред [8 – 10]) в той или иной мере достигается магнитной сепарацией сырья.

Имеющиеся ранее систематизированные в работе [7] результаты эксплуатации магнитных сепараторов разноречивы. Это во многом обусловлено отсутствием ключевой (для осуществления магнитной сепарации) информации, а именно

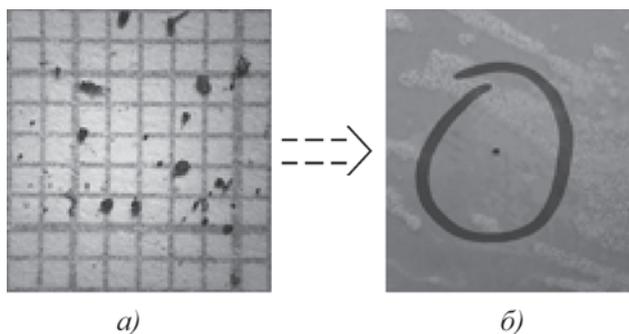


Рис. 1. Иллюстрация ферропримесей (а), выделенных из сырья, и показательный пример бракованной керамической плитки (б)

информации о магнитных свойствах (в частности, магнитной восприимчивости χ [11 – 14]) феррочастиц, подвергающихся магнитному воздействию.

Главным образом это связано с известной сложностью контроля этих свойств частиц (малых размеров) и пока недостаточной осведомленностью разработчиков и эксплуатационников таких сепараторов в новых подходах к решению данного вопроса.

В работе [11] описан метод контроля магнитной восприимчивости χ отдельных магнитоактивных частиц путем определения магнитной восприимчивости порошковых образцов, специально готовящихся из смеси магнитоактивной фракции и дополнительно магнитопассивной (для взаимного разобщения магнитоактивных частиц) фракции. Исследование проводили в магнитометре пондеромоторного типа, предпочтительно – со специальными (сферической формы) полюсными наконечниками [15]. Промежуточным результатом является получение зависимости магнитной восприимчивости порошкового образца от объемной доли в нем магнитоактивной фракции. Анализ тренда такой зависимости (с обязательной идентификацией начального линейного участка) служит получению искомого результата, т.е. магнитной восприимчивости χ отдельной частицы.

В работах [16 – 19] описан предложенный в последнее время еще один метод определения магнитной восприимчивости отдельной частицы (здесь именно отдельно взятой), причем без этапа подготовки и исследования порошкового образца. Принцип работы метода (рис. 2) заключается в осуществлении вертикального перемещения исследуемой магнитоактивной частицы (темная точка внутри той или иной из исполнительных зон ограниченной протяженностью h) в столбе покоящейся жидкости под действием сил гравитационной F_g , Архимеда F_A , Стокса F_S , магнитной F_m : наподобие метода Стокса (реализуемого в виско-

зиметрах Гешлера), но при одновременном целенаправленном воздействии неоднородного магнитного поля, создаваемого магнитометром, рабочими элементами которого тоже являются полюса сферической формы.

Благодаря такому методу (названному магнитно-реологическим) применительно к исследуемой частице плотностью ρ , диаметром δ и объемом $V = \pi\delta^3/6$ (форму частицы следует уподоблять эквивалентной шарообразной) рассматривается конкуренция четырех сил (рис. 2), таких как:

- гравитационная $F_g = \pi\delta^3\rho g/6$ (g – ускорение свободного падения);
- Архимеда $F_A = \pi\delta^3\rho_{\eta}g/6$ (ρ_{η} – плотность жидкости);
- Стокса $F_S = 3\pi\delta\eta v = 3\pi\delta\eta h/\tau$ (η – динамическая вязкость жидкости, v – скорость равномерного перемещения частицы в течение времени τ по вертикали вдоль длины h , которая соответствует протяженности исполнительной зоны магнитометра);
- магнитная $F_m = \chi V B \text{grad} B / \mu_0$ ($B \text{grad} B$ – магнитный силовой фактор в месте положения частицы, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная константа) [15].

Обязательным при реализации метода является соблюдение следующих важных условий:

- 1) равномерность перемещения частицы ($v = \text{const}$);
- 2) строго ориентированное воздействие магнитной силы F_m на частицу – только вдоль линии действия трех других сил;

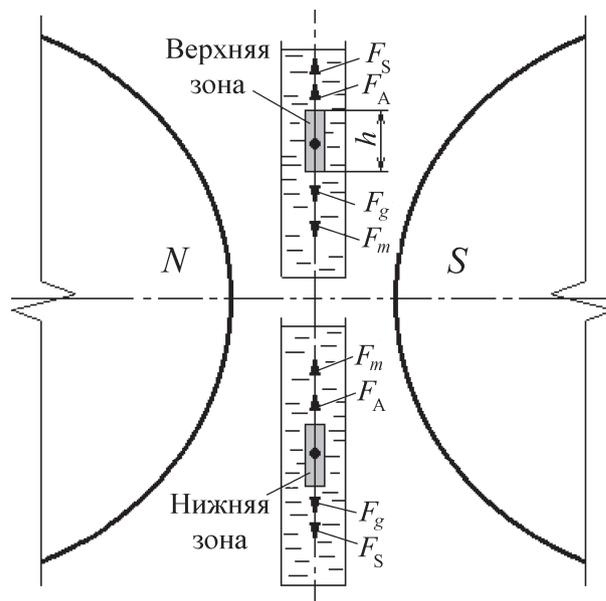


Рис. 2. Схема реализации магнитно-реологического метода контроля магнитной восприимчивости частицы (условно совмещенные варианты № 1 – 3)

Научная статья

УДК 666.189.3

DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.017-024

ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ПЛАЗМЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ГЛАЗУРОВАНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДЕНИЯ

В. С. Бессмертный¹, Н. М. Здоренко², С. В. Варфоломеев¹, М. А. Бондаренко¹, А. А. Владимиров³

¹Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, Белгород, Россия, vbessmertnyi@mail.ru

²Белгородский университет кооперации, экономики и права, Белгород, Россия

³Старооскольский технологический институт им. А. А. Угарова – филиал Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», Старый Оскол, Россия

Разработана энерго- и ресурсосберегающая плазменная технология глазурования строительных материалов автоклавного твердения. Установлено, что введение в состав исходной шихты колеманита позволяет повысить такие эксплуатационные показатели, как морозостойкость, водостойкость и микротвердость. Исследованы особенности формирования макро- и микроструктуры глазурного покрытия при обработке лицевой поверхности плазменной струей.

Ключевые слова: глазурование, плазменная струя, стеновые материалы автоклавного твердения, водостойкость, морозостойкость, микротвердость.

Для цитирования: Бессмертный В. С., Здоренко Н. М., Варфоломеев С. В., Бондаренко М. А., Владимиров А. А. Энерго- и ресурсосберегающая плазменная технология глазурования строительных материалов автоклавного твердения // Стекло и керамика. 2024. Т. 97, № 12. С. 17 – 24. DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.017-024

Research Article

ENERGY- AND RESOURCE-SAVING PLASMA TECHNOLOGY FOR GLAZING OF AUTOCLAVE-HARDENED BUILDING MATERIALS

V. S. Bessmertny¹, N. M. Zdorenko², S. V. Varfolomeeva¹, M. A. Bondarenko¹, A. A. Vladimirov³

¹Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov, Belgorod, Russia

²Belgorod University of Cooperation, Economics and Law, Belgorod, Russia

³Starooskolsky Technological Institute named after A. A. Ugarov – branch of the National Research Technological University "MISIS", Stary Oskol, Russia

An energy- and resource-saving plasma technology for glazing autoclaved building materials has been developed. It has been established that the introduction of colemanite into the initial charge makes it possible to increase such performance indicators as frost resistance, water resistance and microhardness. The features of the formation of the macro- and microstructure of the glaze coating when treating the front surface with a plasma jet were studied. Key words: glazing, plasma jet, autoclave hardening wall materials, water resistance, frost resistance, microhardness.

Key words: glazing, plasma jet, autoclave hardening wall materials, water resistance, frost resistance, microhardness.

For citation: Bessmertny V. S., Zdorenko N. M., Varfolomeeva S. V., Bondarenko M. A., Vladimirov A. A. Energy- and resource-saving plasma technology for glazing of autoclave-hardened building materials. *Steklo i keramika*. 2024:97(12):17-24. (in Russ). DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.017-024

Введение

В настоящее время значительно возрос интерес к плазменным технологиям. В этой области проведены многочисленные исследования. Применение плазменных технологий позволит повысить конкурентоспособность продукции за счет значительного снижения энергозатрат, ускорения

технологических процессов, повышения производительности труда [1 – 3].

Из уровня техники известны эффективные плазменные технологии получения тугоплавких стекол, силикат глыбы, стеклянных волокон [4 – 7]. Одним из эффективных направлений использования низкотемпературной плазмы является плазмо-

химическое модифицирование лицевой поверхности керамики, стекла, бетонов, пеностекла и различных композиционных материалов в целях получения защитно-декоративных глазурованных покрытий [8 – 11].

В настоящее время силикатный кирпич, который относится к строительным материалам автоклавного твердения, весьма востребован в строительной индустрии и достаточно успешно конкурирует с такими традиционными стеновыми материалами, как керамические строительные и облицовочные материалы, декоративные цветные бетоны, а также композиционные облицовочные материалы.

Окрашенный в массе силикатный кирпич значительно повышает эстетические и архитектурно-художественные достоинства объектов гражданского строительства. Однако лицевая окрашенная поверхность за счет высокой пористости подвержена загрязнению и воздействию агрессивных сред, обладает низкой водостойкостью, микротвердостью и морозостойкостью [12]. Плазмохимическое модифицирование за счет образования беспористого глазурного слоя способствует повышению водостойкости и микротвердости [13].

Разработан ряд технологий плазменного глазурования стеновых материалов автоклавного твердения [14, 15].

Известен способ глазурования силикатного кирпича с использованием водных растворов жидкого стекла с последующим плазмохимическим модифицированием его лицевой поверхности [16].

Недостатком данного способа является получение конечного продукта с низкими показателями качества.

Оксид бора в составе глазури и стекол играет положительную роль. Однако в РФ месторождения минералов, содержащих бор, практически отсутствуют. В настоящее время борсодержащий минерал колеманит в значительных объемах поступает из Турции. Отечественная промышленность использует колеманит в составе шихт для производства стекла, керамики и стеклокристаллических материалов. Колеманит состава $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ является источником бора, который обладает рядом уникальных свойств. В частности, обеспечивает высокую термическую и химическую устойчивость стекол, способствует повышению физико-механических свойств [17].

Использование колеманита для синтеза модельных листовых стекол позволило исключить из состава шихты известняк и сульфат натрия. Введение в состав синтезированных листовых стекол от 4 до 10 % оксида бора позволило повысить

температурный градиент вязкости и сделало стекло более «коротким», что очень важно в технологии формирования листовых стекол [18].

При введении в состав шихты 23,5 % колеманита синтезировано малощелочное стекло с высокой склонностью к ликвации и глушению [19]. Синтезированное малощелочное борсодержащее стекло по своему составу находилось в области стабильной ликвации, и разделение фаз наблюдалось уже в расплаве. Такое стекло может быть использовано в производстве марблита, стекломрамора и глушенных стекол [20].

При производстве базальтового волокна колеманит в составе шихт позволяет повысить эффективность выработки и показатели качества конечного продукта [21, 22].

Целью работы является разработка энерго- и ресурсосберегающей технологии плазменного глазурования строительных материалов автоклавного твердения. Новым направлением исследований является введение в состав глазурных шихт колеманита и исследование его влияния при плазменном глазуровании стеновых материалов автоклавного твердения на эксплуатационные характеристики конечного продукта, а также на закономерности формирования макро- и микроструктуры глазурного слоя.

Материалы и методы исследований

В качестве исходного материала для проведения исследований использовали силикатный кирпич полусухого прессования автоклавного твердения со следующими геометрическими размерами 250×120×65 мм.

Для приготовления смесей использовали бой цветных сортовых, тарных и листовых стекол. Химический состав стекол представлен в табл. 1.

Готовили смесь жидкого стекла, стеклопорошка с колеманитом при соотношении 1:1:2 весовых частей и использованием лабораторного смесителя. Жидкое натриевое стекло брали по ГОСТ 13078–2021.

Колеманит производства Турции (ООО «ЭТИ-ПРОДАКТС» (дочерняя компания ETIMADENI. G.M., Турция) имел следующий химический состав, масс. %: B_2O_3 – 36,5; CaO – 23,4; SiO_2 – 5,7; MgO – 2,6; Al_2O_3 – 0,35; Na_2O – 0,3; Fe_2O_3 – 0,05; п.п.п. – 31,1 % [23].

Контроль качества продукции выполняли по стандартным методикам.

Определение морозостойкости кирпича проводили по степени повреждений и потере массы (п. 7.4.1. и 7.4.2 по ГОСТ 7025–91), водостойкости защитно-декоративного покрытия – по ГОСТ 10131.1–82.

Таблица 1

Химический состав цветных стекол

Вид стека	Массовое содержание компонентов, %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	F	TiO ₂	SO ₃	B ₂ O ₃
Тарное синее, окрашенное кобальтом*	67,5	2,2	8,7	2,2	0,3	16,2	2,1	–	0,031	0,115	–
Тарное светло-коричневое	71,7	1,9	8,0	4,0	0,3	13,2	0,7	–	–	0,2	–
Тарное темно-зеленое	70,5	3,3	10,0	2,0	0,2	13,0	0,3	–	0,4	0,3	–
Сортовое молочное, заглушенное фтором	66,6	6,3	6,3	–	–	14,8	1,0	5,0	–	–	–
Сортовое синее, окрашенное кобальтом**	68,1	6,3	7,3	2,0	0,1	14,8	1,5	–	–	0,2	–
Сортовое зеленое, окрашенное хромом***	72,7	–	6,8	2,0	–	15,0	2,0	–	–	–	1,0

Примечание: * – содержание CoO в синем тарном стекле 0,05 %; ** – содержание CoO в сортовом синем стекле 0,03 %; *** – содержание Cr₂O₃ в сортовом зеленом стекле 0,05 %.

Рентгенофазовый анализ (РФА) защитно-декоративного покрытия проводили на дифрактометре ART XTRA Thermo FisherScientific в диапазоне двойных параметров 4 – 64 при следующих параметрах съемки дифрактограмм: медный анод и K_α-излучение при 40 кВт.

Оксидный состав стекол и колеманита определяли на спектрометре APL 9900 Thermoscientific (Швейцария). Особенности микроструктуры лицевой поверхности силикатного кирпича после плазмохимического модифицирования исследовали на сканирующем электронном микроскопе TESCANMIRA 3 LMU, а твердость – на твердомере Виккерса (приборе NEXUS 4504-IPM).

Число твердости определяли по формуле

$$HV = 2 \sin \frac{d}{2} / d^2 = 1,544 P / d^2 ,$$

где d – значение измеренных диагоналей, мм; P – приложенная нагрузка, кг.

Перед плазмохимическим модифицированием на лицевую поверхность кирпича с помощью валика наносили смесь жидкого стекла, колеманита и стеклопорошка. Силикатный кирпич в автоматическом режиме подавали через входной проем камеры на пластиковый конвейер, который двигался со скоростью 0,35 м/с. Плазмохимическое модифицирование кирпича проводили электродуговым плазмотроном УПУ-8М, мощность которого составляла 8 кВт.

Обсуждение результатов исследований

Научная гипотеза

Предполагается, что оксид бора в составе шихты будет являться не только компонентом, существенно влияющим на химическую устойчивость глазурного покрытия, но и влиять на эксплуатационные характеристики конечного продукта. Так, при плазменном глазуровании в результате термоудара в поверхностном слое силикатного кирпича будут образовываться трещины, которые существенно снижают эксплуатационные показатели покрытия. Однако оксид бора в составе силикатного расплава будет существенно снижать вязкость и способствовать проникновению расплава в образовавшиеся трещины и «залечивать» последние. Предполагается, что на границе раздела фаз при плазменном глазуровании стеновых материалов автоклавного твердения будут проходить такие физико-химические процессы, как растворение, образование и накопление силикатного расплава, образование газовых включений, инконгруэнтное испарение оксидов, полиморфные превращения и разделение раствора на две жидкости (микроликвация) с участием оксида бора в составе глазури, которые будут вносить свои коррективы в создание глазурного слоя с повышенными физико-химическими и эксплуатационными показателями.

Научная статья

УДК 666.9.022.5

DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.025-031

ПНЕВМОКЛАССИФИКАЦИЯ КВАРЦЕВЫХ ПЕСКОВ В ПОПЕРЕЧНО-ПОТОЧНОМ КЛАССИФИКАТОРЕ

В. Б. Пономарев, Д. С. Бараковских, А. С. Шишкин, И. П. Фесун

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия, v.b.ponomarev@urfu.ru

Показано, что широко используемые в стекольной, огнеупорной, керамической, литейной и других отраслях промышленности добываемые природные кварцевые пески, как правило, не удовлетворяют требованиям по гранулометрическому составу, предъявляемым отраслевыми стандартами. Проведены исследования, и предложен эффективный способ подготовки кварцевых песков в целях улучшения гранулометрического состава с использованием поперечно-поточного пневмокласификатора.

Ключевые слова: пневмокласификация, кварцевый песок, гранулометрический состав, кривая фракционного разделения, эффективность разделения.

Для цитирования: Пономарев В. Б., Бараковских Д. С., Шишкин А. С., Фесун И. П. Пневмокласификация кварцевых песков в поперечно-поточном классификаторе // Стекло и керамика. 2024. Т. 97, № 12. С. 25 – 31. DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.025-031

Research Article

PNEUMATIC CLASSIFICATION OF QUARTZ SANDS IN A CROSS-FLOW SEPARATOR

V. B. Ponomarev, D. S. Barakovskikh, A. S. Shishkin, I. P. Fesun

Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

It is shown that the extracted natural quartz sands, widely used in glass, refractory, ceramic, foundry and other industries, as a rule, do not meet the requirements for granulometric composition set by industry standards. Studies have been conducted and an effective method of processing quartz sands has been proposed in order to improve the granulometric composition using a cross-flow pneumatic separator.

Key words: pneumatic classification, quartz sand, granulometric composition, fractional separation curve, separation efficiency.

For citation: Ponomarev V. B., Barakovskikh D. S., Shishkin A. S., Fesun I. P. Pneumatic classification of quartz sands in a cross-flow separator. *Steklo i keramika*. 2024;97(12):25-31. (in Russ). DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.025-031

Введение

На предприятиях, которые используют в качестве исходного сырья кварцевый песок, отраслевыми стандартами регламентируется его качество. Одним из показателей качества песка является его гранулометрический состав. Так, например, в стекольных, строительных и формовочных песках ограничивается содержание как крупных ($d > 0,8$ мм), так и мелких ($d < 0,1$ мм) частиц [1 – 3]. Например, в стекловаренных печах крупные частицы могут приводить к непровару стекломассы, а мелкие – к забивке регенератора [4]. Избыточное содержание тонких частиц в формовочных песках ухудшает газопроницаемость форм. Применение необеспыленных песков в качестве заполнителей

бетонных смесей снижает прочность бетона и приводит к перерасходу цемента [5]. Кроме того, крупные и мелкие частицы, как правило, имеют другой минералогический состав, меньшее содержание SiO_2 и повышенное содержание вредных примесей. Поэтому перед использованием кварцевых песков их подвергают подготовке. При этом для отделения крупных частиц используются грохоты, а мелкие частицы удаляются дорогим мокрым способом. Применение пневмокласификации позволяет не только решать задачу получения кондиционных кварцевых песков, но и снижать затраты на процесс их подготовки [6 – 8].

Цель настоящей работы – показать возможность использования поперечно-поточного клас-

сификатора для решения задач подготовки кварцевых песков и получения необходимого гранулометрического состава.

Разделение песков методом пневмоклассификации по тонким границам (<100 мкм) рассмотрено в работах [9 – 13], где описано успешное применение воздушных классификаторов с производительностями от десятков до сотен т/ч. В данной работе показаны результаты исследований по фракционированию песков по крупным границам >800 мкм.

Эксперимент

В лаборатории кафедры ОАСП УрФУ проведены лабораторные испытания по разделению кварцевых песков Сухринского месторождения. Эти пески содержат около 10 % крупных фракций + 800 мкм в виде гальки и посторонних при-

месей. Цель испытаний – отделение крупной некондиционной фракции.

На рис. 1 представлена схема установки на базе поперечно-поточного классификатора с жалюзийной решеткой [14]. Исходный материал подается на жалюзийную решетку, где продувается воздухом, который всасывается за счет разрежения. Крупный продукт осаждается в поддоне 3, мелкий продукт – в камере 13 и бункере 5 циклона 4. Лабораторный стенд позволяет изменять производительность по исходному питанию, расход и скорость воздушного потока и тем самым подобрать необходимую границу разделения и концентрацию материала. Вся установка находится под разрежением и не пылит. Номинальная производительность до 500 кг/ч.

На рис. 2. приведена фотография установки и движения материала по жалюзийной решетке во время разделения.

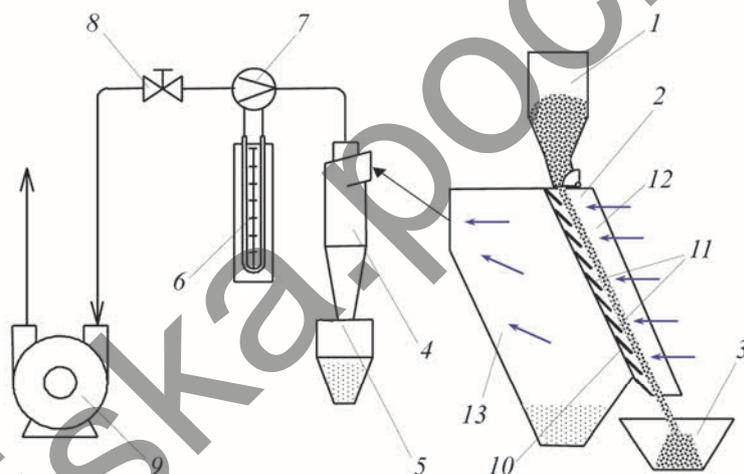


Рис. 1. Схема установки поперечно-поточного классификатора с жалюзийной решеткой:

1 – питатель; 2 – классификатор; 3 – поддон крупного продукта; 4 – циклон; 5 – бункер; 6 – U-образный водяной манометр; 7 – диафрагма; 8 – вентиль; 9 – вакуум-насос ВВН-12; 10 – жалюзийная решетка; 11 – пластины решетки; 12 – борта решетки; 13 – пылевая камера



Рис. 2. Фотография поперечно-поточного классификатора с жалюзийной решеткой

При проведении опытов варьировались режимные параметры: граница разделения $x_{50} = 875...1100$ мкм; скорость воздушного потока $w = 3,0...3,5$ м/с; расходная концентрация материала $\mu = 2,3...3,3$ кг/м³, а также измерялись расход воздуха, сопротивление классификатора и производительность по исходному питанию.

В табл. 1 представлены результаты разделения песка в номинальном режиме, а на рис. 3. приведена фотография продуктов разделения кварцевых песков по крупной границе.

Под частными остатками понимается нормированное к 100 % количество сыпучего материала на каждой сетке в граммах. Экспериментальные значения степени фракционного извлечения рассчитывались согласно работе [9] по формуле

$$\Phi_{im}(x_i) = \frac{r_{im} G_M}{r_i} \quad (1)$$

В номинальном режиме производительность по исходному питанию составила 8,2 кг/мин или

Таблица 1

Результаты разделения песка в номинальном режиме

№ опыта i	Размер сит, мкм		Гранулометрический состав продуктов, %			Степень фракционного извлечения, %	
			Исходный	Мелкий	Крупный		
	x_i	x_{icp}	r_i	r_{im}	r_{ik}	Φ_{im}	$\Phi_{im.a}$
1	2500	3125,0	1,62	0	17,54	0	0,02
2	2000	2250,0	0,59	0	6,41	0	0,18
3	1600	1800,0	0,69	0	7,52	0	0,80
4	1000	1300,0	2,75	0,20	27,86	6,61	6,63
5	630	815,0	8,52	5,80	35,37	61,78	61,70
6	315	472,5	19,05	20,50	4,71	97,72	98,41
7	200	257,5	20,71	22,80	0,10	99,96	99,97
8	100	150,0	36,43	40,10	0,30	99,92	100,00
9	0	50,0	9,64	10,60	0,20	99,81	100,00

Примечание: x_i, x_{icp} – соответственно размер ячеек сит и средний размер узких классов крупности, мкм; r_i, r_{im}, r_{ik} – соответственно частные остатки на i -й сетке исходного, мелкого и крупного продуктов разделения; Φ_{im} – экспериментальные значения степени фракционного извлечения узких классов крупности в мелкий продукт, доли от единицы; $\Phi_{im.a}$ – аппроксимация степени фракционного извлечения функцией Плитта.



Рис. 3. Фотография продуктов разделения Сухринских песков по крупной границе

Научная статья

УДК 666.3:553.613

DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.032-038

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТВАЛОВ ЧУПИНСКИХ ПЕГМАТИТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В. П. Ильина, Т. П. Бубнова

Институт геологии – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Карельский научный центр Российской академии наук» (ИГ КарНЦ РАН), Петрозаводск, Россия, ivp@krc.karelia.ru

Показана возможность использования отвалов пегматитов в производстве керамических материалов. Микроклиновый пегматит по результатам исследования диэлектрических и технологических свойств в перспективе может быть использован в производстве электрофарфора. Разработаны составы керамогранитной плитки на основе плагиоклазового пегматита, глины, каолина, кварца с низким водопоглощением (0,43...0,28 %). На основе пегматита микроклин-плагиоклазового состава, а также мелкофракционных отходов обогащения пегматита, глины, каолина, тонкоизмельченного кварца получена облицовочная плитка с высокой прочностью при изгибе (32 МПа).

Ключевые слова: отвалы, пегматит, микроклин, плагиоклаз, керамогранит, облицовочная плитка, обжиг.

Для цитирования: Ильина В. П., Бубнова Т. П. Возможность использования отвалов чупинских пегматитов в производстве керамических материалов // Стекло и керамика. 2024. Т. 97, № 12. С. 32 – 38. DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.032-038

Research Article

POSSIBILITY OF USING DUMPS OF CHUPINSKY PEGMATITES IN THE PRODUCTION OF CERAMIC MATERIALS

V. P. Ilina, T. P. Bubnova

Institute of Geology of the Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences (IG KarRC RAS), Petrozavodsk, Russia

The possibility of using pegmatite dumps in the production of ceramic materials is shown. Microcline pegmatite according to the results of research of dielectric and technological properties in the future can be used in the production of electroceramics. Compositions of ceramic granite tiles on the basis of plagioclase pegmatite, clay, kaolin, quartz with low water absorption 0,43...0,28 % have been developed. On the basis of pegmatite of microcline-plagioclase composition, as well as fine fractional wastes of enrichment of pegmatite, clay, kaolin, finely ground quartz, facing tiles with high bending strength (32 MPa) have been obtained.

Key words: dumps, pegmatite, microcline, plagioclase, porcelain stoneware, facing tiles, firing.

For citation: Ilina V. P., Bubnova T. P. Possibility of using dumps of chupinsky pegmatites in the production of ceramic materials. *Steklo i keramika*. 2024;97(12):32-38. (in Russ). DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.032-038

Введение

Полевые шпаты являются универсальным плавнем в производстве различных видов керамических изделий. К основным источникам полевых шпатов для керамического производства относятся гранитные пегматиты. Гранитные пегматиты – это магматические крупнозернистые и гигантозернистые преимущественно жильные горные породы глубинного происхождения. Они сложены в ос-

новном полевым шпатом (до 70 %), кварцем, слюдой (мусковит, биотит). В качестве второстепенных минералов встречаются апатит, турмалин, сульфиды и редкоземельные минералы. В настоящее время месторождения гранитных пегматитов, пригодных для промышленной разработки, ограничены и в подавляющем большинстве исчерпали свои запасы [1]. В то же время после отработки месторождений накапливаются значительные мас-

сы отвалов и мелкофракционных отходов их обогащения, не находя применение в промышленности. Учитывая постоянную необходимость в более экологических решениях, проблемы утилизации отвалов горных пород или отходов горнодобывающего и другого производства, многие исследователи занимались вопросами применения алюмосиликатных отходов для производства различных видов керамических материалов [2 – 6]. В литературе имеется мало данных об использовании отвалов гранитных пегматитов в производстве керамики. В этом аспекте исследование полевошпатсодержащих отходов горнодобывающих предприятий и использование их для получения новых эффективных керамических материалов с улучшенными свойствами имеет существенное значение. Значительные количества отходов полевошпатовых пород находятся в отвалах месторождений пегматитов в Чупино-Лоухском районе Арктической зоны Республики Карелия (АЗРК) [7]. Республика Карелия долгое время оставалась основным поставщиком полевошпатового сырья для центральных и северо-западных областей Российской Федерации, Белоруссии и Прибалтийских стран [8]. Чупинское рудоуправление производило добычу керамических пегматитов и кварца преимущественно на месторождении Хетоламбино. В 2009 году ЗАО «Чупинский ГОК» прекратило добычу пегматитов для керамической промышленности. Помимо накопившихся отвалов кускового пегматита образовалось большое количество техногенных отходов мелких фракций после удаления железосодержащих примесей на Чупинской помольно-обогащительной фабрике (ПОФ). Несмотря на большие объемы отвалов пегматитов, потенциальные возможности применения их недостаточно изучены, что приводит к трудностям с их утилизацией.

Целью данной работы является оценка отвалов керамических пегматитов месторождения Хетоламбино в качестве перспективного полевошпатового сырья для электрокерамики и облицовочной плитки.

Отвалы гранитных пегматитов месторождения Хетоламбино различаются по минеральному

составу, а именно по содержанию оксидов калия и натрия. На месторождении пегматиты (микроклиновые) с высоким содержанием калиевого полевого шпата (до 70 %) и отношением K_2O/Na_2O более 2 составляют 0...10 % от всей массы отвалов. Пегматиты (плагноклазовый) с высоким содержанием натриевого полевого шпата (до 60 %), калиевым модулем $K_2O/Na_2O < 1$, массовой долей кварца более 10 % составляют 30...50 %. Пегматиты смешанного калий-натриевого состава, калиевым модулем $K_2O/Na_2O = 1...2$ – существенная часть отвалов (40...60 %). В отвалах содержится кварц – 2...20 %, биотит, мусковит – до 2 % и вскрышные и вмещающие породы – 17...80 %. Гранулометрический состав отвалов варьирует от песчаных фракций до крупных обломков размером 1,5×1,0×1,0 м (табл. 1).

Техногенные отходы обогащения пегматитов относятся к смешанным калий-натриевым составам полевошпатового сырья. Гранулометрический анализ отходов, выполненный на лазерном анализаторе, свидетельствует о высоком (более 70 %) содержании частиц фракции менее 50 мкм.

Исследование отвалов пегматитов месторождения Хетоламбино в производстве керамических материалов проводили на отобранных образцах горной породы в виде кусков размером 3...5 см. Отвалы пегматита с высоким содержанием оксида калия изучали для возможного использования в составе электрофарфора (табл. 2, проба 1).

На основании требований ГОСТа [9] для электротехнического фарфора и тонкой керамики полевошпатовые и кварц-полевошпатовые материалы должны содержать: $Fe_2O_3 = 0,15...0,30$ %; $CaO + MgO = 1,5...2,0$ %; $K_2O + Na_2O = 8...11$ %; $K_2O/Na_2O = 2-3$. Пегматит микроклиновый (табл. 2, проба 1), отобранный из отвалов месторождения Хетоламбино, соответствует указанному составу полевошпатового сырья по содержанию щелочных оксидов. Однако повышенное количество оксидов железа не позволяет использовать его для электрофарфора. Из предварительно измельченной до фракции менее 1 мм пробы микроклинового пегматита получен концентрат методом электромагнитного обогащения на лабораторном электромагнитном

Таблица 1

Гранулометрический состав отвалов, масс. %

Месторождение	Крупность фракций, мм				
	100...200	40...100	20...40	10...20	Менее 10
Хетоламбино	13...31	9...11	15...19	8...10	30...31

Таблица 2

Химический состав пегматитовых отвалов

Разновидность сырья	Содержание оксидов, масс. %											
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	п.п.п.
Пегматит микроклиновый, проба 1	69,5	0,1	15,9	1,2	0,4	0,1	0,8	1,2	0,8	9,5	0,1	0,4
Пегматит плагиоклазовый, проба 2	72,8	0,1	16,2	0,5	0,8	<0,1	0,2	0,8	7,4	0,9	0,1	0,3
Пегматит микроклин-плагиоклазовый, проба 3	69,3	0,1	15,3	1,0	0,3	0,1	0,8	1,2	6,7	4,8	0,1	0,3
Отходы ПОФ, проба 4	70,1	0,1	15,7	1,3	0,7	0,1	0,4	0,3	3,0	7,8	0,1	0,4

сепараторе марки СЭМ 1387. После обогащения содержание оксидов железа в концентрате не превышало 0,2 % [10]. Высокое содержание оксида калия в полевошпатовом сырье обеспечивает образование стекловидного вязкого расплава, способствуя растворению кварца и глинистого вещества. Также расплав оказывает большое влияние на диэлектрические характеристики электрофарфора. Расплав, представляющий стеклофазу керамики, получен из концентрата микроклинового пегматита, просеянного через сито с размером ячейки 0,063 мм и последующем обжиге в корундовом тигле при 1300...1350 °С в лабораторной печи КО-1 и выдержке в течение 3 ч. Из расплава пегматита готовили образцы шлифованием на абразивном круге до размеров: диаметр – 20...25 мм, высота – 2...3 мм для изучения диэлектрических свойств. Измерения параметров ϵ , ρ , $\text{tg}\delta$ проводили с использованием моста емкостью Е-7-8 при тем-

пературе 20 °С. Для определения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) на ДКВ-5АМ-01 были подготовлены образцы высотой – 5,5 см, диаметром – 5 мм, рН определяли из суспензии измельченного пегматита. Минеральные составы и электрические свойства концентрата микроклинового пегматита из отвалов месторождения Хетоламбино в сравнении с гранитными пегматитами известных месторождений приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что электрические свойства исследованных отвалов микроклиновых пегматитов Хетоламбино соответствуют приведенным в стандартах [11] параметрам для электрофарфора: ϵ – 6,3...8,2 при 50 Гц. По результатам диэлектрических свойств (ϵ – 7,7; $\text{tg}\delta$ – 0,10; ρ – $0,98 \cdot 10^{-10}$ Ом·см) можно предположить о возможности в перспективе использования микроклина из отвалов пегматитов для производства электрофарфора. Значения ϵ ,

Таблица 3

Минеральный состав и физико-технологические свойства полевошпатовых концентратов из отвалов пегматитов месторождения Хетоламбино

Технологический тип	Месторождение сырья		Минеральный состав			Электрические свойства			ТКЛР $10^{-6}, \text{K}^{-1}$ 400 °С	рН
	Район	Месторождение	Q	Mi	Pl	ϵ	$\rho \cdot 10^{-10}$	$\text{tg}\delta$		
Пегматит микроклиновый	Чупино-Лоухский	Хетоламбино	2,5	70,0	27,5	7,7	0,98	0,10	7,9	8,6
Пегматит-гранит	Мамско-Чуйский	Мамское, Б. Северный	9,0	71,0	20,0	7,5	–	–	7,8	–
	Казахстан	Караоткельское	2,5	58,7	38,8	7,7	–	–	7,7	–
	Финляндия	Кемио (FFF)	5,0...8,0	37,0...50,0	55,0...45,0	5...7	–	–	–	8,3...8,5

Примечание: Q – кварц, Mi – микроклин, Pl – плагиоклаз, ϵ – диэлектрическая проницаемость, ρ – удельное диэлектрическое сопротивление, $\text{tg}\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь.

Научная статья

УДК 681.54

DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.039-049

ИНЖИНИРИНГ СИСТЕМЫ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ СТЕКЛОФОРМУЮЩЕЙ МАШИНЫ КАК ИНСТРУМЕНТ ФОРМИРОВАНИЯ ОТРАСЛЕВОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО СУВЕРЕНИТЕТА

В. А. Ганявин¹, А. В. Матушанский², Д. Х. Михайлиди¹

¹ФГАУ «Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики», Москва, Россия, V.Ganyavin@eipc.center, D.Mikhailidi@eipc.center

²Министерство промышленности и торговли Российской Федерации, Москва, Россия, Matushansky@yandex.ru

Представлен методологический подход к созданию программно-аппаратного решения для отладки и испытания алгоритмов и систем управления исполнительными механизмами стеклоформирующей машины в режиме реального времени. В ходе модельных испытаний оценено соответствие алгоритмов техническому заданию и их надежность. Тестирование выполнено на испытательном стенде, построенном на базе промышленного образца. На стенде моделируется работа объекта, параметры регистрируются и передаются в систему мониторинга для постобработки. В ходе испытаний проверена доступная в условиях санкционной политики компонентная база различных производителей. Подтверждено, что подобный стенд применим для быстрого прототипирования алгоритмов управления, проведения полунатурного тестирования, обучения специалистов стекольной отрасли. Независимый контроль системы управления технологическим процессом способствует развитию инжиниринга промышленного оборудования, локализации критических технологий и тем самым формированию технологического суверенитета.

Ключевые слова: производство стекла, стеклоформирующая машина, испытательный стенд, программно-аппаратный комплекс, отраслевой технологический суверенитет.

Для цитирования: Ганявин В. А., Матушанский А. В., Михайлиди Д. Х. Инжиниринг системы автоматизированного управления технологическим процессом стеклоформирующей машины как инструмент формирования отраслевого технологического суверенитета // Стекло и керамика. 2024. Т. 97, № 12. С. 39 – 49. DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.039-049

Research Article

ENGINEERING OF THE AUTOMATED CONTROL SYSTEM OF THE GLASS FORMING MACHINE TECHNOLOGICAL PROCESS AS A TOOL FOR FORMING THE SECTORAL TECHNOLOGICAL SOVEREIGNTY

V. A. Ganyavin¹, A. V. Matushansky², D. Kh. Mikhailidi¹

¹Institute "Environmental Industrial Policy Centre", Moscow, Russia

²Ministry of Industry and Trade of Russia, Moscow, Russia

A methodological approach to developing hardware and software solutions for debugging and testing algorithms and control systems for actuators of a glass-forming machine in real time is presented. During model tests, the algorithms' compliance with the technical specifications and their reliability were assessed. Testing was performed on a test bench built on the basis of an industrial sample. The bench simulates the operation of the object, the parameters are recorded and transferred to the monitoring system for post-processing. During the tests, the component base of various manufacturers available under the sanctions policy was checked. It was confirmed that such a bench is applicable for rapid prototyping of control algorithms, conducting semi-naturalistic testing, and training specialists in the glass industry. Independent control of the process control system will contribute to the engineering of industrial equipment, mastering critical technologies and, ultimately, forming the technological sovereignty.

Key words: manufacture of glass, glass forming machine, test bench, hardware and software complex, sectoral technological sovereignty.

For citation: Ganyavin V. A., Matushansky A. V., Mikhailidi D. Kh. Engineering of the automated control system of the glass forming machine technological process as a tool for forming the sectoral technological sovereignty. *Steklo i keramika*. 2024;97(12):39-49. (in Russ). DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.039-049

Введение

Стекольная отрасль – одна из ведущих в отечественной экономике, а производство тары – крупнейшее направление в данной индустрии. Несмотря на высокую конкуренцию со стороны пластмассовой и металлической тары, стеклянная остается самой предпочтительной в случаях, когда требуется сохранить продукт в течение долгого времени и обеспечить надлежащее качество. На российских заводах установлены современные секционные стеклоформирующие машины (далее – СФМ), наиболее производительные из которых позволяют выпускать до 500 тыс. изделий в сутки, такой процесс формования стекла признается наилучшей доступной технологией [1]. Переход от предыдущего способа формования стекла на полуавтоматических карусельных машинах кратно позволил увеличить производительность, поэтому на рубеже XXI в. большинство предприятий провели техническое перевооружение, так как экономика производства не позволяла продолжать использовать оборудование устаревающего поколения [2].

Первые описания секционного способа формования относятся к 1924 г., но только к 1990-м гг. удалось создать надежный механизм, способный отработать производственный цикл с помощью программно-контролируемого аппаратного комплекса. Высокая скорость работы секционной СФМ предъявила дополнительные требования к производственной, прежде всего пожарной безопасности. Капля раскаленного стекла, стремительно движущаяся по чугунному желобу к форме, может стать причиной многих проблем, если процесс пойдет не в заданных параметрах (времени и направления движения). Цикл работы секции состоит более чем из 30 одновременно и последовательно проводимых операций, которые должны точно повторяться каждые 4...5 с; в течение этого короткого периода в формы падает горячая стекломасса, и на конвейер выставляется раскаленное стеклоизделие [3].

Первое поколение секционных СФМ выпускалось в пневматическом варианте, когда исполнительные механизмы (далее – ИМ) приводятся в действие с помощью давления сжатого воздуха, которое регулируется электромагнитными клапанами. Такие СФМ достигают максимальной про-

изводительности 9 – 11 резов в минуту при работе в двухкапельном режиме. Увеличение скорости ограничивается скоростью срабатывания клапанов и временем, необходимым для выравнивания давления в магистрали. В 2010-х гг. стали появляться СФМ с прецизионным сервоприводным управлением, которые позволили добиться роста производительности на 15...20 %, по сравнению с первым поколением; тем не менее СФМ на пневмоприводах все еще преобладают в гамме производственного оборудования [3, 4].

Секционные СФМ от разных производителей имеют в своей основе сходную конструкцию. В Российской Федерации такие СФМ никогда не выпускались, поэтому отечественные инженеры не располагали ни соответствующей документацией, ни производственной базой для комплектующих, ни разработками прикладного программного обеспечения (далее – ППО) для систем управления. Среди бывших социалистических стран подобное производство находилось в Чехословакии, в современную эпоху фирма стала частью германо-американского концерна. С началом санкционной политики со стороны Европейского союза работоспособность действующих СФМ находится в зоне высокого риска, причем в части систем автоматизированного управления технологическим процессом (далее – АСУ ТП) речь идет как о программных, так и об аппаратных ограничениях, которые не позволяют получить необходимый уровень доступа к конфигурационным файлам ППО и произвести их перенастройку.

Что касается механических комплектующих, то к настоящему времени уже освоено отечественное производство большинства быстроизнашивающихся элементов и узлов, таких как держатели горловых колец, плунжеры (пуансоны), турноверы и др. При этом наличие мощностей по литью и обработке металлов дает возможность стекольному заводу максимально быстро выпустить качественное комплектующее для СФМ [5].

Испытательный стенд создавался для разработки программно-аппаратного комплекса (далее – ПАК), который позволит избежать зависимости со стороны фирм-производителей промышленного оборудования из стран Европейского союза. Хотя эти фирмы и продолжают оказывать техническую

поддержку (несмотря на давление со стороны национальных регулирующих органов), вероятность внезапного прекращения сотрудничества весьма высока. Импортозамещение нацелено на создание АСУ ТП для будущих СФМ, а в большей степени для реновации существующих СФМ и продления срока их службы на 10 – 12 лет, пока не будет создано собственное станкостроение (преимущество решение в контексте достижения национальных целей развития) или не будут освоены СФМ азиатских производителей (впрочем, сотрудничество с последними также находится под риском вторичных санкций США и Европы). За это время на основании полученного опыта возможно создать полностью локализованную линию по производству стеклянной тары и тем самым достичь отраслевого технологического суверенитета. Кроме того, производители стеклотары получают возможность проводить экономически оправданное восстановление неисправного или изношенного парка СФМ, который находится под управлением устаревших систем и средств автоматизации, с ограниченной технической поддержкой производителя. Основой технического задания на разработку ПАК является сохранение уровня производительности, качества изделий, ремонтпригодности, полного спектра ресурсной, экономической и экологической эффективности.

Под технологическим суверенитетом понимается не только обладание средствами производства, но и кадровыми ресурсами для качественного управления промышленным оборудованием, владение наилучшими доступными и освоение перспективных технологий [6]. Все это вкупе позволяет создать экономику предложения, в основе которой лежат максимально конкурентоспособные продукты (товары, услуги) с адекватной себестоимостью. Цель работы состоит в проведении инжиниринга АСУ ТП СФМ.

Материалы и методы

Возможность создания отечественного стенда на базе натурального экспоната (без горячей капли) выдвинута специалистами в области информационных технологий и поддержана ведущими предприятиями в рамках формирования инновационного научно-технологического центра стекольной отрасли во Владимирском производственном кластере. Работы по реинжинирингу и видоизменению СФМ в электромеханический испытательный стенд на базе машины *Sklostroj AL 118-2-2* выпуска конца 1990-х гг. начаты в 2022 г.

Создание стенда включало следующие этапы:

– дефектовка и ремонт СФМ, подготовка к первичным испытаниям 2 секций: одной – управ-

ляемой эталонным, другой – контрольным программируемым логическим контроллером (далее – ПЛК); в результате подтверждена необходимая производительность контрольного ПЛК и синхронизирована работа в режиме 2 секций;

– масштабирование управления на 8 секций, в ходе которого синхронизированы и установлены базовые параметры циклограммы для адаптации к разработке алгоритмов для системы подачи капли;

– подключение системы подачи капли, проведение испытания сервоприводов ножниц отреза капли и каплераспределителя; циклограммы синхронизированы от начального импульса индуктивного датчика, подведенного к торцевой пластине ножниц;

– подключение и синхронизация продольного и поперечного конвейеров, углового переставителя и стакера;

– подключение системы маслосмазки, охлаждения, системы удаления (сдува) бракованной продукции с конвейера.

Действующие системы управления современных СФМ строятся на зарекомендовавшем себя оборудовании фирм *Siemens, Lenze, ABB, Schneider Electric* и других лидеров промышленной автоматизации. Контуры системы управления, в том числе доступ к ППО, защищены разработчиками от изменений на программном и аппаратном уровнях. С целью импортозамещения проанализированы функциональные схемы секционных СФМ первого и последующих поколений (производства Германии и Чехии) и предложены альтернативы, которые можно использовать в качестве аппаратной базы для вновь создаваемой системы управления. Разработка ППО выполнена авторами статьи.

При проектировании, реализации и обслуживании алгоритмов для систем управления зачастую аналитическое решение задачи затруднено математически, а проведение экспериментов и натурных испытаний требует больших затрат ресурсов. Одна из эффективных мер преодоления этих трудностей – применение современных средств моделирования изучаемых явлений, в частности, разработка цифрового двойника позволяет существенно сократить время создания ППО до его выхода на рынок или встраивания в технические средства автоматизации [7].

Таким образом, исследовательским коллективом принято решение разработать цифровой двойник имитационной модели секций, смоделировать управление, оценить степень безопасности, надежности и пригодности алгоритмов [8]. В качестве средства разработки, расчетов и проектирования

Обзорная статья

УДК 339.138

DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.050-058

ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ РЫНКА КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН (ОБЗОР)

Ю. М. Аверина, О. В. Зверева, С. А. Рублева

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», Москва, Россия, averina.i.m@muctr.ru, zvereva.o.v@muctr.ru, rubleva.s.a@muctr.ru

С применением методологии системного анализа представлен анализ перспектив роста рынка керамических мембран, а также преобладающих коммерческих тенденций в отрасли по наиболее распространенным сегментам, таким как сфера применения, технология, регионы и материалы. Проанализированы отраслевые потребности и динамика зарубежного и российского мембранного рынка. Представлены прогнозы продаж в отрасли керамических мембран до 2029 года. Приведены основные факторы роста мирового рынка керамических мембран. Обоснована целесообразность и актуальность развития отрасли в России. Приведены примеры компаний мировых лидеров рынка керамических мембран.

Ключевые слова: керамические мембраны, динамика рынка, прогноз продаж, статистика.

Для цитирования: Аверина Ю. М., Зверева О. В., Рублева С. А. Текущее состояние и перспективы развития рынка керамических мембран (обзор) // *Стекло и керамика*. 2024. Т. 97, № 12. С. 50 – 58. DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.050-058

Review

CURRENT STATE AND PROSPECTS OF CERAMIC MEMBRANE MARKET DEVELOPMENT (REVIEW)

Yu. M. Averina, O. V. Zvereva, S. A. Rubleva

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

Using the methodology of system analysis, the paper analyzes the growth prospects of ceramic membranes, market volume and value, as well as the prevailing commercial trends in the industry by the most common segments: application, technology, regions and materials. The industry needs and dynamics of the Foreign and Russian membrane market are analyzed. Sales forecasts for the ceramic membranes industry up to 2029 are presented. The main growth factors of the global ceramic membranes market are given. The feasibility and relevance of the industry development in Russia is substantiated. Examples of companies of the world leaders of the ceramic membranes market are given.

Key words: ceramic membranes, market dynamics, sales forecast, statistics.

For citation: Averina Yu. M., Zvereva O. V., Rubleva S. A. Current state and prospects of ceramic membrane market development (review). *Steklo i keramika*. 2024;97(12):50-58. (in Russ). DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.050-058

Введение

Сегодня во всем мире технология мембранного разделения уже не вызывает сомнений в своей эффективности, актуальности и конкурентоспособности. Множество зарубежных и отечественных компаний производят самые различные мембраны, мембранные модули и установки для очистки или разделения смесей. Наиболее широко они используются для водоподготовки и очистки сточных вод [1 – 3, 8, 9]. Однако в последние десятилетия технология мембранного разделения интенсивно развивалась и внедрялась в самые разные сферы человеческой деятельности. Так, в хи-

мической, нефтехимической и лакокрасочной промышленности технология мембранного разделения применяется для разделения азеотропных смесей, отделения смесей низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений, для выделения водорода и гелия из смеси природных газов [4]. В пищевой промышленности мембраны используются как на этапе водоподготовки, так и в процессе консервирования и концентрирования соков, переработки и консервации молока, пастеризации пива, при получении высококачественного сахара и в процессах стабилизации вина [5, 6]. Мембранная технология применяется в производстве изде-

лий легкой промышленности для выделения и утилизации красителей, возврата очищенной воды на повторное использование после очистки [7], в биотехнологической и фармацевтической промышленности – для выделения, концентрирования и очистки биологически активных веществ, ферментов и вакцин, для отделения суспензии микробной массы от культуральной жидкости. Сегодня очистка крови в аппаратах «искусственная почка», известный процесс гемодиализа, осуществляется исключительно на мембранах. Применение некоторых мембран весьма перспективно для экологического мониторинга, контроля и прогнозирования состояния окружающей среды, а также в электрохимических процессах, в том числе в твердооксидных топливных элементах. Конечно, не во всех процессах применяются именно керамические мембраны, но разнообразие их применения растет с каждым годом.

Технология мембранного разделения, являясь высокотехнологичным и ресурсосберегающим процессом, испытывает жизненную необходимость в масштабном внедрении, что определяется ее непосредственным влиянием на обеспечение народнохозяйственных задач. В связи с этим особый интерес представляет анализ перспектив практического использования керамических мембран. Поэтому целью данного исследования является анализ текущего состояния развития рынка керамических мембран и перспективы развития данной отрасли. Так как разновидностей мембран на рынке очень много, необходимо выделить наиболее распространенные сегменты для возможно более детального исследования. Мембранные технологии правильнее сегментировать не по способу разделения, а по общности технологических задач и объектов разделения и очистки,

а также по близости технических решений. На рынке керамических мембран можно выделить следующие наиболее распространенные сегменты:

- материалы (оксиды кремния и алюминия, титан и цирконий);
- технологии (ультрафильтрация, микрофильтрация, нанофильтрация);
- области применения (водоподготовка, очистка сточных вод, различные промышленные производства: пищевое, химическое, биотехнологическое, фармацевтическое и др.);
- регионы, среди которых Азиатско-Тихоокеанский регион, Северная Америка, Европа, Южная Америка, Ближний Восток и Африка.

Среди материалов безусловным лидером является материал на основе высококачественного корунда, содержащего не менее 95...96 масс. % дисперсного порошка α - Al_2O_3 , который повсеместно используют для приготовления керамических фильтров и мембранных подложек.

Движущие сегменты рынка мембран по технологиям

Проследить динамику развития общей мембранной технологии можно по финансовой отчетности производителей, таможенной документации, опросам специалистов, официальной государственной статистике, даже инсайдерской информации о маркетинговых исследованиях. Понятно, что такие отчеты субъективны и не всегда выделяют отдельно керамические и полимерные материалы, но некоторое их обобщение позволяет все-таки увидеть ориентировочные пределы и тенденции отраслевого рынка. На рис. 1 приведена динамика рынка керамических мембран по основным технологиям с 2001 года и дан прогноз на 2026 год [10].

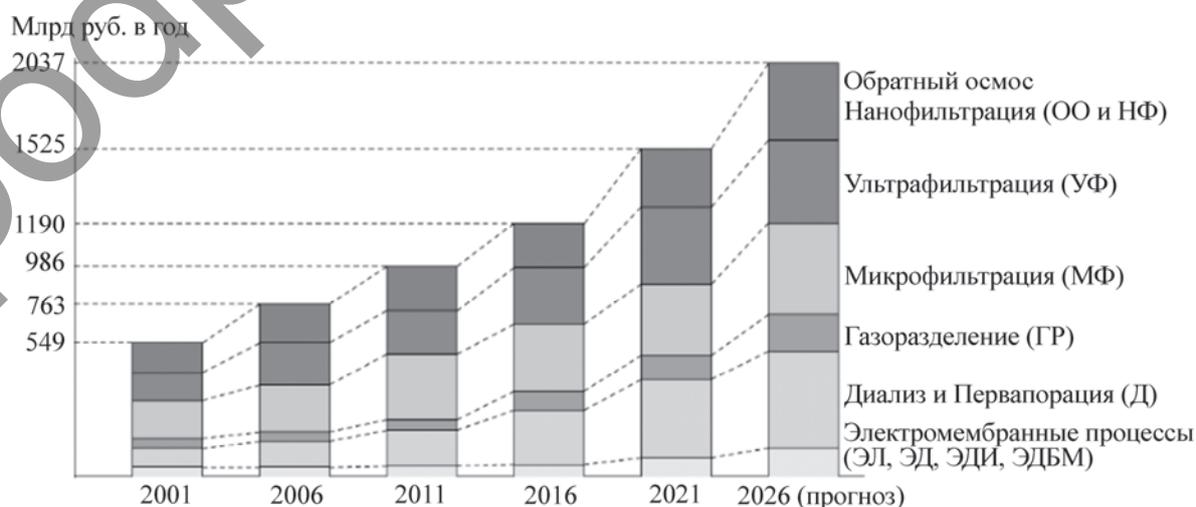


Рис. 1. Динамика рынка мембран, сегментированного по технологиям [10]

Как видно из диаграммы, сегмент обратного осмоса (ОО) и нанофильтрации (НФ) вырос с 177 млрд руб. в 2001 году до 326 млрд руб. в 2021 году и прогнозируется дальнейшее развитие этой технологии в связи с обострением проблемы чистой воды на планете. В долевом выражении этот сегмент снизился в обозначенный период с 27 до 22 %, что объясняется более быстрым ростом других сегментов. НФ пока рассматривают как вариант обессоливания воды, благодаря которому можно сразу получать физиологически полноценную, т.е. сбалансированную по солям воду. Сегмент ультрафильтрации (УФ) мембран растет быстрее других – с 121 до 409 млрд руб. Доля этого сегмента (в денежном выражении) увеличилась с 22 до 27 %, что объясняется ростом спроса на УФ-мембраны в пищевой и фармацевтической промышленности, а также в промышленной экологии. Растет спрос на УФ-установки перед ОО в установках водоподготовки. УФ позволяет отказаться от повышенных доз коагулянтов, первичного хлорирования, активированного угля. Микрофильтрация (МФ) сохраняет свое лидерство как метод предочистки в технологии водоподготовки. Сегмент в абсолютном выражении удвоился, но доля его в глобальном мембранном рынке упала с 32 до 23 % в 2021 году. Назначение МФ в водной отрасли – не подготовка питьевой воды, а предварительная очистка воды перед последующими стадиями [10].

Таким образом, внутри сегмента технологий наибольший рост спроса наблюдается среди УФ-мембран, причем керамические мембраны занимают доминирующее положение, на них приходится около 40 % рынка. Обострение проблемы чистой воды привело к быстрому росту количества УФ-установок на станциях водоподготовки по всему миру.

Движущие сегменты рынка по областям применения

По сравнению с полимерной мембранной, керамическая мембрана способна к более широкому применению во многих промышленных процессах благодаря тому, что свойства мембраны, помимо агрегативной устойчивости, могут быть адаптированы к техническим требованиям, удовлетворение которых необходимо для успешного проведения процесса. Требования рынка от производителей керамических мембран в высоком качестве и селективности с течением времени будут только расти. В результате большинство пищевых компаний, особенно молочные, переходят на использование именно керамических мембран.

Таким образом, спрос на применение керамических мембран в пищевой промышленности растет благодаря их уникальным свойствам и возможностям, которые в ближайшем будущем увеличат спрос и продажи мембран на мировом рынке.

Керамические мембраны – многослойны и состоят из тонких пористых слоев, нанесенных на подложку. Несмотря на ряд полезных свойств, таких как термическая и химическая стабильность, эти слои могут иметь трещины. Обнаружено, что керамическая мембрана является очень хрупким материалом, и образование трещин на ней может увеличиваться в процессе эксплуатации. Кроме того, керамические слои обладают низкой пластичностью, прочностью на растяжение и другими сопутствующими проблемами, помимо хрупкости. Эти серьезные недостатки сейчас сдерживают рост мирового рынка керамических мембран и будут сдерживать в ближайшее время.

Исходя из этого, получается, что растущий спрос на продукты пищевой промышленности стимулирует рост и развитие мембранной промышленности, а с другой стороны, высокая стоимость производства, связанная с улучшением качества или селективностью производимых мембран, сдерживает рост рынка. Кроме того, влияние пандемии на мировой рынок керамических мембран оказалось наиболее сильным именно в пищевой промышленности, где сократилось потребление продуктов и напитков, нарушились цепочки поставок, закрылись многие заведения общепита. Однако фармацевтическая и биотехнологическая отрасли испытывают высокий спрос на мембраны, что побуждает игроков рынка инвестировать в технологию керамических мембран. Эти отрасли оказывают значительное влияние на мировой рынок и развитие керамических мембран, так как стимулируют к обновлению старых методов и поиску новых способов снижения затрат на производство керамических мембран. Непрерывные инновации в этом сегменте и растущие тенденции могут привести к быстрому росту мирового рынка керамических мембран в ближайшем будущем. Помимо этого, возросший интерес к технологии вызван рядом причин, и в первую очередь ростом озабоченности экологической ситуацией, что ведет к поиску новых методов обработки сточных вод, позволяющих получать высокую степень очистки, отвечающую современным нормативным требованиям [11, 12].

Зарубежный мембранный рынок является стремительно развивающимся сектором водоочистных технологий. Рынок в целом растет вместе с ростом мировой экономики и увеличением по-

Обзорная статья

УДК 681.7.043

DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.059-064

ПОЛИРОВАТЕЛЬНЫЕ СУСПЕНЗИИ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ ЛАЗЕРНЫХ ГИРОСКОПОВ (ОБЗОР)

Е. М. Басманов, Н. Р. Запотько, А. А. МорозовАкционерное общество «Научно-исследовательский институт «Полюс» имени М. Ф. Стельмаха» (АО «НИИ «Полюс» им. М. Ф. Стельмаха»), Москва, Россия, bereg@niipolyus.ru

Рассмотрены полировальные суспензии и порошки, представленные на мировом рынке, для полирования широкого спектра оптических деталей, используемых при изготовлении лазерных гироскопов (ЛГ). Приведены их основные технические параметры, определяющие качество получаемых полированных поверхностей оптических деталей. Предложен перечень полировальных суспензий и порошков, наиболее подходящих для изготовления оптических деталей ЛГ.

Ключевые слова: полировальная суспензия, полировальный порошок, диоксид церия, лазерный гироскоп.**Для цитирования:** Басманов Е. М., Запотько Н. Р., Морозов А. А. Полировальные суспензии для оптических деталей лазерных гироскопов (обзор) // *Стекло и керамика*. 2024. Т. 97, № 12. С. 59 – 64. DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.059-064

Review

POLISHING SUSPENSIONS FOR OPTICAL PARTS OF LASER GYROSCOPES (REVIEW)

E. M. Basmanov, N. R. Zapotylo, A. A. Morozov

Polyus Research Institute of M. F. Stelmakh Joint Stock Company, Moscow, Russia

Polishing suspensions and powders presented on the world market for polishing a wide range of optical parts used in the manufacture of laser gyroscopes are considered. Their main technical parameters determining the quality of the resulting polished surfaces of optical parts are given. A list of polishing suspensions and powders most suitable for the manufacture of optical parts of laser gyroscopes is proposed.

Key words: polishing suspension, polishing powder, cerium dioxide, laser gyroscope.**For citation:** Basmanov E. M., Zapotylo N. R., Morozov A. A. Polishing suspensions for optical parts of laser gyroscopes (review). *Steklo i keramika*. 2024.97(12):59-64. (in Russ). DOI: 10.14489/glc.2024.12.pp.059-064

Введение

При изготовлении оптических деталей в лазерной гироскопии возникают задачи полирования поверхностей монокристаллов и подложек зеркал с заданным качеством в целях обеспечения необходимой вакуумной плотности резонаторов лазерных гироскопов (ЛГ) и минимизации обратного рассеяния при отражении лазерного излучения от зеркал. В связи с этим качество обработки оптических поверхностей корпусов и оптических деталей ЛГ стало ключевой проблемой при решении задач автоматизации и повышения точности выпускаемых гироскопических систем.

Высокие требования к качеству полированных поверхностей налагают отпечаток на выбор технологических материалов, используемых при проведении процессов полирования соответ-

ствующих оптических деталей, в частности на выбор полировальных суспензий и порошков.

Для достижения требуемых параметров оптической поверхности используются абразивные порошки и полировальные суспензии с использованием различных материалов, имеющих фракции зерен различных размеров.

Требования к поверхностям монокристаллов и подложкам лазерных зеркал

Прецизионное полирование поверхностей оптических деталей ЛГ обусловлено тем, что в качестве способа их соединения при сборке резонатора используется оптический контакт, а параметры полированной поверхности подложек зеркал влияют на достижение требуемых параметров диэлектрических зеркальных покрытий.

Для моноблоков задача обработки поверхностей под оптический контакт с плоскостью не хуже 0,5 интерференционного кольца решается путем их полирования до шероховатости Rz не более 0,032 мкм и класса оптической чистоты по ГОСТ 11141–84 не хуже Р II.

Особенно высокие требования предъявляются к качеству лазерных гироскопических зеркал, что приводит к необходимости изготовления прецизионных подложек зеркал с супергладкими поверхностями. Так, для получения коэффициента отражения зеркал на уровне 99,990...99,999 % и величины интегрального рассеяния не более 20 ppm (требования, которые сегодня предъявляются к зеркалам точных ЛГ [1]) шероховатость поверхности подложки зеркала должна быть не более RMS 2 Å, в то время как отклонение от заданной формы не должно превышать $\lambda/10$.

Получение оптических поверхностей с заданными параметрами зависит от материала, из которого изготавливаются вышеупомянутые моноблоки и подложки лазерных зеркал. В России для изготовления оптики ЛГ, в которых отсутствие изменений линейных размеров и формы поверхности при значительных изменениях температуры имеет большое значение, используется ситалл СО-115М, обладающий сверхмалым температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) и высокой твердостью для обеспечения требуемой шероховатости при полировании [2].

Помимо этого, ситалл является химически стойким для проведения качественной химической очистки, обладает низкой газопроницаемостью, а также имеет коэффициент пропускания света не менее 85 % [3].

Обзор рынка редкоземельных металлов

Для изготовления оптических деталей, применяемых в лазерной гироскопии, используются либо полировальные суспензии на основе диоксида церия SeO_2 , либо смеси других оксидов редкоземельных металлов, в которых массовая доля диоксида церия составляет большую часть. Такие полировальные суспензии обеспечивают наибольшую производительность процесса полирования при соблюдении необходимого качества получаемых полированных поверхностей как по параметрам шероховатости, так и по параметрам допустимых дефектов.

Однако не все полировальные суспензии и порошки, представленные на рынке, подходят для применения в лазерной гироскопии, в связи с чем выбор наиболее оптимальных из них является актуальной задачей.

Развитие практически любой высокотехнологичной отрасли находится в тесной связи с применением редких и редкоземельных металлов (РМ и РЗМ). Широкий спектр применения РМ и РЗМ, сопряженный с бурным развитием высоких технологий в последние годы, привел к значительному росту добычи и, как следствие, рынка РМ и РЗМ [4].

Эксперты отмечают, что за последние 40 лет производство РМ и РЗМ выросло более чем в 12 раз – от 25 тыс. т в 1980 году до 300 тыс. т в 2021 году. В денежном выражении рынок в 2021 году оценивался на сумму порядка \$7 млрд, и ожидается, что к 2030 году его объем увеличится более чем в 2 раза и составит около \$15,5 млрд [4].

На рис. 1 представлена диаграмма современного распределения РЗМ по отраслям промышленности, показывающая, что на долю полировальных порошков приходится 20,2 % РЗМ [4].

На сегодняшний день лидирующим регионом на мировом рынке выступает Азиатско-Тихоокеанский, прежде всего за счет Китая. Однако, помимо КНР, РМ и РЗМ в регионе производят Мьянма, Таиланд и Вьетнам, относительно крупными запасами обладает и Австралия. На рис. 2 представлена структура мирового рынка РМ и РЗМ по странам в 2022 году [4].

Исторически первенство по добыче РМ и РЗМ всегда принадлежало США, на территории которых находится крупное месторождение Маунтин-Пасс [5]. Кроме того, эта страна обладает передовыми технологическими и техническими возможностями по выделению и обработке РМ и РЗМ. Однако в конце 1990-х годов в эту отрасль вошел Китай, который впоследствии практически монополизировал ее.

Китай обладает крупнейшими в мире природными запасами редких земель (около 80 % мировых запасов). Несмотря на попытки США и европейских стран сократить влияние Китая на рынок путем вложения значительных средств в развитие отрасли РМ и РЗМ, их усилия на сегодняшний день имеют ограниченный эффект: доля Китая на



Рис. 1. Применение РЗМ по отраслям



Рис. 2. Структура мирового рынка РМ и РЗМ по странам в 2022 году, %

рынке в 2022 году составила порядка 70 % от мировой добычи РМ и РЗМ. Для сравнения, на следующие за Китаем по добыче США и Австралию приходится всего 14 и 6 % рынка соответственно [4].

К числу крупнейших компаний на рынке РМ и РЗМ относятся Lynas Corporation (Австралия), Arafura Resources Ltd. (Австралия), China Minmetals Rare Earth Co. Ltd. (Китай), Avalon Advanced Materials, Inc. (Китай), Iluka Resource Ltd. (Австралия), Neo Performance Materials (Китай), Energy Fuels Inc. (США) [4].

Российские месторождения РЗМ составляют около 20 % от мирового запаса, однако технологические возможности по их производству в стране ограничены, и по добыче Россия находится на восьмом месте в мире. Российская редкоземельная промышленность базируется на месторождениях лопарита (руд цериевых земель), расположенных в Мурманской области [6].

Технические параметры полировальных суспензий и порошков

Рассматривая полировальные суспензии и порошки на основе диоксида церия, производимые в мире, необходимо отметить, что их сравнение производится по следующим основным техническим параметрам:

- TREO – массовая доля суммы оксидов РЗМ, %;
- CeO_2 – массовая доля диоксида церия, %;
- средний размер частиц d_{50} , мкм (не менее 50 % частиц имеют размер, не превышающий указанный);
- pH – водородный показатель суспензии или водной вытяжки порошка.

В табл. 1 приведены технические данные наиболее известных полировальных суспензий и порошков различных производителей [7].

Таблица 1

Технические характеристики полировальных суспензий и порошков

Марка полировальной суспензии/порошка	TREO, %	CeO_2 , %	Средний размер частиц d_{50} , мкм	pH	Производитель
Cerox 1650	>90	60...70	1,0...2,0	–	Solvay, Франция [8]
Cerox 1670	>95	>70	1,0...2,0	–	Solvay, Франция
Opaline	>99	>99	0,4...0,7	–	Solvay, Франция
Super Cerox 1663	>90	60...70	1,0...2,0	–	Solvay, Франция
Unicer 77	–	82,3	0,70	–	Universal Photonics Incorporated, США [9]
Unicer 166	–	99,0	1,50	–	Universal Photonics Incorporated, США
Unicer 636	–	98,0	0,65	–	Universal Photonics Incorporated, США
Unicer 659	–	70,0	0,65	–	Universal Photonics Incorporated, США