

**ФИЗИКА-ТЕХНИКА ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.30.05.2018. FM./T.34.01
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

МАТЕРИАЛШУНОСЛИК ИНСТИТУТИ

**ПАЙЗУЛЛАХАНОВ МУХАММАДЕ-СУЛТАНХАН
САИДИВАЛИХАНОВИЧ**

**ОЛДИНДАН БЕРИЛГАН МЕХАНИК ВА ПЪЕЗОЭЛЕКТРИК
ХОССАЛАРИ БИЛАН АЖРАЛИБ ТУРУВЧИ ОКСИД
МАТЕРИАЛЛАРНИ МУЖАССАМЛАШГАН ҚУЁШ ЭНЕРГИЯСИ
ЁРДАМИДА СИНТЕЗ ҚИЛИШ**

**05.05.06 – Қайта тикланувчи энергия турлари асосидаги
энергетик қурилмалар**

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ДОКТОРЛИК (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Техника фанлари бўйича докторлик (DSc) диссертацияси
автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата докторской (DSc) диссертации
по техническим наукам**

**Contents of the Dissertation Abstract of Doctor Sciences (DSc)
on technical sciences**

Пайзуллаханов Мухаммаде-Султанхан Саидивалиханович

Олдиндан берилган механик ва пьезоэлектрик хоссалари билан ажралиб турувчи оксид материалларни мужассамлашган қуёш энергияси ёрдамида синтез қилиш 3

Пайзуллаханов Мухаммаде-Султанхан Саидивалиханович

Синтез оксидных материалов с заранее заданными механическими и пьезоэлектрическими свойствами с использованием концентрированной солнечной энергии..... 35

Paizullakhanov Mukhammade-Sultankhan

Synthesis of oxide materials with predetermined mechanical and piezoelectric properties using concentrated solar energy 67

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works 71

**ФИЗИКА-ТЕХНИКА ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.30.05.2018. FM./T.34.01
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

МАТЕРИАЛШУНОСЛИК ИНСТИТУТИ

**ПАЙЗУЛЛАХАНОВ МУХАММАДЕ-СУЛТАНХАН
САИДИВАЛИХАНОВИЧ**

**ОЛДИНДАН БЕРИЛГАН МЕХАНИК ВА ПЪЕЗОЭЛЕКТРИК
ХОССАЛАРИ БИЛАН АЖРАЛИБ ТУРУВЧИ ОКСИД
МАТЕРИАЛЛАРНИ МУЖАССАМЛАШГАН ҚУЁШ ЭНЕРГИЯСИ
ЁРДАМИДА СИНТЕЗ ҚИЛИШ**

**05.05.06 – Қайта тикланувчи энергия турлари асосидаги
энергетик қурилмалар**

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ДОКТОРЛИК (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Техника фанлари бўйича фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.1.DSc/T45 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Материалшунослик институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (www.fti.uz) ва «ZiyoNet» ахборот-таълим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:

Атабаев Ильхам Гафурович

физика-математика фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Рахимов Рустам Хакимович

Техника фанлари доктори, ЎзР ФА Материалшунослик институти лаборатория мудири

Кличев Шавкат Исакович

Техника фанлари доктори, к.и.х., ЎзР ФА ионн-плазма ва лазер технологиялари институти директори

Юлдашев Исроил Абриевич

Техника фанлари доктори, И.А.Каримов номидаги ТДТУ «Муқобил энергия манбалари» кафедраси мудири

Етакчи ташкилот:

Фарғона Политехника институти

Диссертация ҳимояси Физика-техника институти ҳузуридаги 30.05.2018. FM./T.34.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2019 йил «___» _____ соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади. Манзил: 100084, Тошкент шаҳри, Чингиз Айтматов кўчаси, 26-уй. Тел./факс: (99871) 235-42-91; e-mail: ftikans@uzsci.net. Физика-техника институти мажлислар зали.

Диссертация билан Физика-техника институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин. (№___ рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 100084, Тошкент шаҳри, Чингиз Айтматов кўчаси, 26-уй. Физика-техника институти. Тел./факс: (99871) 235-30-41.

Диссертация автореферати 2019 йил «___» _____ тарқатилди.

(2019 йил «___» _____ рақамли реестр баённомаси.)

Н.Р.Авезова

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш раиси т.ф.д., к.и.х.

А.Г. Комилов

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш илмий котиби, техника фанлари номзоди

А.А.Каримов

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси ф.-м.ф.д., профессор

КИРИШ (докторлик (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Жаҳонда бугунги кунда интенсив ривожланаётган қайта тикланувчи энергия манбалари асосидаги қурилмаларнинг функционал ва технологик имкониятларини кенгайтириш, улар ёрдамида юқори механик ва диэлектрик хоссаларга эга бўлган материалларни синтез қилиш соҳасида материалларнинг кимёвий таркиб жиҳатдан биржинсли эриган ҳолатини олиш ва унинг асосида йўналтирилган кристалланиш орқали шишакристал материаллар олишга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Бу борада мужассамланган қуёш нурлари оқими таъсирида юқори механик ва диэлектрик хоссаларга эга бўлган материалларни синтез қилиш жараёнининг янги самарадор йўллари ишлаб чиқиш ва тадқиқ этиш муҳим вазифалардан бири ҳисобланади.

Ҳозирги кунда дунёда анъанавий технологиялардан фарқли ўлароқ қуёш нурларини мужассамловчи тизимлар воситасида материалларнинг муайян таркибли кластерлар тизимига эга бўлган эриган ҳолатини фиксация қилишга катта эътибор қаратилмоқда. Бу борада мақсадли илмий тадқиқотларни олиб бориш, жумладан, қуйидаги йўналишлардаги илмий изланишларни амалга ошириш муҳим вазифалардан ҳисобланади: мужассамланган қуёш нурларининг материаллар билан ўзаро таъсири жараёнларининг умумий қонуниятларини ўрганиш; уларнинг анъанавий технологиялардан устун жиҳатларини аниқлаш; пироксен ва первскит структурали материаллар эритмасига мужассамланган қуёш нурлари оқими зичлиги, спектри ва қиздирилганлик даражасининг таъсирини тадқиқ этиш; емирилишга чидамли ва юқори диэлектрик киритувчанликка эга бўлган шишакристал материаллар синтез қилишнинг янги технологик жиҳатларини излаш ва аниқлаш.

Мустақиллик йилларида фундаментал ва амалий аҳамиятга эга бўлган тадқиқотларнинг долзарб йўналишларига алоҳида эътибор қаратилди. Бу йўналишда қуёш нурларини кўзгули мужассамловчи тизимлар, жумладан, Катта қуёш қурилмасида юқори зичликда мужассамланган қуёш нурлари таъсирида маҳаллий хом ашё ва саноат чиқиндилари асосида олдиндан берилган хоссаларга эга бўлган материалларни синтез қилиш технологияларини яратишда сезиларли натижалар олинди. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясига кўра, «...илмий ва инновацион ютуқларни амалиётга жорий этишнинг самарадор усулларини яратиш...»¹ масалаларига алоҳида эътибор қаратиш, шу жиҳатдан қайта тикланувчи энергия манбаларидан фойдаланиш соҳасидаги фундаментал ва амалий изланишлар натижасида янги технологияларни ишлаб чиқиш ва жорий этиш орқали гелиоматериалшунослик соҳасини янада ривожлантириш муҳим ҳисобланади. Бу мужассамланган қуёш нурлари оқимининг материаллар билан таъсирланиш жараёнларини ўрганиш, тадқиқот натижалари асосида емирилишига чидамли ва юқори диэлектрик хоссаларга эга

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони.

бўлган материаллар олиш ва улар асосида буюмлар тайёрлаш ҳамда уларни ип йигирув саноати қурилмалари ва электрон асбобсозлик технологияларига жорий қилиб, ишлаб чиқариш самарадорлигини оширишга хизмат қилади.

Ушбу диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ–4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги, 2013 йил 1 мартдаги ПФ–4512-сон «Муқобил энергия манбаларини янада ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Фармонлари, 2017 йил 17 февралдаги ПҚ–2789-сон «Фанлар академияси фаолияти, илмий тадқиқот ишларини ташкил этиш, бошқариш ва молиялаштиришни янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида», 2019 йил 17-июндаги «2019-2023 йилларда Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университетиде талаб юқори бўлган малакали кадрлар тайёрлаш тизимини тубдан такомиллаштириш ва илмий салоҳиятни ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида» ПҚ-4358-сон Қарори, 2019 йил 9 июлдаги «Математика таълими ва фанларини янада ривожлантиришни давлат томонидан қўллаб-қувватлаш, шунингдек, Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси В.И.Романовский номидаги Математика институти фаолиятини тубдан такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида» ПҚ-4387-сон Қарори, ЎРҚ-539-сон 21.05.2019й. «Қайта тикланувчи энергия манбаларидан фойдаланиш тўғрисида»ги Ўзбекистон Республикаси Қонуни ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган қайта тикланувчи энергия манбаларидан фойдаланишнинг замонавий юқори самарали усуллари, технологиялари ва қурилмаларини ишлаб чиқиш ҳамда амалиётга жорий қилиш борасидаги вазифаларни амалга оширишга муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот Республика фан ва технологиялари ривожланишининг IV «Қайта тикланувчи энергия манбаларини ишлатиш усуллари ривожлантириш, бошқа илғор технологиялар ва фотоника, нанотехнологиялар асосидаги қурилмалар ва технологияларни яратиш» устувор йўналиши доирасида бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи².

Кўзгули мужассамловчи тизимлар воситасида берилган хоссаларга эга бўлган материаллар синтез қилиш жараёнларини ўрганиш бўйича тадқиқотлар жахоннинг етакчи марказлари, институт ва университетларида олиб борилган. Қуёш концентраторлари илк бор керамика синтез қилиш, металлларни сиртини қаттиқлигини ошириш ва тозалаш мақсадида қўлланилган (Феликс Тромб). 1949 йилда у 50кВт қувватли қуёш сандони (Мон-Луи, Франция) фокусиде латунни эритган. Кейинчалик бундай тадқиқотлар Катта

² Диссертация мавзуси бўйича халқаро илмий тадқиқотлар шарҳи:

<https://worldwidescience.org/topicpages/m/materials+science+chemistry.html>

Электронный научный журн. «Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем. ISSN 1819-5830. –В.І. –2003. [Электронный ресурс]–Режим доступа: <http://fh.kybstu.ru/fams> ва бошқа манбалар асосида олиб борилди.

куёш сандони жойлашган илмий марказ (SNRC, Франция), Германия аэрокосмик маркази (DLR, Германия), Вейсман институти (Израиль), Platform de Almeria (Испания), Россия фанлар академияси юқори температуралар институтида олиб борилган. Жахоннинг етакчи марказларида плазмен технологиялар, газ ҳолатдан кристалланиш, қаттиқ ҳолат реакциялари, сувли эритмалардан синтез қилиш каби усуллар ёрдамида синтез қилинган пироксен ва барий титанати таркибли шишакристал материаллар тадқиқ этилган ва бир қатор илмий-амалий натижалар олинган. Анъанавий усуллар гомоген, биржинсли таркибли эритма ва материаллар олиш имконини бермаслиги ва бундай материаллар зарраларнинг дисперс-боғланган тизими билан характерланиб шишага термик ишлов таъсирида йирик ўлчамли зарралар шаклланиши аниқланган. Бундай материалнинг механик, диэлектрик хоссалари паст.

Материалларнинг сиртига ишлов бериш орқали уларнинг емирилишга ва коррозияга чидамлилигини оширишга олиб келувчи юқори зичликдаги энергия манбалари (лазер, плазма, электрон-нур ёки ёй лампалар)га асосланган усуллар паст самарадорликка эга. 1999 йилда Flamant (Flamant G. et al., 1999) лазер, плазма ва куёш қурилмаларида умумий энергетик ва капитал харажатлар устида олиб борган таққосий таҳлил кўрсатадики, куёш нурларини мужассамловчи тизимлар юқори температурали материаллар синтез қилишда техникавий ва иқтисодий нуқтаи назардан катта имкониятларга эга³. Бу борада кўзгули мужассамловчи тизимлар асосидаги куёш қурилмалари воситасида мужассамланган экологик соф куёш энергиясидан фойдаланиш катта аҳамият касб этади. Украина фанлар академияси Материалшунослик муаммолари институтида (Пасичный В.В. ва бош., 2006) олиб борилган тадқиқотлар куёш сандонида саноат чиқиндиларини қайта ишлаш наноўлчамли кукун материаллар олиш имконини беришини кўрсатди⁴.

Жахонда материалларни эриган ҳолатдан синтез қилишда куёш энергиясидан фойдаланиш бўйича илмий тадқиқотлар қуйдаги устивор йўналишларда олиб борилмоқда: емирилишга чидамли ва юқори диэлектрик хоссаларга эга бўлган материаллар синтез қилишнинг самарадорлигини оширишнинг янги йўллари излаш; янги турдаги материалларни синтез қилишнинг самардор усулларини ишлаб чиқиш ва мужассамланган куёш нурланишининг турли агрегат ҳолатидаги материаллар билан таъсирланиш жараёнларини тадқиқ этиш; мужассамланган ёруғлик оқими зичлиги ва спектри, эритманинг қиздирилганлик даражасининг олинган материаллар хоссаларига таъсирини тадқиқ этиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Адабиётлардан маълумки, Республикамизда электр печида эритилган маҳаллий базальт чиқиндилари асосида шишакристал материаллар синтез қилиш технологияси Тошкент

³ Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion. Edited by Tetsuo Soga. Amsterdam.: Elsevier B.V. 2006. - 600p

⁴ Пасичный В. В., Корчемная В. С., Остапенко С. А., Пасичная М. С. Исследование процесса переработки псевдосплава W-Cu (5%) в солнечной печи.// Электрические контакты и электроды. 2006. С. 272-277.

кимё-технология институтида ўтган асрнинг 80-йилларида профессор А.И.Исмамов, М.Х.Арипова раҳбарлигида ишлаб чиқилган.

Сўнгги йилларда материаллар синтез қилишда кенг қўлланилаётган усуллар (буғ ҳолатидан конденсация, механик майдалаш, лазер абляция, механокимёвий синтез, термик парчаланиш, сувдаги эритмалардан ўтказиш, золь-гель синтез ва бошқалар) кўрилаётган масала моҳиятидан келиб чиқиб турли самарадорлик касб этади.

Ўтган асрнинг 90-йилларига келиб ЎР ФА «Физика-Қуёш» ИИЧБ Материалшунослик институтида маҳаллий хом ашё асосида Катта қуёш сандонида мужассамланган қуёш нурлари оқимида эритилган базальт чиқиндилари асосида шишакристал материаллар олинган. Бундай материаллар турли муҳитлар (кимёвий, иссиқлик) таъсирига юқори чидамлилиқ намоён этади. Ушбу изланишлар натижалари Рисқиев Т.Т., Абдурахмонов А., Гуламова Д.Д., Адылов Г.Т., Сулейманов С.Х., Рахимов Р.Х. каби олимларнинг мақолаларида келтирилган. Жумладан, юқори емирилишга чидамлилиқ намоён этувчи шишакристал материаллар олиш мақсадида махсус таркиб ва эритмадан синтез қилиш технологиялари ишлаб чиқилган.

Аммо юқори зичликдаги қуёш нурланиши оқимида ўта қиздирилган эритма ҳолатдан синтез қилинган барий титанати асосидаги сегнетокерамик хоссаларга эга бўлган шишакристал материаллар бўйича изланишлар олиб борилмаган. Бундан ташқари материаллар структураси ва хоссалари шаклланиши жараёнига мужассамланган қуёш нурлари оқим зичлиги ва эритманинг ўта қиздирилганлик даражаси таъсирлари ўрганилмаган.

Дунё олимларининг олиб бораётган кўп сонли тадқиқотларига қарамай бугунги кунда турли технологик воситалар ёрдамида олинган шишакристал материалларнинг емирилишга чидамлилиги $0,008 \text{ г/см}^2$, диэлектрик критувчанлиги 700–800 дан кичик ва шу сабабли бундай материаллар кенг қўлланишга жалб этилмаган. Шундай қилиб, Катта қуёш сандонида мужассамланган қуёш нурлари таъсирида юқори механик ва диэлектрик хоссаларга эга бўлган материаллар синтез қилиш ва улар асосида буюмлар олиш муаммоси долзарб бўлиб қолмоқда.

Диссертация тадқиқотнинг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация Материалшунослик институтида қуйидаги лойиҳалар доирасида бажарилган:

ФА-Ф2-039 «Мужассамланган қуёш нурланиши таъсирида фаза шаклланиши механизмлари, дефект тузилмаси ва физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш» (2007–2011йй.), Р–3438 «Қуёш энергияси ёрдамида олдиндан берилган хоссаларга эга бўлган оксид материаллар яратишнинг экологик тоза технологиясини ишлаб чиқиш» (2007–2008 йй.), Ф3-ФА-0-20040 «Қуёш энергияси воситасида синтез қилинган сегнето- ва пьезоэлектрик материаллар физик-кимёвий хоссаларини ўзгариши қонуниятларини ўрганиш» (2012–2016 йй.), И2-ФА-010622 «Ситал ип юритувчи буюмлар тайёрлаш технологиясини ўзлаштириш» (2013–2014йй.), Ф-5-14 «Катта қуёш сандонида синтез қилин-

ган материалларда мужассамланган қуёш нурланишининг моддалар билан таъсири жараёнларини ўрганиш ва математик моделлаш» (2016–2017 йй.).

Тадқиқотнинг мақсади Катта қуёш сандонида пироксен $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ва барий титанати BaTiO_3 каби турли синфга оид материалларга юқори зичликда мужассамланган қуёш нурланиши оқими таъсирини аниқлаш ва юқори механик ва диэлектрик хоссаларга эга бўлган шишакристал материалларни олишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

Катта қуёш сандони функционал имкониятларини ўрганиб, фокал зонада берилган зичликда мужассамланган нурланиш оқимини олиш ва материаллар эритиш учун оптимал технологик режимларни аниқлаш;

Катта қуёш сандонида мужассамланган қуёш нурлари оқими таъсирида пироксен $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, барий титанати BaTiO_3 таркибли шишакристал материалларини эриган ҳолатидан синтез қилиш жараёнларини ўрганиш;

Катта қуёш сандонида эриган ҳолатнинг қиздирилганлик даражаси, мужассамланган қуёш нурлари оқими зичлиги ва нурланиш спектрининг шишакристал материаллар структураси ва хоссаларига таъсирини ўрганиш;

Катта қуёш сандонида синтез қилинган барий титанати структураси ва хоссаларига темир оксиди киритмаси таъсирини ўрганиш;

Катта қуёш сандонида мужассамланган қуёш нурлари оқимининг материаллар билан таъсирланиши моделини ишлаб чиқиш ва асослаш;

Катта қуёш сандонида эритилган пироксен чиқиндилари асосида емирилишга чидамлилиги $0,005 \text{ г/см}^2$, эгилишда мустаҳкамлиги 130 МПа бўлган шишакристал материаллар олиш технологиясини ишлаб чиқиш;

Катта қуёш сандонида барий титанати асосида диэлектрик киритувчанлиги 3000 бўлган шишакристал материаллар олиш технологиясини ишлаб чиқиш;

Катта қуёш сандонида синтез қилинган пироксен таркибли шишакристал материал асосида ип юритувчи ситал деталлар тайёрлаш учун ташкилот стандартини ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида «шихта тайёрлаш - Катта қуёш сандонида эритиш - совитиш - майдалаш - шакл бериш - пишириш» технологик занжирида олинган юқори механик (пироксен $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) ва пьезоэлектрик (барий BaTiO_3 , титанати) хоссаларга эга бўлган шишакристал материаллар танланган.

Тадқиқотнинг предмети турли зичликда мужассамланган қуёш нурланиши таъсирида эритилган пироксен ва барий титанати эритмани совитиш билан олинган шиша асосида шишакристал материалларда фазашаклланиши қонуниятлари, материаллар структураси ва хоссалари ва уларга мужассамланган қуёш нурлари оқими зичлигининг таъсири жараёнларидан иборат.

Тадқиқот усуллари. Диссертация ишида оксид материалларда қуёш нурлари энергиясининг ютилиши ва иссиқлик ўзгаришларининг физик модели ва материаллар таркибини ҳисоблаш ва таҳлил қилишнинг физик-кимёвий усулларидан фойдаланилди, материаллар структураси (рентгенфаза,

электрон-микроскоп), физик-механик (сувютувчанлик, туйилмавий зичлик, сиқилиш ва эгилишда мустаҳкамлик) ва диэлектрик киритувчанлик хоссаларини ўрганиш стандарт ва регламентлар асосида олиб борилди.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

Катта қуёш сандонида берилган хоссалар комплексига эга бўлган материалларни синтез қилиш учун мужассамланган қуёш нурлари оқими зичлиги ва энергетик тақсимоти характерини хом ашёнинг ютиш коэффициентини, қоралик даражаси, эриш температураси ва иссиқлик ўтказувчанлиги каби кўрсаткичларга мос ҳолда оптималлаш лозимлиги кўрсатилган;

Катта қуёш сандонида эриган ҳолатни ўта қиздирилишига олиб келувчи юқори даражада мужассамланган ($300\text{--}350 \text{ Вт/см}^2$) оқим зичлиги шароитида эритиш, эритмани сувда совитиш орқали тоблаш натижасида $5\text{--}70\text{ мкм}$ ўлчамли зарралардан ташкил топган аморф ҳолатни олиш мумкинлиги аниқланган;

Катта қуёш сандонида базальт жинсларни 150 Вт/см^2 оқим зичлигида мужассамланган қуёш нурлари нурланиш оқими таъсирида қиздиришда диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ва авгит $(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe}^{2+},\text{Al,Fe}^{3+},\text{Ti})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ фазалар аралашмаси, оқим зичлиги 300 Вт/см^2 гача ортганда эса $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ўтиши натижасида фаялит Fe_2SiO_4 ва диопсид-геденбергит $\text{Ca}(\text{MgFe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$ фазалар шаклланиши аниқланган. Бунда оптимал нисбатдаги аморф ва кристал фазалардан иборат ўта эриган ҳолатдаги микрокристаллитли тузилма материалнинг емирилишга чидамлилигини қаттиқ ҳолат синтезига нисбатан 12% га ортишига олиб келиши аниқланган;

Катта қуёш сандонида хром оксиди қўшилган базальт жинсларига мужассамланган ($300\text{--}350 \text{ Вт/см}^2$) қуёш нурлари оқими таъсирида хром ионлари Cr^{3+} ҳолатдан Cr^{2+} ҳолатга ўтиши ва $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{Mg,Fe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$ метастабил фазалар шаклланиши натижаси шишакристал материалнинг емирилишга чидамлилиги қўшимчасиз материалга нисбатан 12% га ортиши аниқланган;

илк бор Катта қуёш сандонида эриган ҳолатдан синтез қилишда нурланиш оқими зичлигининг паст қийматларида кубик сингонияли барий титанати шаклланиши, оқим зичлиги 300 Вт/см^2 гача ортганда эса титан ионлари Ti^{4+} ҳолатдан Ti^{3+} ҳолатга ўтиши кристал панжаранинг тертагонал бузилишга олиб келиши аниқланган; Ba^{2+} ионларининг Fe^{2+} ионлари билан алмашиниши оқибатида $(\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}^{2+}_x)(\text{Fe}^{3+}_x\text{Ti}^{3+}_x)\text{Ti}^{4+}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ фаза шаклланиб, материалнинг диэлектрик киритувчанлиги қаттиқ ҳолатдан синтез қилинган материалга нисбатан 2-3 марта ортиб кетиши аниқланган;

илк бор Катта қуёш сандонида мужассамланган қуёш нурланишининг қаттиқ ва суяқ ҳолатидаги материаллар билан таъсирланиши модели таклиф этилган ва юқори хароратларда материаллар деструкциясининг тезланиши ҳолатлар зичлигининг энергетик сатҳлар чегараларида кескин ортиб кетувчи зонавий тузилмаси билан характерланиши аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

базальт жинслари асосида пироксен тузилмавий шишакристал материаллар, стехиометрик таркибли перовскит тузилмавий барий титанати мужасам-

ланган қуёш нурланиши оқимида эритмадан синтез қилиш оптимал шароитлари аниқланган ва апробациядан ўтказилган.

диссертация ишида тақлиф қилинган технология асосида емирилиш коэффициентини $0,005 \text{ г/см}^3$ ва эгилишда мустаҳкамлик 130 МПа бўлган шишакристал материаллар асосида деталлар тайёрланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги олинган материаллар намуналарида ўтказилган экспериментал тадқиқотлар, тажрибавий синовларда стандарт таҳлил усулларининг қўланиши, натижаларнинг мувофиқлиги, бошқа тадқиқотчилар томонидан олинган натижалар билан таққослангани, амалдаги физик-кимёвий услубиёт ва олинган материалларнинг қўлланиши тажрибада тасдиқлангани билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, улар мужассамланган қуёш нурланишини моддалар билан ўзаро таъсирланиш жараёнлари бўлими, ёруғлик ютилишида жисмларнинг иссиқлик ўтказувчанлиги бўлими ривожланишига муайян ҳисса қўшади ва янги авлод оксид материаллар синтез қилиш усулларини яратишга асос бўлиб хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти уларни технологик мақсадли гелиоқурилмалар, масалан, Катта қуёш сандони ва бошқа имитацион қурилмалар ҳамда кўзгули мужассамловчи тизимлар асосидаги қурилмалар кўрсаткичларини оптималлашда қўллаш мумкинлиги билан асосланади. Шунингдек, улардан берилган кўрсаткичларга эга бўлган технологик қурилмаларни яратишда фойдаланиш мумкин.

Тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий қилиниши. Тадқиқот натижалари Материалшунослик институти технологик тизимида жорий этилган. Хусусан, емирилишга чидамли шишакристал материал олиш бўйича «Шишакристал материал олиш учун шиша»га Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтирога патенти (IAP 04455-сон, 2009 й.) олинган. Технология асосида Материалшунослик институтида керамик кернлар ишлаб чиқилган ва 22.09.2016 йил 58-сон шартнома асосида «Olmaliq g'istchisi» МЧЖга етказиб берилган. Керамик кернларнинг метал кернларга нисбатан арзонлиги (2,3 марта) ва қўлланиш вақтининг узоклиги (1,5 марта) оқибатида корхона иқтисодий самарадорлиги ортган.

Шишакристал ва керамик пигментлар тайёрлаш бўйича «Керамик пигмент тайёрлаш учун шихта»га Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг патенти (IAP 04342-сон, 2008 й.) олинган. Технология ЎРФА «Физика-Қуёш» ИИЧБ Материалшунослик институти Катта қуёш сандонини самарали эксплуатация қилиш жараёнида қўлланилди. Натижада материал ва энергия харажатлари 10–15 % га камайган.

Сопол тайёрлаш бўйича «Сопол тайёрлаш учун шихта»га Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг патенти (IAP 03766-сон, 2006 й.) олинган. Технология асосида Материалшунослик институтида керамик стержнлар ишлаб чиқилган ва 22.06.2016 йил 1/35-сон шартнома асосида «Standard Glass» МЧЖга етказиб берилган. Импорт ўрнини қопловчи

керамик стержнларнинг қўлланиши оқибатида «Standard Glass» МЧЖ корхонаси иқтисодий самарадорлиги ортган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижала-ри 6 та халқаро ва 3 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 25 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 13 та мақола нашр этилган, Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг 3 та патенти олинган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати, 68 та расм ва 25 та жадвал ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 165 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, муаммо шарҳи ва унинг ўрганилганлик даражаси, тадқиқот мақсад ва вазифалари, илмий янгилиги, амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётда қўлланиши, чоп этилган ишлар, диссертация тузилишига оид маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Шишакристал материаллар синтез қилиш технологияси**» деб номланган биринчи бобида физик-кимёвий усуллар воситасида синтез қилинган пироксен ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) ва перовскит (BaTiO_3) таркибли шишакристал материаллар бўйича шарҳ келтирилган. Берилган таркибли шишакристал материал синтез қилиш учун бошланғич таркиб, янада самарадор катализатор танлаб олиниши, эриш ва эритмани совитишнинг оптимал шароитлари, термик ишлов бериш режимлари аниқланиши лозим. Шиша таркибини ҳисоблашда хом ашёнинг кимёвий таркибидан келиб чиқиб берилган таркибли шиша шихтасини ҳисоблашнинг амалдаги маълум усуллари хамда шиша ва ситаллар таркиби ва хоссаларини, фазаларнинг, шу жумладан, шиша фазанинг нисбий миқдори ва таркибини ҳисобга олган ҳолда берилган хоссаларга асосланиб қўллаш мақсадга мувофиқ. Базальт асосидаги ситалларни синтез қилиш учун пироксен модули ва П.Ниггли молекуляр-норматив усули асосида ҳисоблаш олиб борилиши лозим. Термик ишловнинг айрим поғоналари параметр-ларини ўзгартириш орқали шишанинг йўналтирилган кристалланиши жараёнларини бошқариш мумкин.

Анъанавий технологиялар юқори температурали материалларнинг кимёвий таркиб жиҳатдан биржинсли эриган ҳолатини олиш имконини бермайди. Эриган ҳолат сифатини белгилаб берувчи асосий технологик омиллардан бири қиздириш ва совитиш тезлиги ҳисобланади. Қуёш

технологиялари материалларни қиздириш тезлигини юзлаб марта ошириш ва эриган ҳолатни катта (1000град/с дан юқори) тезликда тоблаш имконига эга.

Мужассамланган қуёш нурларининг эриган ҳолатга таъсири ва юқори температурали ҳолатни фиксация қилиш орқали муайян таркибли кластерлар тизими ва зарур хоссаларга эга бўлган материаллар олиш имконини беради. Бундан ташқари хом ашё сифатида саноат чиқиндиларини қўллаш Республика худудида экологик ҳолатни яхшилаш ва материаллар таннархини псайтиришга олиб келади. Демак, Катта қуёш сандонида юқори зичликда мужассамланган қуёш нурлари таъсирида материаллар эритмаси ва улар асосида материаллар олиш Давлат илмий-техник дастури доирасидаги қайта тикланувчи энергия манбаларидан фойдаланишни ривожлантириш устувор йўналишидаги асосий илмий-техник ишланмалар жумласига киради.

Материалларни эриган ҳолатдан синтез қилиш жараёнлари устида тизимли изланишлар политроп ўзаро таъсирланиш жараёнлари умумий қонуниятларини аниқлаш, уларнинг анъанавий технологиялардан устунлиги жиҳатларини аниқлаш, қуёш қурилмалари, жумладан, Мегават қувватли Катта қуёш сандони функционал ва технологик имкониятларини кенгайтириш нуқтаи назаридан катта қизиқиш уйғотади. Бу изланишлар натижалари ёруғлик нурланишининг моддалар билан таъсири назариясини ривожлантириш йўлида янги маълумотлар бериб, пироксен таркибли шишакристал ва бария титанати негизида сегнетокерамик материаллар синтез қилишнинг илмий асосини ташкил этади.

Диссертациянинг «**Катта қуёш сандонида берилган зичликда мужассамланган қуёш нурлари оқимини шакллантириш жиҳатлари**» деб номланган иккинчи бобида мужассамланган қуёш нурланиши оқими зичлигини ва юқори температураларни аниқлаш учун замонавий қурилмалар, ахборот технологияларини қўллаган ҳолда ва қайтарувчи юзалар хатолигининг турли қийматларига мос оптик тизим учун энергетик кўрсаткичлар қийматлари аниқлаштирилди; гелиостатлар алоҳида полкаларининг ҳамда алоҳида группаларининг умумий энергетик кўрсаткичлар, фокал доғдаги оқим зичлиги тақсимотига қўшадиган ҳиссалари учун тузатишлар киритилди.

Юқори температураларда тадқиқотлар олиб бориш учун гелиостатларнинг алоҳида полкалари ва алоҳида группалари сонини бошқариш орқали Катта қуёш сандони фокал зонасида мумкин бўлган энергетик режимларни амалга ошириш масалалари кўриб чиқилган.

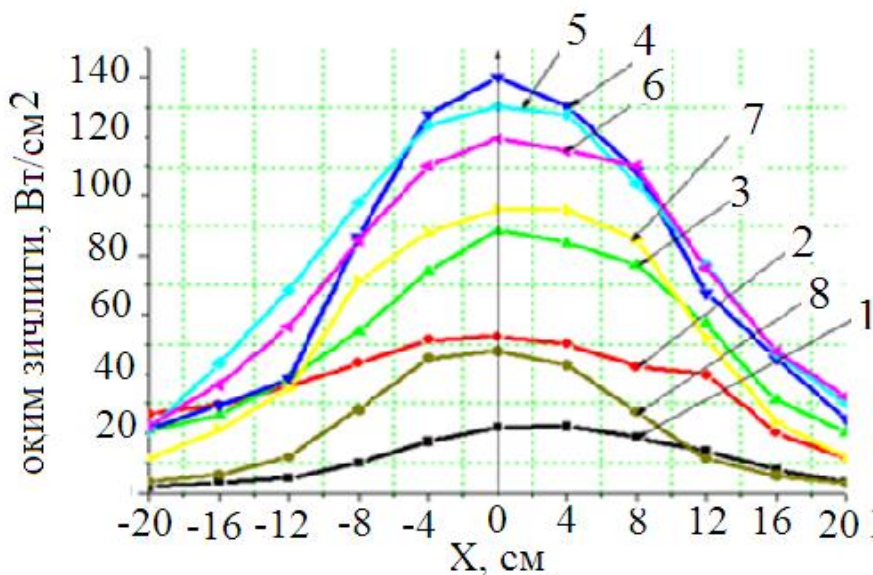
Технологик масалалар учун қуёш нурланишининг фокал доғдаги оқим зичлиги ва фокал доғнинг алоҳида зоналаридаги ўртача мужассамланганлик даражаси муҳим ҳисобланган. Фокал доғдаги оқим зичлиги ва унинг кун давомида ўзгариши аниқланган. Бундай боғланишлар 1-расмда келтирилган.

2-расмда Катта қуёш сандони фокал зонасида энергия зичлигининг кун давомидаги ўзгариши келтирилган.

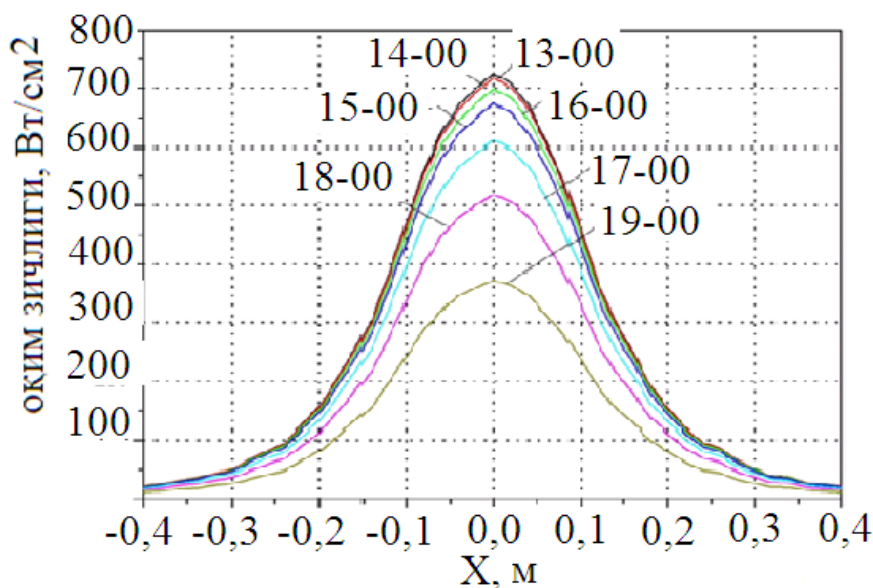
Аниқландики, Катта қуёш сандони фокал зонасида берилган зичликда мужассамланган ва берилган тақсимотга эга бўлган қуёш нурланиши оқимини олиш учун материалнинг оптик (ютиш коэффиценти, қоралик даражаси)

ва теплофизик (эриш температураси, иссиқлик ўтказувчанлиги) кўрсаткичлари ҳисобга олиниши лозим.

Бундан ташқари бугунги кунда шишакристал материал олишнинг керамик технологияси кенг тарқалган шиша технологиясига нисбатан алоҳида долзарблик касб этмоқда.



1-расм. Гелиомайдон алоҳида (рақамлар билан кўрсатилган) полкаларининг фокал текисликдаги мужассамланган оқим зичлиги тақсимотига таъсири



2-расм. Катта қуёш сандони фокал зонасида оқим зичлигининг кун давомида фокус диаметри (X) бўйича ўзгариши (рақамлар куннинг қайси вақтида ўлчашлар олиб борилганини кўрсатади)

Керамик технология бошланғич шишанинг кимёвий таркибига нисбатан камроқ боғланган бўлгани учун берилган хоссаларга эга бўлган шишакристал материаллар олиш бирмунча соддалашади.

Катта қуёш сандонида материаллар синтез қилиш технологияси, шакл бериш, намуналарни электр печида куйдириш ва пишириш, материаллар

структураси ва хоссаларини ўрганиш усуллари келтирилган. Шишакристал материал синтез қилиш учун соф оксидлар - SiO_2 , MgO , CaO , TiO_2 , BaCO_3 , шунингдек, тоғкон саноати чиқиндилари - Қўйтош (Жиззах вилояти) ва Ингичка (Самарқанд вилояти) базальт жинслари қўлланилган.

Қўйилган мақсад ва вазифаларга эришиш йўлида хом ашё материалларини ўрганишнинг кичик хатолик билан комплекс баҳолашда объектив натижалар берувчи замонавий усуллари қўлланилди. Жинслар ва оксидларни таҳлил қилишда Q-1500 D дериватографда дифференциалтермик (ДТА) ва термогравиметрик таҳлил ўтказилган.

Материалларнинг кимёвий таркиби, структураси ва хоссалари давлат стандартлари (ГОСТ21216-2014, ГОСТ27180-02, ГОСТ2211-65, ГОСТ8462-85, ГОСТ 27180-02, ГОСТ 2641.181) асосида олиб борилган.

Хом ашё, керамик шихталар ва олинган шишакристал материалларда рентгенфазовий таҳлил $\text{CuK}\alpha$ -нурланишли ($2\theta=10-60$ град.) ДРОН-УМ русумли дифрактометрда олиб борилган. Рентген зичлиги $\rho_{\text{рент}} = 1.66 \times M/V$ формула билан ҳисобланди (M – формула бирлиги оғирлиги, грам, V – панжара ҳажми, Å^3), нисбий зичлик $\rho_{\text{отн}} = (\rho_{\text{каж}}/\rho_{\text{рент}}) \times 100\%$, туюлмавий зичлик $\rho_{\text{каж}} = m/V$, бунда m – намуна массаси, г, V – намуна ҳажми, см^3 формула билан ҳисобланди. Структуравий пўкаклик $\omega = M/(nr)$ формула билан ҳисобланди, M – молекуляр масса, бирикма элементлари атом оғирликлари йиғиндиси, n – бирикма формуласида структура тугунлари сони (атом, ион), r – зичлиги.

Материалларнинг микроструктуравий характеристикалари МИН-8 и «NEOFOT-21» микроскопларида шафоф (ўтувчи ёруғлик) ва силлиқланган шлифларда (қайтган ёруғлик) олиб борилган. Тадқиқотларда шишакристал материалда кристал фаза миқдорини аниқлаш рентген нурларининг тартибланмаган аморф ва кристал фазалардан сочилиши фарқи асосланган рентгенструктура таҳлили воситасида олиб борилди $c_k = K/A \times 100\%$, K – кристал қисмдан шаклланган дифракцион пиклар юзаси; A – аморф қисмда шаклланган гало юзаси.

«Пироксен таркибли шиша ва унинг асосида олинган шишакристал материаллар тузилмаси ва хоссаларига мужассамланган қуёш нурлари оқими характеристикаларининг таъсирини ўрганиш» деб номланган учинчи бобда Катта қуёш сандонида пироксен ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) таркибли шиша синтез қилиш ва унинг асосида шишакристал материаллар олиш жараёнлари ўрганилди. Пироксен таркибли шиша синтез қилиш ва унинг асосидаги шишакристал материаллар олиш жараёнлари ва уларнинг хоссаларига оқим зичлиги, совитиш тезлиги, нурланиш спектрининг таъсири ўрганилган.

Маълумки, шишакристал материаллар шишамассани махсус катализаторлар ёрдамида тўлиқ ёки қисман кристалланишга олиб келувчи рекристалланиш орқали олинади. Бунда эритманинг қиздирилганлик даражаси ва уни совитиш тезлиги катта аҳамият касб этади.

Шишанинг таркиби, катализатор тури ва термик ишлов режимларига мос ҳолда берилган хоссаларга эга бўлган ситал олинади. Шишакристаллар структураси учун характерли хусусият шуки, майда (2–8 мкм) кристаллитлар

орасида шиша фаза бир текис тақсимланади, унинг миқдори яхши кристалланган материалларда 5–10% ни ташкил этади. Шу маънода диопсид структурали шишакристал материални синтез қилишда ҳам ашё кимёвий ва минералогик таркибига мос ҳолда ҳисобланган пироксен модулини ҳисобга олган ҳолда технологик жиҳатларни аниқлаш шишакристал материалшунослигида асосий масалалардан бири саналади.

Базальт жинсларининг 1-жадвалда келтирилган кимёвий таркиби асосида ҳисобланган пироксен модули талаб даражасидаги 3 қийматдан ортиқ бўлиб, 3,24 ни ташкил этди. Бу эса ҳам ашёни доломит билан бойитиш лозимлигини кўрсатди (2-жадвал).

1-жадвал

Қуёш печида эритилган базальт жинслари кимёвий таркиби

содержание, мас. %															
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₂	Ппп	H ₂ O	CO ₂
36,1	0,07	5,11	11,23	2,06	8,16	3,30	0,85	40,2	1,32	0,9	0,04	0,8	9,4	0,5	8,7

2-жадвал

Ҳом ашёнинг мономинераль пироксен таркиби

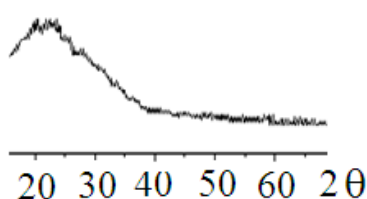
Оксиды	Вес. %	Молекул кол-ва	Нормативные исходные группы								Недостающее SiO ₂ , CaO, MgO		Состав пироксена	
			Al ₂ O ₃ 2SiO ₃ K ₂ O	Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ Na ₂ O	CaO Al ₂ O ₃ TiO ₂	2Al ₂ O ₃ CaOSiO ₂	CaOFeOSiO ₂	Fe ₂ O ₃ CaOSiO ₂	MgO CaOSiO ₂	CaOSiO ₂	Мол.кол	Вес. %	Вес. %	Пересч. на 100%
SiO ₂	44,12	0,735	0,024	0,012		0,024	0,057	0,018	0,064	0,54	0,076	4,56	48,68	40,85
TiO ₂	0,48	0,006			0,006								0,48	0,40
Al ₂ O ₃	9,21	0,090	0,012	0,024	0,006	0,048							9,21	7,73
Fe ₂ O ₃	2,87	0,018						0,018					2,87	2,41
MgO	2,57	0,064							0,064		0,152	6,08	8,65	7,26
CaO	31,22	0,557			0,006	0,024	0,057	0,018	0,064	0,54	0,152	8,52	39,74	33,35
K ₂ O	1,90	0,02	0,012										1,9	1,59
FeO	6,11	0,085					0,057						6,11	5,13
Na ₂ O	1,52	0,024		0,024									1,52	1,27
			0,072		0,021	0,128	0,218	0,136	0,206	1,21			119,1	99,99

Шиша қуйидаги схема бўйича синтез қилинган: ҳам ашёга дастлабки ишлов бериш (майдалаш) - берилган нисбатда аралаштириш - шакл бериш - эритиш - совитиш.

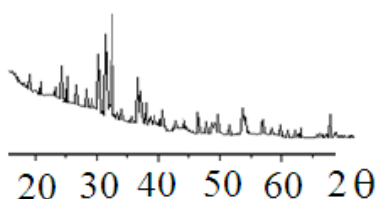
Материалларни мужассамланган қуёш нурлари оқимида 100-350 Вт/см² оқим зичлиги интервалида эритилган. Совитиш эритмани сувга тушириш ($v_{\text{сов}} \sim 10^3$ град/с) ёки сув билан совитилувчи сирт юзасида ҳавода ($v_{\text{сов}} \sim 10^2$ град/с) амалга оширилган. Шихта тўлиқ эриши (20 мин) оқим зичлиги 150 Вт/см² дан паст бўлмаган шароитда, энг яхши гомогенлик оқим зичлиги 300 Вт/см² бўлганда кузатилди. Пироксенларнинг эриши қуйидаги асосий жараёнлардан иборат: эриш температурасигача қиздириш, кристал тузилманинг бузилиши, аморф ҳолатга келиш, зарур даражада аморф ҳолатни олиш учун эритмани ўта қиздириш, юқори температурали киритмаларнинг эриши, эритмадан пуфакчаларнинг йўқолиши, керакли қовушқоқликдаги гомогенланган эритма олиш.

Эритилган материаллар (эритмалар) гомоген бўлиб тўла рентгеноаморфлик намоён этди (3-расм), уларда микроножинслик кузатилмади. Ҳавода секин (100 град/с) совитилган эритма рентгенограммаси (4-расм) моноклин диопсид $\text{CaMaSi}_2\text{O}_6$ (3,35, 2,99, 2,89, 2,53 Å) ва авгит CaMaFeO_3 ($d=4,44, 3,23, 2,99, 2,55$ Å) фазлар аралашмасини ифодалайди. Бунда дифракцион пиклар катта бурчак томон силжиши кузатилди. Бу эса поликристал тузилмада кучланиш ва деформация мавжудлигини кўрсатади.

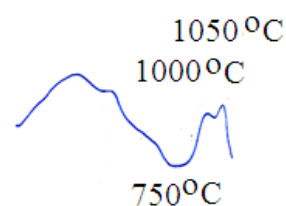
Кукун ҳолатидаги шиша (зарралар ўлчами 40–80 мкм) ва массив намуналарда (зарралар ўлчами 2–3 мм) 20 – 1000⁰С температура оралиғида ДТА ўтказилди (5-расм). Намуналар оғирлиги доимий сақланиб қолди.



3-расм. Сувда 1000град/с тезликда тобланган эритма рентгенограммаси



4-расм. Ҳавода 100град/с тезликда совитилган эритма рентгенограммаси

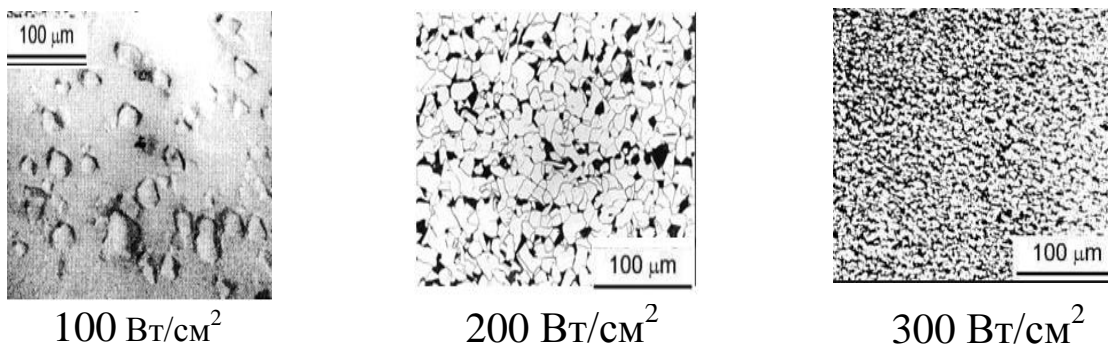


5-расм. 3% доломит қўшилган намуна дериватограммаси

Шишанинг кристалланишга мойиллиги 700–1150⁰С температура оралиғида 1–3 соат ушлаш, секин совитиш тизимида ўрганилди. Дериватограмма чизиғида 750⁰С температурада эндотермик, 1000⁰С ва 1050⁰Сда иккита экзотермик пик кузатилди. 750⁰С даги эндотермик пик дегидратация жараёнлари ва кристалланиш арафасидаги кристалланиш ўчоқлари шаклланиши билан боғлиқ. Яъни кристалланиш жараёни икки босқичда кечади: 750–1000⁰С температура оралиғида бошланғич шишада мустаҳкам кристал каркас шаклланади; 900–1100⁰С да пироксен диопсид-геденбергит қаттиқ қотишмаси кўринишидаги асосий кристал фаза шаклланади. Кукун ҳолидги намуналарда ДТА чизиғида экзотермик пик 20⁰С га силжиди ва бунда кристалланган пироксен миқдори ортди (пик юзаси 1,4 марта ортди) ва экзотермик эффект қисми кескин кўтарилиши кузатилди. Бундай силжиш пироксеннинг сиртда кристалланиши ҳақида гувоҳлик беради. Аммо унинг миқдори паст бўлгани

сабабли ҳажмий кристалланишга эришиш учун оз миқдорда катализатор зарурлиги маълум бўлди.

Микроструктуранинг электрон-микроскопик суратлар асосида олиб борилган таҳлилида шишанинг шароген сиртга эгалиги ва уларнинг гомогенлиги оқим зичлигини ортиши билан ортиши кузатилди (6-расм, 3-жадвал). Бунда пироксен кристалланиши ўчоқлари ҳамда қора рангдаги руда минераллари каби киритмалар мавжудлиги кузатилди. Бундай киритмалар ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) магнетит фазалари бўлиши мумкин.



6-расм. Турли зичликда мужассамланган қуёш нурлари оқими таъсирида олинган пироксен шишаларнинг электрон-микроскопик суратлари

3-жадвал

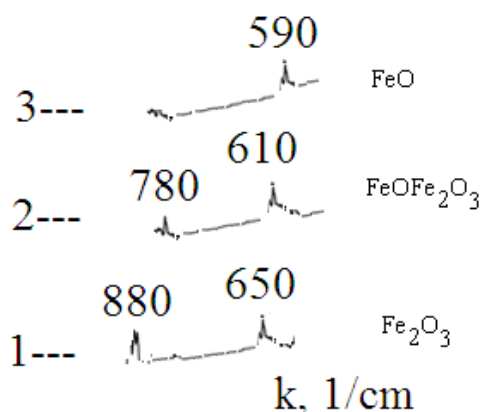
Пироксен шишалар микроструктурасининг мужассамланган қуёш нурлари оқими зичлигига боғлиқ ҳолдаги ўзгариши

Оқим зичлиги, Вт/см ²	Микроструктура
100	Кўпқиррали турли шаклдаги кристаллитлар, алоҳида кузатилаётган кристаллитлар билан бир қаторда кристаллитлар зич жойлашган соҳалар кузатилади, зарралар ўлчами 1–10 мкм, бир мунча шаклланган ориентация мавжуд.
200	Сочилган ва деформацияланган шаклдаги кўп қиррали кристаллитлар, зарралар ўлчамлари 1–5 мкм.
300	Зич жойланган кристаллитлар кўп қиррали турли шаклдаги кристаллитлар, зарралар ўлчамлари 0,4–1 мкм

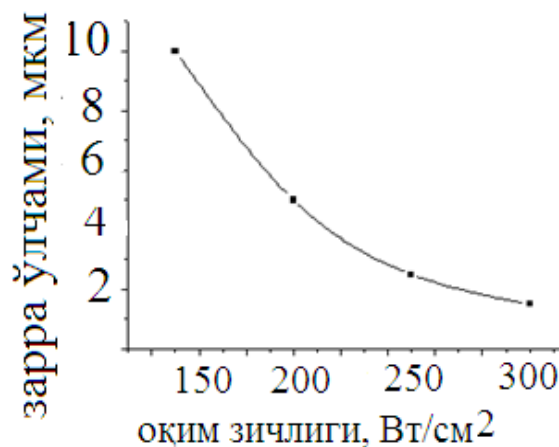
Аниқландики, оқим зичлиги 150 Вт/см² дан 300 Вт/см² гача ортганда ва совитиш тезлиги бир хил бўлганда шиша ранги тўқ-жигаррангдан қорагача ўзгаради, бу эса темир ионларининг Fe^{3+} ҳолатдан Fe^{2+} ҳолатга ўтиши билан боғлиқ.

Ҳақиқатан, шишанинг инфрақизил спектри таҳлили ҳам бундан далолат беради (7-расм). Қаттиқ ҳолатда синтез қилинган материлнинг инфрақизил спектрида 650 и 880 см⁻¹ пиклар мавжуд ва улар Fe_2O_3 да темирнинг Fe^{3+} ҳолати билан боғлиқ, 150 Вт/см² да синтез қилинган материал инфрақизил спектрида эса пиклар 610 и 780 см⁻¹ да кузатилади ва улар $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ аралашма билан боғлиқ. 300Вт/см² зичликда эритилган материалнинг инфрақизил спектрида фақат 590 см⁻¹ да пик мавжуд ва у темирнинг икки валентли ҳолати FeO билан боғлиқ.

Мужассамланган қуёш нурланиши оқими зичлиги шиша зарралари ўлчамига таъсир этади ва зернолар ўлчамининг оқим зичлигига боғлиқлигида кўринади (8-расм).



7-расм. Шишакристал материалнинг инфрақизил спектрлари: 1- қаттиқ ҳолатдан синтез қилинган шиша; 2- қуёш печида 150 Вт/см² оқимда эритилган шиша; 3 – қуёш печида 300 Вт/см² оқимда эритилган шиша



8-расм. Эритилган пироксен шиша зарралари ўлчамларининг оқим зичлигига боғлиқлиги

Кўриниб турибдики, оқим зичлиги ортиши билан шиша зернолари ўлчамлари номонотон тарзда камаяди. Аммо бу камайиш оқим зичлигининг 250–300 Вт/см² қийматларида тўйиниш характериға эға.

Аниқландики, шишанинг ва унинг асосида олинган шишакристал материалнинг хоссаларига энг катта таъсир этувчи омил бу шиша эритмасини совитиш тезлиги ҳисобланади. Турли тезликда совитилган шиша материаллар хоссаларини таққосий таҳлили кўрсатадики, аморф материал олиш учун эритмани 10³ град/с дан кам бўлмаган тезликда совитиш (тоблаш) лозим. Бу усул шишакристал материаллар олиш технологик жиҳатларини ҳисобга олган ҳолда оптимал ҳисобланади. Олинган материаллар гранулалари осон тарзда бўлақларға ажралади, материални майдалаш жараёни осонлашади. 10² град/с тезликда совитишда эритманинг қотиши температура градиенти шароитида амалға ошади, бу эса зерноларнинг деформацияланиши ва кучланишларнинг шаклланишиға олиб келади.

Шундай қилиб, Катта қуёш сандонида пироксен таркибли шиша синтез қилишда материал эриш температурасидан анча юқори температураларда, яъни оқим зичлиги 200–300 Вт/см² бўлганда гомоген майда кристаллардан иборат микроструктура шаклланади ва бундай структура синтез қилинаётган материалға узатилади.

4-жадвалда печ типига мос ҳолда турли материалларнинг эриши жараёнларини кузатиш натижалари келтирилган. ($T_{пл}$ - эриш температураси, °С, E_g - тақиқланган зона кенглиги, eV, ε - қоралик даражаси, Q - мужассамланган қуёш нурлари оқими зичлиги, Вт/см²).

Шиша синтез қилиш жараёниға нурланиш спектрининг таъсирини ўрганиш мақсадида турли материалларни Катта қуёш сандони ва УРАН

қурилмаси фокал зоналарида ҳамда электр печи камерасида эритиш борасида тажрибалар ўтказилди.

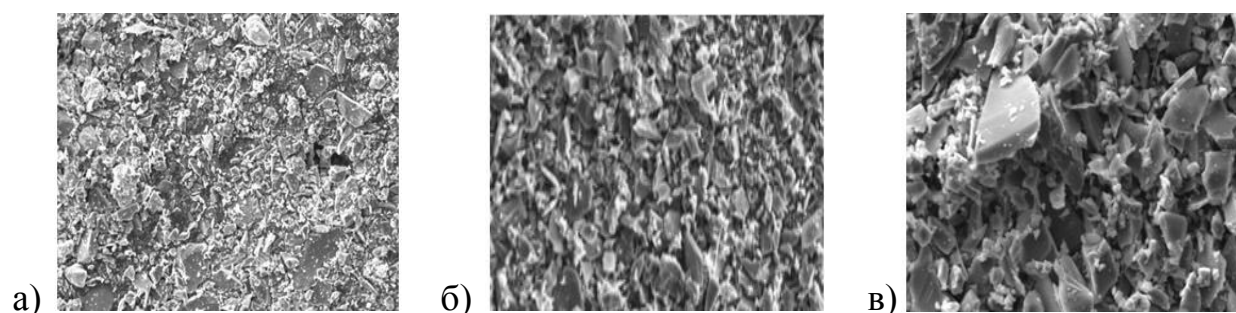
4-жадвал

Қиздириш турига мос ҳолда турли материалларнинг эриши натижалари

Материал	$T_{пл},$ $^{\circ}C$	$E_g,$ eV	ϵ	$Q,$ Вт/см ²	Натижа		
					Қуёш	УРАН	Электр
Fe ₂ O ₃	1390	2,2	0,8	43	++	++	+
пироксен	1390		0,85	43	++	++	+
SiO ₂	1550	5,7	0,73	63	-	-	+
TiO ₂	1870	3-3,2	0,78	120	+	+	-
BaCO ₃	2293		0.70	247	-	-	-
CaO	2614	7	0,93	394	-	-	-
MgO	2825		0,72	522	-	-	-
<i>изоҳ</i>	«-» – эримаслиги, «+» – эриш, а «++» – тўла эриш						

Аниқландики, мужассамланган қуёш нурлари оқими УРАН (ксенон лампали радиацион қиздириш қурилмаси) фокал зонасида мужассамланган ёруғлик оқимидан тубдан фарқ қилади. Қуёш сандонида мужассамланагн оқим спектри (0,3 – 3 мкм) тўлқин узунлиги интервалига эга. УРАН қурилмаси спектри эса 9% УФ диапазон, 35% кўринувчи соҳа, 40% яқин (0,8-1 мкм) ва 16% (1 мкм дан юқори) олис инфрақизил соҳани қамраб олади. Электр печи нурланиш спектри эса қиздирилган жисмлар нурланиши қонуни билан белгиланади ($\lambda=2980/T$, мкм).

9-расмда Катта қуёш сандони, УРАН қурилмаси ва электр печларида эритиб олинган шиша материаллар микроструктуралари кўрастилган.



9-расм. Шиша материаллар микроструктураси ва зарралар ўлчамларининг ўртача қийматларига нурланиш оқими спектрининг таъсири (а– Қуёш сандонида эритилган шиша, б –УРАН қурилмасида эритилган шиша, в – электр печида эритилган шиша)

5-жадвалда Катта қуёш сандони, УРАН қурилмаси ва электр печларида эритиб олинган шиша материаллар зарралари ўлчамнинг ўртача қийматлари келтирилган. Демак, инфрақизил нурлар билан қиздиришдан фаркли ўларок, қуёш сандонида синтез қилишда материалнинг қатлам-қатлам эриши кузатилади. Бу эса ёруғликнинг зернолар орасидаги соҳада λ га мос қалинликда нуқсонларнинг тақиқланган зонадаги энергетик сатҳларида ютилиши билан

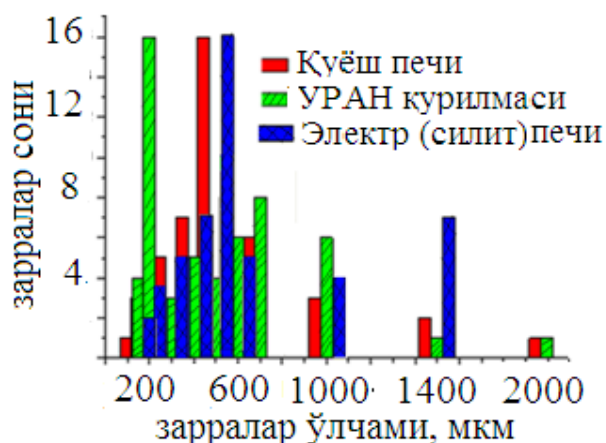
боғлиқ. Кичик ўлчамли зарралардан ташкил топган материал тезроқ қизийди ва паст оқим зичлигида ҳам эрийди.

5-жадвал

Қуёш, УРАН ва силит печларида эритиб олинган шиша материаллар зарралари ўлчамининг ўртача қийматлари

Печ тури	Зернолар ўртача ўлчами, нм	Максимал миқдордаги зернолар ўлчамлари, нм
УРАН	150 – 5000	250
Қуёш	380 – 800	560
Электр	400 – 5000	650

Мужассамланган нурлар оқими таъсирида қизиш натижасида қаттиқ ҳолат кимёвий реакциялари кечади. Эриш температураси эришилгач синтез қилинган материал эрийди. Эриш «қаттиқ ҳолат-суяқлик» фаза ўтиши каби чегаравий характерга эга - оқим зичлигининг критик қиймати мавжудки, унга эришилгач эриш жараёни бошланади. Қуёш сандонида эритиш ва эритмани 10^3 град/с тезликда совитиб тоблаш эриган ҳолатни фиксация қилиш имконини беради. Микроструктуравий суратлар таҳлили кўрсатадики, Қуёш сандонида олинган шиша (10-расм) структураси тузилиши кристал фаза тузилмавий группировкалар мажмуасидан иборат.



10-расм. Турли турдаги печларда эритиб олинган пироксен шиша зарраларининг ўлчамлар бўйича тақсимооти

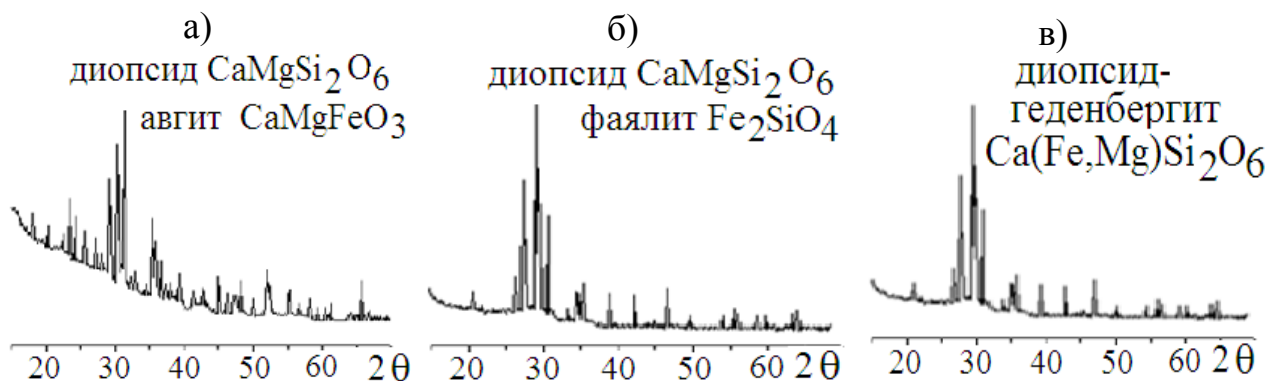
Тобланган материал кичик ўлчамли зарралар мажмуасидан иборат бўлиб, унинг дисперслиги <5 мкм ни ташкил этади. Базальт жинсларда шиша шаклланиши жараёнига катализаторнинг таъсири ўрганилди. Катализатор сифатида хром оксиди Cr_2O_3 қўлланилди. Унинг бошланғич хом ашёга киритилган миқдори 3 оғирлик% дан юқори бўлмади. Бундай таркиб асосидаги шиша Катта қуёш сандонида эритиш орқали олинди.

Тобланган маҳсулот визуал тарзда ва микроскоп воситасида ўрганилди, хром оксиди қўшилган шиша биржинсли ва шаффоф бўлади. Хром оксидини 3% дан кўп миқдорда қўшишда шишанинг кристалланиш қобилияти кучаяди ва шиша ҳавода совиш жараёнида қалин кристалл қатлам билан қопланиб қолади. Бу эса Cr_2O_3 миқдорини 3% дан ошириш мақсадга номувофиқ эканини кўрсатади.

Қуёш сандонида эритиш орқали олинган пироксен таркибли шиша асосида шишакристал материал олиш технологияси жихатлари ўрганилди. Мужассамланган қуёш нурлари оқими зичлиги, шиша фаза миқдори, катализатор миқдорининг шишакристал материал хоссаларига таъсири ўрганилди.

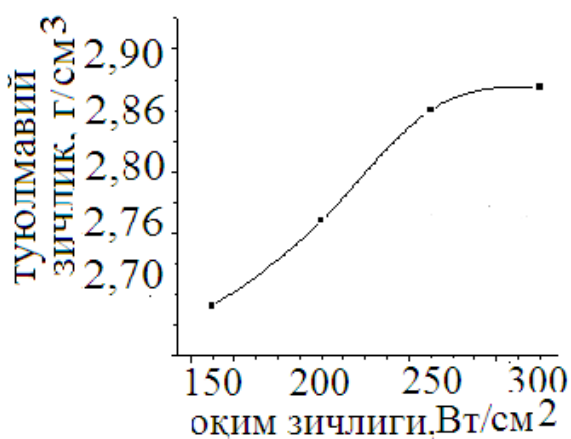
Шишакристал материал олиш учун мужассамланган қуёш нурларининг турли зичликдаги оқимида олинган шиша муайян технологик схемаси ишлаб чиқилди: шарли тегирмонда суюқ майдалаш (зарралар ўлчамлари 63 мкм) - 400⁰С да қуриштиш - шакл бериш - икки босқичли пишириш (900 – 1150⁰С ҳаво муҳитида 4–6 соат) - печда совитиш.

Рентгенограмма (11-расм) таҳлили кўрсатдики, 100 Вт/см² зичликдаги оқимда олинган шиша асосидаги пироксен таркибли шишакристал материал авгит (Ca,Na)(Mg,Fe²⁺,Al,Fe³⁺,Ti) (Si,Al)₂O₆ ва диопсид CaMgSi₂O₆ фазалар аралашмасидан иборат.

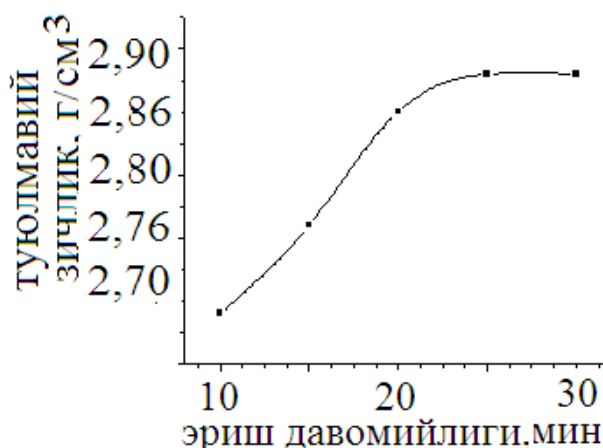


11-расм. Турли зичликдаги мужассамланган қуёш нурлари оқими таъсирида эритилган пироксен таркибли шиша асосидаги шишакристал материаллар рентгенограммалари: а) 100, б) 200, в) 300Вт/см² ($v_{\text{совит}} \sim 10^3$ град/с)

Оқим зичлигининг 150 дан 300 Вт/см² гача ортиши темир ионларининг Fe³⁺ ҳолатдан Fe²⁺ ҳолатга ўтиши ва оқибатда фаялит Fe₂SiO₄ ва диопсид-геденбергит Ca(MgFe²⁺)Si₂O₆ фазаларнинг шаклланишига олиб келади. Оқим зичлиги 300 Вт/см² бўлганда олинган шишакристал материал мономинерал диопсид-геденбергит структурага эга бўлади. Мужассамланган қуёш нурларининг турли зичликдаги оқими таъсирида олинган шиша асосидаги шишакристал материаллар хоссалари тубдан фарқланади (12-, 13-расмлар).

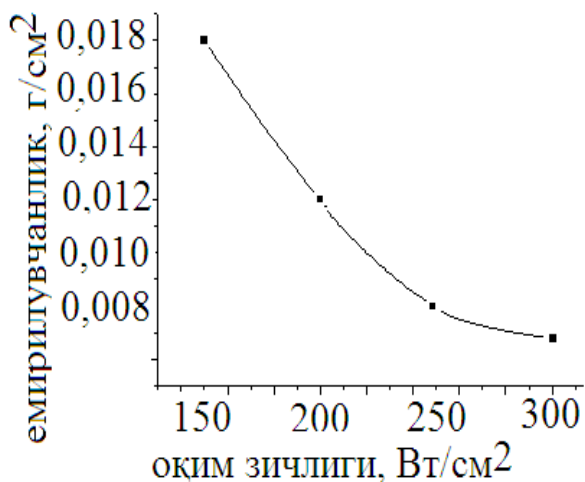


12-расм. Пироксен шишакристал материаллар туюлмавий зичлигининг оқим зичлигига боғлиқлиги ($v_{\text{ов}} \sim 10^3$ град/с)



13-расм. Пироксен шишакристал материаллар туюлмавий зичлигининг эритиш давомийлигига боғлиқлиги 300 Вт/см² ($v_{\text{охл}} \sim 10^3$ град/с)

Баайни, материалнинг туюлмавий зичлиги оқим зичлигининг ва эритиш давомийлигининг ортиши билан ортиб боради Бундай боғланишлар оқим зичлиги 250–300 Вт/см² ва эриш давомийлиги 25–30 минут қийматларида тўйиниш характериға эға. Мужассамланган қуёш нурлари оқими зичлигиға мос ҳолда пироксен материалларнинг емирилувчанлиги ва механик мустаҳкамлиги, юклама остида деформацияланиш ҳам ўзгариб боради (14-расм).



14-расм. Пироксен материаллар емирилувчанлигининг оқим зичлигиға боғлиқлиги ($v_{\text{совит}} \sim 10^3$ град/с).

Бу ҳолат материал структураси, кристал ва аморф фазалар шакли ва нисбий миқдориға боғлиқ. Юқори оқим зичлиги гомоген эритма шаклланишиға олиб келади ва йўналтирилган кристалланишда моно минерал диопсид-геденбергит структура шаклланиб материални физик ва механик хоссалари ортади. Демак гомоген шиша олиш учун синтезни эритма ўта қизиш даражасиға ўтадиган (300–350 Вт/см²) юқори оқим зичлиги шароитида олиб бориш лозим. Паст оқим зичликларида оқимни нишонға йўналтириш тезли-

гини назорат қилиш лозим, негаки оқимни секин йўналтиришда силикат тизим-ларда фазавий ўтишлар секинлашади. Оқим зичлиги ортиши билан шиша-нинг биржинслилиги ва гомогенлиги ортади, зарраларнинг ўлчам бўйича тақсимоти оптималлашади. Мужассамланган қуёш нурларининг материал-ларға таъсири чегаравий характерға эға. Яъни оқимнинг критик зичлиги мав-жудки, бунда ионларнинг диффузиясига асосланган структура шаклланиши ёки бузилиши жараёнлари ниҳоятда тезлашади.

Мужассамланган қуёш нурлари оқими зичлиги ортиб бориши билан ушбу кўрсаткичлар яхшиланиб боради (6-жадвал). Қуёш сандонида шиша олишда аморфлик даражаси юқори бўлиб 22 % гача етади (7-жадвал).

Мужассамланган қуёш нурлари оқими зичлиги ортиши билан материалнинг кристал тузилиши интенсив тарзда бузилади, натижада шишада атомларнинг тартибли жойлашган зоналари миқдори камайиб тартибсиз зоналар миқдори ортиб боради. Шиша фаза «буфер» сифатида кристаллар ўсиши оқибатида шаклланувчи кучланишларнинг сўнишиға ва кристаллар ўсишиға халақит қилади, кристал ва шиша фазаларнинг нисбий миқдорини белгилайди. Кристал фазалар миқдорининг ортиши ва зарралар ўлчамларининг камайиши материал мустаҳкамлигининг ортишиға олиб келади.

Пиширилган шишакристал материаллар хоссалариға киритилган кристалланиш катализатори - хром оксидининг таъсири ўрганилди (8-жадвал).

Келтирилган натижалар кўрсатмоқдаки, хром оксиди Cr₂O₃ миқдорининг ортиши механик мустаҳкамликнинг ортишиға олиб келади. Бу эса хром

ионларининг мужассамланган қуёш нурлари таъсирида Cr^{+3} ҳолатдан Cr^{2+} ҳолатга ўтиши натижасида $\text{Cr}_3\text{O}_4(\text{CrO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3)$ фаза шаклланиши билан боғлиқ. Хром ионлари зернолар чеграсида $\text{Mg,Cr,Fe}(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_4$ шпинел фазанинг шаклланишида иштирок этиб шишанинг кристалланиш қоблиятини оширади.

6-жадвал

Пироксен таркибли пиширилган шишакристал материаллар хоссаларининг мужассамланган қуёш нурлари оқими зичлигига боғланиши

Кўрсаткич	Мужассамланган қуёш нурлари оқими зичлиги, Вт/см^2			
	150	200	250	300
Сув ютувчанлик, %	0,05	0,04	0,03	0,02
Эгилишда мустаҳкамлик чегараси, МПа	125	130	140	145
Емирилувчанлик, г/см^2	0,018	0,012	0,008	0,006

7-жадвал

Турли оқим зичлиги таъсирида Қуёш сандонида ва электр печида турли температураларда олинган шиша асосидаги шишакристал материалда аморфлик даражаси

Синтез шароити							
Қуёш печи,				Электр печи,			
Оқим зичлиги, Вт/см^2	150	200	300	Температура, $^{\circ}\text{C}$	1450	1600	1800
Аморфлик даражаси	8	14	22	Аморфлик даражаси	5	12	18

8-жадвал

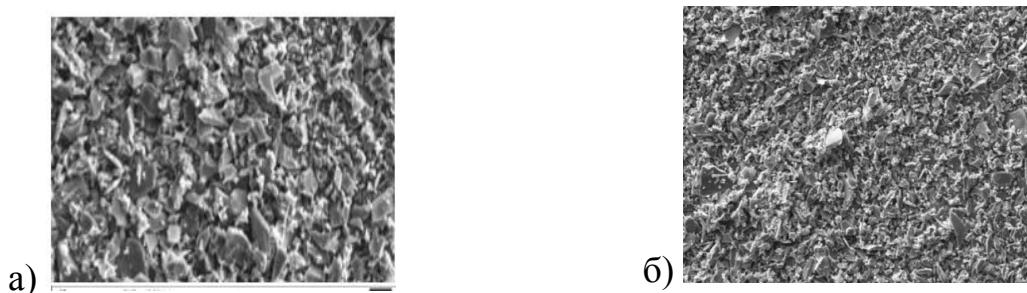
Шишакристал материаллар хоссаларига Cr_2O_3 нинг таъсири

Кўрсаткич	Cr_2O_3 миқдори, мас. %			
	0	2,0	2,5	3,0
Эгилишда мустаҳкамлик, $R_{\text{эгл}}$, Мпа	125	135	150	155
Туюлмавий зичлик, $\rho_{\text{туюл}}$, г/см^3	2,75	2,85	2,85	2,85
Емирилишга чидамлик, г/см^2	0,045	0,043	0,040	0,040
Термик чизикли кенгайиш коэффициенти, $1/^{\circ}\text{C}$	$1,7 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-6}$

Шишакристал материалларнинг хоссалари одатий усуллар воситасида олинган материалларнинг хоссаларидан анча юқори. Шунинг учун таъкидлаш лозимки, қуёш печида синтез қилинган 3% хром оксиди қўшилган пироксен таркибли шишада юқори оқим зичлиги шароитида ($300\text{--}350 \text{ Вт/см}^2$) гомоген микроструктуравий ҳолат шаклланади, аморф ва кристал фазаларнинг оптимал нисбий миқдори (18–22 % аморф ва 82–78 % кристал) ўрнатилади ва бундай шишани емирилишга бардошли деталлар - ип юритувчи буюмлар тайёрлашда қўллаш мумкин.

«Барийтитанати таркибли шиша ва унинг асосида олинган шиша-кристал материаллар тузилмаси ва хоссаларига мужассамланган қуёш нурлари оқими характеристикаларининг таъсирини ўрганиш» деб номланган тўртинчи бобда перовскит структурали барий титанати BaTiO_3 асосидаги шиша ва шишакристал материаллар ўрганилди. Барий титанати таркибли шиша синтез қилиш ва унинг асосидаги материаллар олиш жараёнлари ва уларнинг хоссаларига оқим зичлиги, совитиш тезлиги, нурланиш спектрининг таъсири ўрганилди.

Таҳлиллар кўрсатадики, эритилган барий титанати асосидаги шиша бирига нисбатан хаотик тартибда жойлашган алоҳида микрокристаллар мажмуасидан ташкил топган (15-расм).



15-расм. Мужассамланган қуёш нурлари оқими (300 Вт/см^2) таъсирида эритилган ва турли усулларда совитилган барий титанати асосидаги шашанинг СЭМ суратлари: а - сувда совитилган, б –хавода совитилган

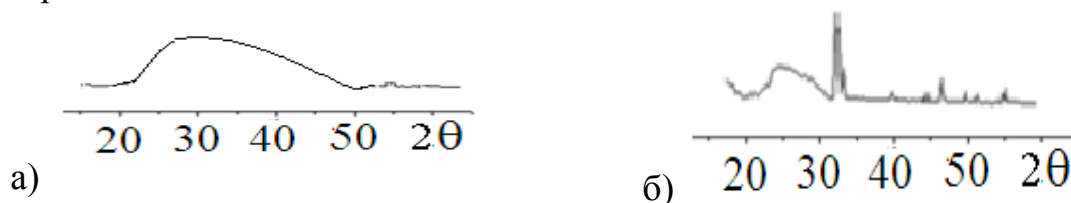
Нурланиш оқими таъсири эффектини баҳолаш учун назорат намуналар сифатида стехиометрик таркиб асосида олинган аралашмадан электр печида 1300°C да пиширилган намуналар ўрганилди. $\text{TiO}_2\text{--BaCO}_3$ аралашма фазавий диаграммасига асосан таркибий нисбат $\text{BaCO}_3:\text{TiO}_2=1:1$ бўлганда перовскит структурали барий титанати BaTiO_3 синтез қилиш мумкин.

Стехиометрик аралашма (титан оксиди TiO_2 , барий карбонати BaCO_3 асосида ярим қуруқ усулда преслаш орқали (500 кН) боғловчи материал (ПВА елим) воситасида таблетка намуналар тайёрланди ($3 \times 2 \text{ мм}$). Намуналар қуёш қурилмаси фокал зонасида ўрнатилди ва мужассамланган қуёш нурлари оқими таъсирида эритилди. Эритма сувда совитиш, тоблаш ва ҳавода қолдириш орқали совитилди. Сувда тоблаш ($v_{\text{сов.}} \sim 10^3 \text{ град/с}$) билан олинган материал аморф ҳолат намоён этди. Эритмани ҳавода секин ($v_{\text{сов.}} \sim 10^2 \text{ град/с}$) совитишда эса кристалланиш жараёни ва зернолар ўлчам-ларининг ортиши кузатилади ($10\text{--}50 \text{ мкм}$).

16-расмда мужассамланган қуёш нурлари оқими (300 Вт/см^2) таъсирида эритилган ва сувда (а), ҳавода (б) совитилган барий титанати асосидаги шашанинг рентгенограммалари келтирилган. Тобланган материал (16-расм (а)) рентгенограммасида фон сочилишдан бўлак пиклар мавжуд эмас ва бу ҳолат модданинг аморф тузилиши билан боғлиқ.

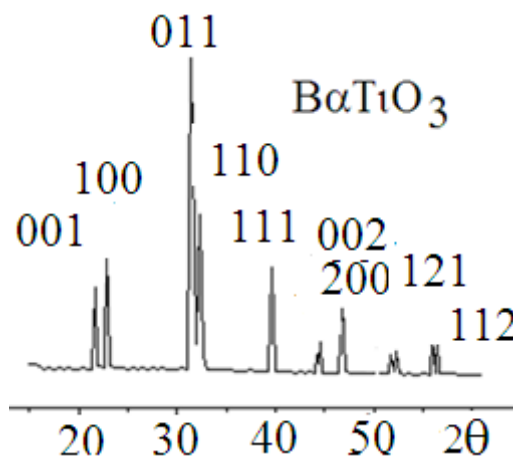
Эритмани ҳавода совитиш билан олинган материал кристалланиб қолишга улгуради (16-расм (б)). Рентгенограма рентген нурларининг барий титанати BaTiO_3 нинг панжара доимийси $a = 3,99 \text{ \AA}$ бўлган куб панжарасида шаклланишини кўрсатади. Сувда тобланган шиша агат ўғирчада майдалан-

ди, ярим куруқ преслаш усулида 8x2 мм ўлчамли таблеткалар тайёрланди. Олинган таблеткалар электр печида 1300⁰С температурада 2 соат давомида пиширилди ва 100 °С/мин тезликда совитилди.



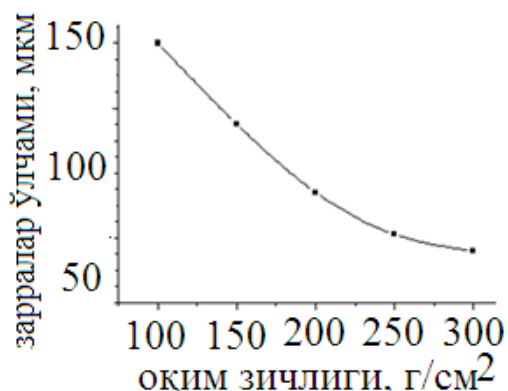
16-расм. Мужассамланган қуёш нурлари оқими (300 Вт/см²) таъсирида эритилган ва турли усулларда совитилган барий титанати асосидаги шашанинг рентгенограммалари: а - сувда совитилган, б –хавода совитилган

Олинган материалнинг рентгенограммаси 17-расмда келтирилган. Бундай картина рентген нурларининг барий титанати тетрагонал панжарасида дифракцияси билан боғлиқ бўлиб панжара доимийлари $a=3,99 \text{ \AA}$, $c=4,02 \text{ \AA}$ ни ташкил этади. Бу натижалар тетрагоналлик даражаси $\delta=c/a - 1$ қиймати 0,010 га тенг ва тетрагонал бузилиш панжаранинг зернолар чегарасида деформацияси билан боғлиқ.



17-расм. С-тип ВаТiО₃ намунанинг рентгенограммаси

18-расмда барий титанати ВаТiО₃ таркибли шишакристал материал зарраларининг ўртача ўлчамининг мужассамланган қуёш нурлари оқими зичлигининг таъсири остида ўзгариши келтирилган. Оқим зичлиги ортиши билан материал зарралари ўлчами 250 мкмдан 150 мкмгача камаяди.

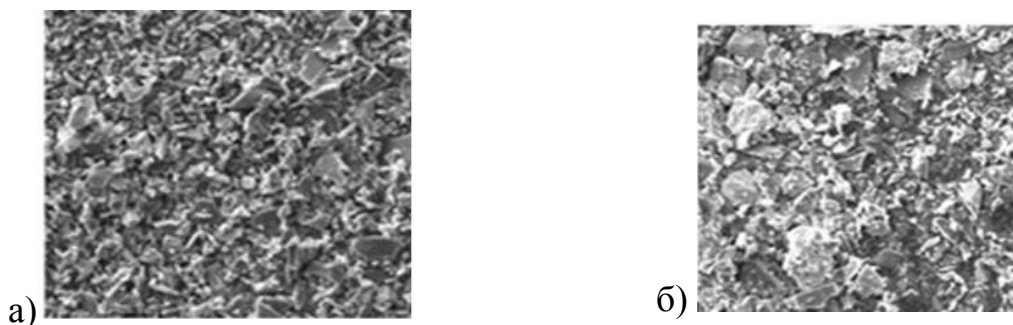


18-расм. ВаТiО₃ таркибли шишакристал материал зарралари ўлчамининг мужассамланган қуёш нурлари оқими зичлигига боғлиқлиги

Нурланиш оқими таъсири эффектини баҳолаш учун назорат намуналар сифатида стехиометрик таркиб асосида олинган аралашмадан электр печида 1300⁰С температурада 2 соат давомида пиширилди ва 100⁰С/мин тезликда совитилди. Бундай намуна рентгенограммаси асосида тетрагоналлик даражаси $\delta=c/a-1=0,007$ ни ташкил этди. Материал кристал панжараси ҳам деформацияланди ва унинг даражаси зернолар ўлчамлари билан боғлиқ. Тетрагоналлик даража-

сининг ортиши зарралар ўлчамларининг кичиклиги ҳамда юқори оқим зичлиги шароитида титан ионларини Ti^{4+} ($r=0,068$ нм) ҳолатдан Ti^{3+} ($r=0,057$ нм) ҳолатга ўтиши билан боғлиқ. Бу эса панжаранинг деформациясига олиб келади. Рентгенструктура таҳлили кўрсатдики, кристаллитлар ўлчамлари эритмани совитиш тезлиги билан белгиланади. Эритмани ҳавода совитишда аморф ҳолатни структуравий тартибланиши асосида кристалланиши кузатилади, деформация сўнади. Кристаллитлар орасидаги аморф қатлам кристаллитларнинг эластик жойлашувига олиб келади ва сирт таранглик кучлари таъсирида уларни боғлаб туради.

Таҳлиллар кўрсатадики, барий титанати поликристали керамикага монанад бир-бирига нисбатан хаотик тартибда жойлашган алоҳида микрокристаллар ва улар орасидаги шиша қатламдан ташкил топган (19-расм).



19-расм. Турли усулларда: а - шишадан пишириш орқали (С-тип); б - қаттиқ ҳолат реакциялари воситасида (D-тип) олинган барий титанати асосидаги шишакристал материаллар микроскопик суратлари

Шиша фазанинг шишакристал материалдаги миқдори эритмани совитиш тезлигига ва пишириш температурасига боғлиқ бўлиб 22% ни ташкил этади. Анча юқори температураларда шиша фаза миқдори 1–2 % гача камаяди.

Шиша асосида пиширилган материал структурасида 40 нм дан 240 мкм гача ўлчамдаги турли шаклдаги кўп қиррали кристаллитлар зич жойлашиши кузатилади. Қаттиқ ҳолатдан синтез жараёнида эса кўп қиррали кристаллитлар билан бир қаторда йирик 100 дан 1250 мкм гача ўлчамли зернолар зич жойлашиши кузатилади.

Эритмани совитиш тезлиги камайиши билан кристалланиш даражаси ортади, бу эса кристаллитлар оралиғидаги шиша фаза билан ўзаро когерентлиги ва эритма гомоген тизими билан боғлиқ. Чегараларнинг бундай сифати чегарадош кристаллитларнинг ўсишига олиб келади. Бунда кристаллитлар ўртача ўлчамларининг эритмани совитиш тезлигига боғлиқ бўлиши кузатилди. Яъни «сувда тоблаш - ҳавода совитиш - пишириш» жараёнида зарралар ўртача ўлчамлари 30 мкм дан 80 мкм гача ортади.

Оқим зичлигининг ортиши билан рентгенограммада I_{101}/I_{002} рефлекс кенглиги ва унинг интенсивлиги ортади. Бу эса кристал панжара тетрагоналлик даражасининг ортишидан далолат беради (9-жадвал). Кубик панжаранинг тетрагонал панжарага ўтиши титан ионларининг кислород йўқотилиши оқибатида Ti^{4+} ($r=0,068$ нм) ҳолатдан Ti^{3+} ($r=0,057$ нм) ҳолатга ўтиши билан боғлиқ: $BaTiO_3=Ba^{2+}Ti_{1-2x}^{4+}Ti_{2x}^{3+}O_{3-x}$.

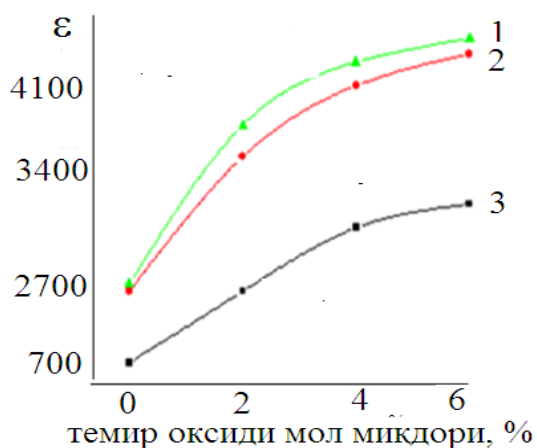
Кислород вакансиялари барий титанати тақиқланган зонасида энергетик сатҳларни шакллантиради ва улар мужассамланган қуёш нурлари энергиясини ютишда қатнашади. 200 ва 300 Вт/см² оқим зичлигида синтез қилинган шишани 1300⁰Сда пишириб олинган барий титанати рентгенограммасида 2θ = 45° даги пик иккига ажралиши кузатилади (9-жадвал).

9-жадвал

Қуёш сандонида синтез қилиш шароитларининг барий титанати намуналари структуравий кўрсаткичларига таъсири (D_{HKL} – HKL пик кенглиги)

Оқим зичлиги, Вт/см ²	I ₁₀₁ /I ₀₀₂	Пик кенглиги, нм	Зарралар ўлчами нм,
100	0/100	14,2	130
200	100/32	22.9	98
300	100/33	37.5	55

Кристаллитлар ўлчамлари 14.0–37.5 нм ни ташкил этади. Ti⁴⁺(r=0,068нм) ҳолатдан Ti³⁺(r=0,057нм) ҳолатга ўтиш ва зарралар кичрайиши сегнетоэлектрик ўтиш температурасини камайишига олиб келади. Fe₂O₃ киритилган барий титанатини диэлектрик киритувчанлиги қуёш нурланиши оқим зичлиги ва Fe₂O₃ миқдорини ортиши билан ортиб боради (20-расм). Мужассамланган қуёш нурланиши таъсирида темир ионлари Fe³⁺(0,064нм) ҳолатдан Fe²⁺(0,078нм) ҳолатга ўтади ва улар Ba²⁺(0,135нм) ионлари ўрнини эгаллаб, (Ba²⁺_{1-x}Fe²⁺_x)Ti⁴⁺_{1-2x}(Fe³⁺Ti³⁺)_{2x}O_{3-x} фаза шаклланиб, панжара деформацияланади. Қуёш печида синтез қилинган тоза барий титанати учун сегнетоэлектрик ўтиш температураси 125⁰С бўлиб, қаттиқ ҳолат синтезида олинган барий титанатига нисбатан 10⁰С га паст. Барий ионларини темир ионлари билан алмаштиришда Кюри температураси 15⁰С пастга силжийди (21-расм).



20-расм. Турли усулларда: қуёш сандонида турли усуллар: 1 – 300 Вт/см²; 2 -200Вт/см² оқим зичлиги таъсирида эритиб олинган; 3 – электр печиди қаттиқ ҳолатдан синтез қилинган BaTi_{1-x}Fe_xO_{3-x} диэлектрик киритувчанлигининг темир оксиди мол миқдорига боғлиқлиги

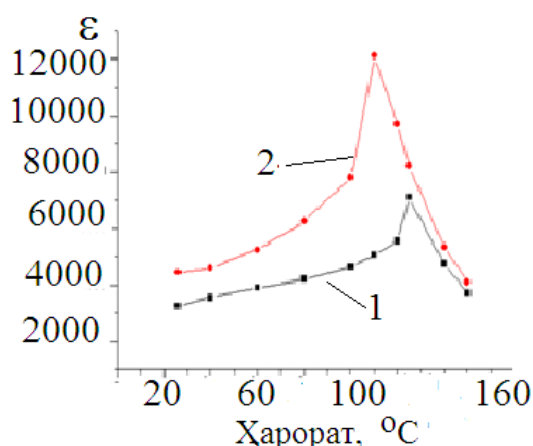


Рис.21. Турли миқдорда темир оксиди киритилган барий титанати BaTi_{1-x}Fe_xO_{3-x} диэлектрик киритувчанлигининг температуравий боғланиши: 1 – x=0; 2 – x=0,3

Олинган натижалар асосида фараз қилиш мумкинки, мужассамланган қуёш нурлари таъсирида қиздиришда ёруғлик энергиясининг зарралар ораси-

даги нуқсонларда интенсив ютилиши оқибатида оксидматериаллар аралашмасида кимёвий реакциялар ўрин тутлади: $TiO_2 + BaCO_3 = TiBaO_3 + CO_2$. Бундай жараёнлар ўта катта тезликка эга ва термодинамик шароитлар қаттиқ ҳолат мувозанатидан анча узоқ. Макроскопик ва микроскопик характердаги юқори нуқсонлик даражаси материалнинг бузилишига олиб келади. Оқим зичлигининг ортиши билан нуқсон шаклланиши молекуляр даражага ўтади – кимёвий боғлар узилади, олис тартибланиш йўқолади ва материал эрийди. Шишакристал материални шишадан пишириш керамик пиширишдан фарқли ўлароқ кристалланиш жараёни билан кечади. Бунда пишириш кетиши ионларнинг зернолар орасидаги диффузияси, нуқтавий ва чизиқли нуқсонларнинг зернолар сиртига йўналтирилган ҳаракати билан белгиланади. Бу эса ўз навбатида кристалларнинг контакт соҳаларда қўшма ўсишига олиб келади. Зернолар орасидаги шиша фаза сирт таранглик кучлари таъсирида зернолар ўлчамлари ортишини чеклайди. Мужассамланган қуёш нурлари оқими таъсирида олинган шиша асосида шишакристал материалнинг бундай микроструктураси материалга юқори диэлектрик киритувчанлик касб этади. Бундай материаллар конденсаторларда, электро-люминесцент ёруғлик манбалари ва бошқа қурилмаларда қўлланиши мумкин.

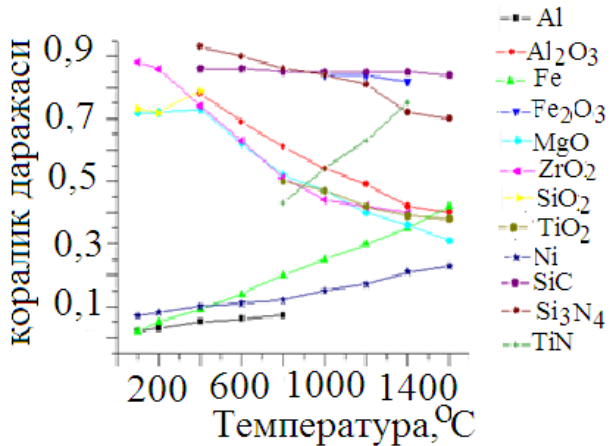
Шундай қилиб, мужассамланган қуёш нурлари оқим таъсирида олинган шиша асосидаги барий титанати шишакристалли қаттиқ ҳолатдан олинган барий титанатига нисбатан бўшроқ структура ва юқори (75%) тетрагоналлик даражасига эга бўлиб, юқори диэлектрик киритувчанликка эга.

«Нурланиш спектрининг синтез қилинаётган материаллар хоссаларига таъсири модели» деб номланган бешинчи бобда мужассамланган қуёш нурлари оқими материаллар билан таъсирланиши жиҳатлари таҳлил қилинган. Таъсирланиш механизмлари ва мужассамланган қуёш нурларининг материаллар билан таъсирланиши модели яратилган. Қуёш печида эритилган шиша асосида шишакристал материал олиш технологиясининг техник-иқтисодий асосномаси ишлаб чиқилган.

Мужассамланган ёруғлик нурланиши оқими таъсирида қиздиришда ўзига хос технологик шароитлар шаклланади ва берилган хоссаларга эга бўлган материал синтез қилишда қўлланиши мумкин. Мужассамланган қуёш нурлари спектри кўзгули концентраторлар қўлланилганда яқин инфрақизил ($\lambda=2-3$ мкм, квант энергияси 0,4-0,6 эВ) дан яқин ультрабинафша ($\lambda=0,3-0,4$ мкм, квант энергияси 3-4 эВ) соҳани қамраб олади. Агар оксид материалнинг тақиқланган зона кенлиги 4 эВ дан катта бўлса, қуёш нурланиши оқими материал ҳажмига кириб боради ва ёруғлик ютилиши нуқсонларнинг тақиқланган зона ичидаги сатҳларида кузатилади. Материалнинг тақиқланган зонаси торайиши билан қуёш энергиясининг катта қисми материалнинг сиртига яқин юқа қатламда ютилади, металларда эса қуёш энергияси фақат юқа сиртдагина ютилади ва катта температуравий градиент ҳосил бўлади. Бунда ҳаво-оксид чегарасида ҳам ёруғлик қайтиши кузатилади. Эриш температурасидан паст температураларда ёруғлик қайтиши муҳим рол ўйнамайди, негаки қуёш печи фокусигаги материал қуқун ҳолида бўлиб ёруғ-

ликнинг зернолар сиртидан кўп марта қайтиши амалдаги нол қийматли қайтишга олиб келади. Эришдан кейин суяқ фаза чеграси шаклланиши билан қайтариш жараёни материаллар синтезида муҳим рол ўйнайди. Суяқ фаза зернолар орасида модда алмашинишига ва бу билан реакциянинг тўлиқ амалга ошишига олиб келади.

22-расмда металл ва оксид материалларнинг интеграл қоралик даражаси турли температураларда келтирилган. Расмдан кўриниб турибдики, металлларнинг интеграл қоралик даражаси паст қийматга эга (0,2) ва температура бўйича ортиб боради, оксидлар қоралик даражаси 0,7 дан юқори ва температура бўйича пасайиб боради. Қуёш нурлари оқимида эриш жараёнида материалнинг қизиши материал иссиқлик нурланиши оқими тушаётган қуёш нурлари оқими



22-расм. Турли температураларда металл ва оксид материалларнинг интеграл қоралик даражаси

билан тенглашгунга қадар давом этади. Қиздирилган жисмлар нурланиш қобилияти худди материалнинг юқори температурадаги интеграл қоралик даражаси каби тажрибаларни режалаштиришда муҳим омил ҳисобланади. Аниқлаш қондасига монанд интеграл қоралик даражаси $\epsilon = \sigma / \sigma_0$ (σ – нурланиш коэффициент, Вт/м²К⁴), нурланиш зичлигининг (Вт/м²) температурага (К⁴) нисбати бўлиб σ ва ϵ катталиклари қийматлари температура, моддалар тузилиши, ҳолати, структураси, ишлов бериш тозалиги, примеслар мавжудлиги каби факторларга боғлиқ ҳолда тажриба орқали аниқланиши мумкин. Магний ва кремний оксидлари учун қоралик даражаси ортиб бориши кузатиладиган соҳалар мавжуд. Примеслар қоралик даражасини ҳамда материалларда фаза ўтишлари йўналишини етарли даражада ўзгартириб юборади. Шунингдек, юқори температураларда металллар ва оксидларнинг қоралик даражаси яқинлашади! Ёруғлик ютилиши ва нурланиши спектрал жиҳатлари қаттиқ жисм зоналар назарияси билан тушунтирилади. Идеал кристалл материалларда электронлар ҳолат зичлиги энергияга боғлиқ ва мумкин бўлган ва тақиқланган энергетик зоналар мавжуд. Металларда электронлар зонанинг бир қисмини тўлдиради. Электронлар сатҳнинг юқори қатламида жойлашади ва ўтказувчанлик зонасига ўтган ҳолдагина ўтказувчанликда иштирок этиши мумкин. Ферми сатҳи зоналар орасидаги ўрта сатҳда жойлашади. Реал материалларда майда ва чуқур примеслар энергетик сатҳлари, структура нуқсонлари - ваканция, диваканция ва тугунлар орасидаги атомлар ва бошқа структура нуқсонлари, сирт ҳолатлари, зернолар оралиғи мавжуд. Булар барчаси энергетик ҳолатларни шакллантиради ва энергия зичлиги тақсимотида ҳисса қўшади. Майда ва чуқур примесларнинг эрувчанлиги (10^{20} ва 10^{16} см⁻³) чегараланган. Хусусий нуқсонлар концентрацияси эриш

температурасида 10^{20} - 10^{21} см⁻³ гача етади. Бундай нуқсонлар тақикланган зонада локал сатҳларни шакллантиради ва материал зона структураси эриш температурасида сифат жиҳатдан ўзгаради. Зона чегараларида ҳолатлар зичлиги 2300К да 300К дагига нисбатан 30 марта катта (10-жадвал).

10-жадвал

Диэлектрикда зона чегараларида ҳолатлар зичлиги

T, K	200	300	773	1073	1173	1273	1573	1673	1773	1873	2273	2573
E, Вт/см ²	0.01	0.05	2.0	7.6	11	15	34.7	44.4	56.0	69.78	150	250
N*10 ⁻²⁰ , см ⁻³	0,13	0,24	1	1,7	1,9	2,2	3,0	3,28	3,58	3,89	5,2	7,2

Саёз примеслар максимал концентрацияси 10^{20} см⁻³, чуқур примеслар эса 10^{16} см⁻³ бўлганда тақикаланган зонада ҳолатлар зичлиги тақсимоти ўзига хос тарзда ўзгаради. Турли дисперсликка эга бўлган хом ашёни электр ва қуёш печларида эритиш жараёнларининг турли характерга эга бўлиши шуни кўрсатадики, кўринувчан спектрдаги ёруғлик асосан зернолар чегараларида ва юзага яқин сиртда тузилмавий нуқсонларда ютилади. Инфрақизил қиздиришдан фарқли ўлароқ қуёш печида синтез қилишда материалларнинг қатлам-қатлам бўлиб эриши кузатилади, бу эса ёруғликнинг λ қалинликдаги қатламда сиртга яқин соҳаларда тузилмавий нуқсонларда ютилиши билан боғлиқ. Кичик ўлчамли зернолардан тузилган материаллар тезроқ қизийди ва паст оқим зичлигида эрий бошлайди. Мужассамланган қуёш нурланиши оқими билан қиздириш натижасида қаттиқ ҳолат реакциялари амалга ошади.

Эриш температураси $T_{\text{эриш}}$ га эришганда эса синтез қилинган материал эрийди. Эриш жараёнини қуйидаги энергетик мувозанат тенгламаси билан ифодлаш мумкин:

$$Q = A + K, \text{ бунда } A = Q_{\text{нурл.}} + Q_{\text{эриш}} = \varepsilon\sigma T^4 + \lambda T, K = Q_{\text{конвек.}}$$

Нурланиш энергияси ютилиш A ва конвектив йўқотишлар K каби жараёнларга сарфланади (23-расм). Материалларнинг нурланиш энериясини ютиши материаллар температурасининг ортиши билан боғлиқ бўлиб материалларнинг эришига олиб келади. Ҳаво орқали иссиқлик йўқотилишига олиб келувчи конвектив йўқотишлар роли нисбатан юқори эмас. Таҳлиллар кўрсатадики, қаттиқ ҳолат реакциялари эриш температураси $T_{\text{эриш}}$ дан кичик температуралар $T_s = (0,5-0,7)T_{\text{эриш}}$ оралиғида олиб борилади ва уларнинг асосий жиҳати атомларнинг қаттиқ ҳолатдаги реакцияси маҳсулоти қатлами орқали диффузиясига асосланганидир. Қаттиқ жисмларда диффузия коэффициент катта эмас (10^{-6} – 10^{-12} см²/сек). Натижада реакция маҳсулоти ёт моддалар, реакцияга киришмаган компоненталар мажмуасига айланиб қолади, маҳсулот бир жинсли бўлмайди. Эритмадан синтез қилишда диффузия тезлиги анча юқори бўлади, бундан ташқари, суюқлик интенсив қориштириб турилиши мумкин ва реакция тезлиги янада ортади.

Гомоген кимёвий мутаносиблик бир неча секундлар ичида ўрнатилади. Бундан ташқари, реакция суюқ маҳсулотлари кейинчалик кристалланиш

жараёнига йўналтирилади ва материалнинг кимёвий тозалиги ортади ва структураси такомиллашади.

Нурланиш характеристикаси			
Q – интенсивлик, Вт/см²	Спектр тўлқин узунлиги диапазони, мкм	Квант энергияси диапазони, эВ	
Хом ашё характеристикалари			
А- кўриш соҳасидаги қоралик даражаси,	E_g – тақиқланган зона кенглиги,	Қайтариш коэффициенти	Зарралар ўлчамлари
Ютиш	Ютиш	Сарфланиш	
hν < E_g кучсиз, хажмда нуқтавий нуқсонларда	hν > E_g кучсиз, сиртда 1-5 мкм қалинликда	Радиацион нурланиш, қоралик даражаси, конвектив иссиқлик алмашилиши	

23-расм. Мужассамланган қуёш нурлари оқимининг материаллар билан таъсири моделини тузишда эътиборга олинган омиллар

Эриган ҳолатнинг ягона тузилмавий модели ҳозирча шакллантирилмаган. Ўта эриган ҳолатда ҳам анчагина миқдорда кластерлар мавжуд бўлади. Таъкидлаш мумкинки, суюқликнинг кластер тузилмаси кристалланиш натижасида олинган материалга узатилади. Бундай материал қаттиқ ҳолат реакциялари орқали олинган материалга нисбатан юқори хоссаларга эга бўлади. Аниқландики, силикат эритмалар кристаллардаги каби атомлар тартибли жойлашган кластерлар ва тартибсиз зоналардан иборат. Зернолардан ташкил топган тизим хоссалари суюқ ҳолатдан мерос қилиб олинади ва шишакристал материал хоссалари қаттиқ ҳолатдан синтез қилинган керамика хоссаларига нисбатан юқори бўлади. Худди шунинг учун зернолар ўлчамларини кичиклаштириш қаттиқ жисмлар хоссаларини ўзгартириш ва бошқаришда самарадор усул ҳисобланади.

Қуёш технологияларининг юқорида келтирилган жиҳатлари Катта қуёш сандонида эритилган шишакристал материаллар асосида ишлаб чиқариш технологияси самарадорлигининг ошишига олиб келади. Ҳисоблар кўрсатадики, электр энергиясига асосланган одатий технологияларда солиштирма электр энергияси сарфи 1,6 кВт/кг ни ташкил этади. 100 кг материал олиш учун эса 160 кВт электр энергияси талаб қилинади. Қуёш сандонида синтез қилишда эса солиштирма энергия сарфи 12 кВт ни ташкил этади. Бир кун

мобайнида Катта қуёш сандонида 50 кг материал эритиш мумкинлигини назарда тутсак, энергия сарфи 50 кВтни ташкил этади. Кўриниб турибдики, одатий технологиялар ва Қуёш технологияларида энергия сарфи фарқи 3 баравардан ортиқ. Умумий сарфхаражатлар (хом ашё таннархи, умумий керамик технологик жиҳатлар)ни ҳисобга олган ҳолда Қуёш сандонида эритишда энергия сарфининг камлиги қуёш технологияси асосидаги ишлаб чиқаришнинг иқтисодий самарадорлигининг ~11,2% га ошишига олиб келади. Бундан ташқари, қуёш технологиялари анъанавий технологиялардан фарқли ўлароқ юқори сифатли турғун хоссаларга эга бўлган материаллар олиш имконини беради.

ХУЛОСА

Базальт жинслари ва барий титанати мисолида мужассамланган ёруғлик нурланишининг материаллар билан таъсирланиши жараёнларини ўрганиш бўйича олиб борилган тадқиқот асосида қуйидаги хулосаларга келинган:

1. Катта қуёш сандонида берилган ҳоссалар комплексига эга бўлган материалларни синтез қилиш учун мужассамланган қуёш нурлари оқими зичлиги ва энергетик тақсимоли характерини ҳам ашёнинг ютиш коэффициенти, қоралик даражаси, эриш температураси ва иссиқлик ўтказувчанлиги каби кўрсаткичларга мос ҳолда оптималлаш лозимлиги кўрсатилган;

2. Катта қуёш сандонида эриган ҳолатни ўта қиздирилишига олиб келувчи юқори даражада мужассамланган ($300-350 \text{ Вт/см}^2$) оқим зичлиги шароитида эритиш ва эритмани сувда совитиш натижасида $5-70 \text{ мкм}$ ўлчамли зарралардан ташкил топган аморф ҳолатни олиш мумкинлиги аниқланган;

3. Катта қуёш сандонида базальт жинсларни 150 Вт/см^2 оқим зичлигида мужассамланган қуёш нурлари нурланиш оқими таъсирида қиздиришда диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ва авгит $(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe}^{2+},\text{Al,Fe}^{3+},\text{Ti})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ фазалар аралашмаси, оқим зичлиги 300 Вт/см^2 гача ортганда эса $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ўтиши натижасида фаялит Fe_2SiO_4 ва диопсид-геденбергит $\text{Ca}(\text{MgFe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$ фазалар шаклланиши аниқланган. Оптимал миқдордаги аморф ва кристал фазалардан иборат микрокристаллит тузилма сабабли материалнинг емирилишга чидамлилиги қаттиқ ҳолат синтезга нисбатан 12%га ортиши аниқланган;

4. Катта қуёш сандонида хром оксиди қўшилган базальт жинсларига мужассамланган ($300-350 \text{ Вт/см}^2$) қуёш нурлари оқими таъсирида хром ионлари Cr^{3+} ҳолатдан Cr^{2+} ҳолатга ўтиб $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{MgFe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$ метастабил фазалар шаклланиши ва олинган шиша-кристал материални емирилишга чидамлилиги қўшимчасиз материалга нисбатан 12%га ортиши кузатилган;

5. Илк бор Катта қуёш сандонида эриган ҳолатдан синтез қилишда нурланиш оқими зичлигининг паст қийматларида кубик сингонияли барий титанати шаклланиши, оқим зичлиги 300 Вт/см^2 гача ортганда эса титан ионлари Ti^{4+} ҳолатдан Ti^{3+} ҳолатга ўтиши кристал панжаранинг тертагонал бузилишга олиб келиши аниқланган; Ba^{2+} ионларининг Fe^{2+} ионлари билан алмашилиши оқибатида $(\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}^{2+}_x)(\text{Fe}^{3+}_x\text{Ti}^{3+}_x)\text{Ti}^{4+}_x\text{O}_{3-x}$ фаза шаклланиб

материалнинг диэлектрик киритувчанлиги қаттиқ ҳолатдан синтез қилинган материалга нисбатан 2-3 марта ортиб кетиши аниқланган;

6. Илк бор Катта қуёш сандонида мужассамланган қуёш нурланишининг қаттиқ ва суюқ ҳолатидаги материаллар билан таъсирланиши модели таклиф этилган ва юқори хароратларда материаллар деструкциясининг тезланиши ҳолатлар зичлигининг энергетик сатҳлар чегараларида кескин ортиб кетувчи зонавий тузилмаси билан характерланиши аниқланган;

7. Илк бор емирилишга ва иссиққа чидамли материаллар ва улар асосида буюмлар ишлаб чиқилган. Керамик кернлар ғовакли ғиштлар ишлаб чиқариш линияларида, керамик таёқчалар эса тиббиёт шиша буюмлари ишлаб чиқариш линияларида қўлланилган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.30.05.2018.FM/Т.34.01
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ
ПРИ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

ИНСТИТУТ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

**ПАЙЗУЛЛАХАНОВ МУХАММАДЕ-СУЛТАНХАН
САИДИВАЛИХАНОВИЧ**

**СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАРАНЕЕ ЗАДАНЫМИ
МЕХАНИЧЕСКИМИ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СОЛНЕЧНОЙ
ЭНЕРГИИ**

05.05.06 – Энергоустановки на основе возобновляемых видов энергии

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА НАУК (DSc)
ПО ТЕХНИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент – 2019

Тема диссертации доктора наук (DSc) по техническим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за № B2017.1.DSc/T45.

Диссертация выполнена в Институте материаловедения.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (www.fti.uz) и на Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziyounet.uz).

Научный консультант:

Атабаев Ильхам Гафурович

доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Рахимов Рустам Хакимович

доктор технических наук, заведующий лабораторией института Материаловедения АН РУз.

Клычев Шавкат Исакович

доктор технических наук, с.н.с., директор научно-технического центра с конструкторским бюро и опытным производством Академии наук РУз

Юлдашев Исроил Абриевич

доктор технических наук, заведующий кафедрой «Альтернативные источники энергии» ТашГТУ имени Ислама Каримова

Ведущая организация:

Ферганский Политехнический Институт

Защита состоится «___» _____ 2019 г. в ___ часов на заседании Научного совета DSc.30.05.2018.FM/T.34.01 при Физико-техническом институте. Адрес: 100084, г.Ташкент, ул. Чингиза Айтматова, дом 2Б. Административное здание Физико-технического института, зал конференции. Тел./Факс: (+99871) 235-42-91, e-mail: ftikans@uzsci.net.

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре Физико-технического института (зарегистрирован за № ____). Адрес: 100084, г.Ташкент, ул. Чингиза Айтматова, дом 2Б Физико-технический институт. Тел./Факс: (+99871) 235-42-91.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2019 года

(протокол рассылки № ____ от «___» _____ 2019 года).

Н.Р.Авезова

Председатель Научного совета по присуждению ученых степеней, д.т.н., с.н.с.

А.Г. Комилов

Ученый секретарь Научного совета по присуждению ученых степеней, к.т.н.

А.А.Каримов

Председатель научного семинара при Научном совете по присуждению ученых степеней, д.ф.-м.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской DSc диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. Перспективы развития энергетики и повышения эффективности материаловедения связаны с расширением использования возобновляемых источников энергии, в частности энергии Солнца. В настоящее время во всем мире уделяется особое внимание проблемам получения материалов с высокими механическими и диэлектрическими свойствами методом направленной кристаллизации расплава, полученного с использованием гелиоустановок. В области создания материалов на базе солнечных технологий отмечено, что таковые, в отличие от традиционных источников энергии, позволяют в сотни раз повысить скорость нагрева, получать и фиксировать расплавы с определенным составом кластерного строения и, тем самым, получать материалы с заданными механическими и диэлектрическими свойствами. В этом аспекте проведение системных исследований процессов взаимодействия концентрированного солнечного излучения с материалами и выявление закономерностей физико-химических процессов о синтезе из расплава; исследование влияния плотности потока и спектра концентрированного светового излучения, а также степени перегрева расплава на свойства получаемых стеклокристаллических материалов; выявление их преимуществ по сравнению с традиционными технологиями; разработка новых эффективных методов синтеза стеклокристаллических материалов с высокими значениями износостойкости и диэлектрической проницаемости под воздействием концентрированного солнечного излучения и исследование процессов взаимодействия концентрированного солнечного излучения с материалами считается одной из основных и актуальных задач создания нового вида материалов.

В годы независимости в нашей республике особое внимание уделено фундаментальным и прикладным исследованиям в области синтеза материалов с заданными свойствами под воздействием концентрированного солнечного излучения высокой плотности с использованием зеркально-концентрирующих систем, в частности, Большой Солнечной Печи. В области разработки и создания технологических регламентов получения материалов с высокими значениями износостойкости диэлектрической проницаемости и изготовления на их основе изделий и внедрение их в текстильную и электронную отрасли достигнуты существенные результаты. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017-2021 годы отмечены задачи «...сокращения энергоемкости и ресурсоемкости экономики, широкое внедрение в производство энергосберегающих технологий, расширение использования возобновляемых источников энергии ...»¹. Реализация этих положений, в том числе, по повышению эффективности использования установок на основе возобновляемых источников энергии, в частности, Большой Солнечной Печи, обеспечивающее широкое их применение, за счет разработки новых технологий, на основе фундаментальных и

¹ Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

прикладных исследований и развития научного направления – гелио-материаловедение, обуславливает востребованность темы настоящей диссертационной работы.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля, 2017 года: «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», в Постановлениях Президента Республики Узбекистан № ПП-4512 от 1 марта, 2013 года: «О мерах по дальнейшему развитию альтернативных источников энергии», № ПП-2789 от 17 февраля, 2017 года: «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности академии наук, организации, управления и финансирования научно-исследовательской деятельности», № ПП-4358 от 17 июня, 2019 года: «О мерах по коренному совершенствованию системы подготовки востребованных квалифицированных кадров и развитию научного потенциала в Национальном университете Узбекистана имени Мирзо Улугбека в 2019-2023 годах», № ПП-4387 от 9 июля, 2019 года: «О мерах государственной поддержки дальнейшего развития математического образования и науки, а также коренного совершенствования деятельности Института математики имени В.И. Романовского Академии наук Республики Узбекистан», В Законе Республики Узбекистан ЗРУ-539 от 21 мая, 2019 года: «Об использовании возобновляемых источников энергии», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследований с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики. Данные исследования выполнены в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики Узбекистан – IV «Развитие методов использования возобновляемых источников энергии, создание технологий и устройств на основе нанотехнологий, фотоники и других передовых технологий».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации².

Исследования процессов синтеза материалов с заданными свойствами с использованием зеркально-концентрирующих систем проведены в ведущих мировых центрах, институтах и университетах. Впервые солнечные концентраторы использовались для синтеза керамики, упрочнения и очистки металлов (Феликс Тробм, Франция). В 1949 году Феликс Тробм смог расплавить латунь в фокальной области солнечной печи 50kW (Мон-Луи, Франция). Позже такие исследования проводились в Национальной лаборатории возобновляемых источников энергии (NREL, США), в Научном центре, где расположена аналогичная Большая Солнечная Печь (SNRC, Франция), Немецком аэро-космическом центре (DLR, Германия), Институте Вейсмана (Израиль), Platform de Almeria (Испания), в институте высоких температур РАН. При этом плотности концентрированного потока определены различными метода-

² Обзор международных научных исследований по теме диссертации проведен на основе: <https://worldwidescience.org/topicpages/m/materials+science+chemistry.html>
Электронный научный журн. «Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем. ISSN 1819-5830. –В.1. –2003. [Электронный ресурс]–Режим доступа: <http://fh.kybstu.ru/fams> и др. источников.

ми, а скорости охлаждения расплава были невысокими. В результате исследований, проведенных в ведущих мировых центрах, получен ряд научно-практических результатов по синтезу стеклокристаллических материалов пироксенового и титанат бариевого составов, с применением методов синтеза из газовой фазы, синтеза из водных растворов, плазменных технологий, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, синтеза из твердофазных состояний. Выявлено, что традиционные методы не позволяют получать гомогенный, однородный по химическому составу расплав и материалы, полученные на его основе, характеризуются дисперсносвязанной системой частиц и ростом крупноразмерных кристаллов при термообработке стекол. Следовательно, механические и диэлектрические свойства таких материалов невысокие.

Методы, основанные на энергии высокой плотности, такие как лазеры, плазменные и электронно-лучевые или дуговые технологии, используемые при обработке поверхности материалов с целью повышения их стойкости к истиранию и коррозии, имеют низкую эффективность. В 1999 году французский физик Flamant (Flamant et al., 1999г) из анализа эффективности использования лазерной, плазменной и солнечной технологий показал, что солнечные технологии имеют высокую техническую и экономическую эффективность в процессах синтеза высокотемпературных материалов³. В этом отношении, использование концентрированной экологически чистой солнечной энергии, посредством установок на основе зеркально концентрирующих систем - гелиоустановок, приобретает важное значение. Исследования, проведенные в институте проблем материаловедения НАН Украины (Пасычный В.В., 2006г) показали перспективность переработки производственных отходов в потоке концентрированного солнечного излучения, позволяющие получить наноразмерные порошки материалов⁴.

В мире, научные исследования по использованию солнечной энергии для синтеза материалов из расплава, проводятся по следующим приоритетным направлениям: поиск новых путей повышения эффективности процессов синтеза материалов с высокими показателями износостойкости и диэлектрической проницаемости; разработка новых эффективных методов синтеза нового вида материалов и исследование процессов взаимодействия концентрированного солнечного излучения с материалами в различном агрегатном состоянии, влияния плотности и спектра светового излучения и степени перегрева расплава на свойства получаемых материалов.

Степень изученности проблемы. В республике первые стеклокристаллические материалы получены в 80-годы прошлого столетия на базе базальтового стекла, плавящегося в электрической печи в Ташкентском Химико-технологическом институте под руководством А.И.Исматова и М.Х.Ариповой.

³ Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion. Edited by Tetsuo Soga. Amsterdam.: Elsevier B.V. 2006. - 600p

⁴ Пасычный В. В., Корчемная В. С., Остапенко С. А., Пасичная М. С. Исследование процесса переработки псевдосплава W-Cu (5%) в солнечной печи.// Электрические контакты и электроды. 2006. С. 272-277.

В последнее время широко используемые методы синтеза материалов, такие как конденсация из газового состояния, механическое дробление, лазерная абляция, механохимический синтез, термическое разложение, пиролиз из водных растворов, золь-гель синтез и др., в зависимости от характера задач, имеют различную эффективность.

В 90-годы прошлого столетия, в лаборатории технической керамики института Материаловедения академии наук Республики Узбекистан получены стеклокристаллические материалы на базе базальтовых стекол, плавящихся на Большой солнечной печи. Такие материалы проявили высокую стойкость к воздействию химических и температурных сред. Результаты таких исследований опубликованы в работах ученых Рискиева Т.Т., Абдурахманова А., Гуламовой Д.Д., Адылова Г.Т., Файзиева Ш.А., Руми М.Х., Сулейманова С.Х., Рахимова Р.Х. и др. Были разработаны составы и технология синтеза износостойких стеклокристаллических материалов из расплава.

Однако, отсутствует информация по синтезу ситалловых материалов с сегнетокерамическими свойствами на основе титаната бария и из переплавленного состояния в потоке концентрированного солнечного излучения высокой плотности. Кроме того, исследования влияния плотности потока концентрированного солнечного излучения и степени перегрева расплава на формирование структуры и свойств материала не проводились.

На сегодняшний день, несмотря на многочисленные исследования ученых мира, износостойкость стеклокристаллических материалов не превышает $0,005 \text{ г/см}^2$, а диэлектрическая проницаемость титанатбариевых сегнетоэлектрических материалов составляет 700-800, чем ограничивается область их применения. Таким образом, синтез материалов с высокими значениями износостойкости и диэлектрической проницаемости в потоке концентрированного солнечного излучения на Большой Солнечной Печи и исследование влияния плотности потока и спектра излучения на свойства полученных материалов, а также получение изделий на их основе, является актуальной задачей.

Связь темы диссертации с научными исследованиями научно-исследовательской организации, где выполнена диссертационная работа. Диссертационная работа выполнена в институте Материаловедения НПО «Физика-Солнце» АН РУз, в рамках Государственной Программы научно-исследовательских работ: ФА-Ф2-039 «Исследование механизмов фазообразования, дефектной структуры и физико-химических свойств материалов при воздействии концентрированного солнечного излучения» (2007–2011 гг.), Р–3438 «Разработка экологически чистой технологии получения оксидных материалов с заранее заданными свойствами с использованием солнечной энергии» (2007–2008 гг.), Ф3-ФА-0-20040 «Исследование закономерностей изменения физико-механических свойств сегнето- и пьезоэлектриков, синтезированных при помощи солнечной энергии» (2012–2016 гг.), И2-ФА-010622 «Освоение промышленной технологии изготовления ситалловых нитепроводителей» (2013-2014 гг.), Ф-5-14 «Исследование и математи-

ческое моделирование процессов взаимодействия концентрированного солнечного излучения с веществом» (2016–2017 гг.).

Целью исследования является выявление влияния концентрированного солнечного излучения высокой плотности Большой Солнечной Печи на процесс синтеза из расплава различного класса материалов на примере пироксенов $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и титаната бария BaTiO_3 и получение стеклокристаллических материалов с высокими механическими и диэлектрическими свойствами.

Задачи исследования

выявление оптимальных технологических режимов для плавления материалов путем изучения функциональных возможностей Большой Солнечной Печи для создания в фокальной зоне потока солнечного излучения заданной плотности;

изучение на Большой Солнечной Печи процесса синтеза из расплава стеклокристаллических материалов на основе мономинерального пироксена $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и титаната бария BaTiO_3 ;

изучение влияния перегрева расплава, плотности потока и спектра концентрированного солнечного излучения Большой Солнечной Печи на процесс синтеза, структуру и свойства материалов;

изучение влияния добавок оксида железа на структуру и свойства ситаллов на основе титаната бария BaTiO_3 , синтезированных на Большой Солнечной Печи;

разработка и обоснование модели взаимодействия концентрированного солнечного излучения Большой Солнечной Печи с материалами;

разработка технологии получения спеченных стеклокристаллических материалов с износостойкостью не менее $0,008 \text{ г/см}^2$, прочностью при изгибе не менее 130 МПа на основе плавящихся на Большой Солнечной Печи пироксеновых отходов;

разработка технологии синтеза на Большой Солнечной Печи титаната бария с диэлектрической проницаемостью 3000;

разработка стандарта организации на изготовление нитеводителей на основе пироксеновых стеклокристаллических материалов, синтезированных на Большой Солнечной Печи.

Объектами исследования являлись стеклокристаллические материалы - диопсидовые пироксены $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и титанат бария BaTiO_3 , полученные по цепочке: «подготовка шихты - плавление в потоке концентрированного солнечного излучения - охлаждение - помол - формование – спекание».

Предмет исследования – закономерности процессов фазообразования в стеклокристаллических материалах на основе пироксенов и титаната бария, полученных направленной кристаллизацией стекла, плавящегося в потоке концентрированного солнечного излучения различной плотности, а также влияние плотности потока излучения на структуру и свойства материалов.

Методы исследования. Для решения поставленных задач использованы физическая модель процессов поглощения и теплового преобразования энергии солнечного излучения в оксидных материалах, физико-химические

методы расчета и анализа состава (химический, термический), структуры (рентгенофазовый, микроскопический), физико-механических (водопоглощение, предел прочности, кажущаяся плотность) и электрических (диэлектрическая проницаемость) свойств материалов, в соответствии со стандартами, регламентами и другими нормативными документами.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

показано, что для синтеза на Большой Солнечной Печи материалов с комплексом заданных свойств, следует оптимизировать плотность и характер энергетического распределения концентрированного солнечного излучения, согласно коэффициенту поглощения, степени черноты, теплопроводности и температуры плавления материалов;

установлено, что плавление материалов на Большой Солнечной Печи при повышенных плотностях потока ($300-350 \text{ Вт/см}^2$), обеспечивающего перегрев расплава с последующей закалкой в воде, позволяет зафиксировать аморфное состояние с размерами частиц $5-70 \text{ мкм}$;

показано, что при воздействии на базальтовые породы, концентрированным на Большой Солнечной Печи потоком солнечного излучения плотностью до 150 Вт/см^2 образуется смесь фаз диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и авгита $(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe}^{2+},\text{Al,Fe}^{3+},\text{Ti})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ а при повышении плотности потока до 300 Вт/см^2 наблюдается переход Fe^{3+} в Fe^{2+} и кристаллизация фаялита Fe_2SiO_4 и диопсида-геденбергита $\text{Ca}(\text{MgFe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$. Формирование переплавленного состояния и однородной микроструктуры с оптимальным сочетанием кристаллических и аморфных фаз приводит к увеличению износостойкости материала на 12% , по сравнению с твердофазным синтезом;

установлено, что при воздействии на базальтовые породы с добавкой оксида хрома плотностью потока 300 Вт/см^2 , в результате перехода ионов хрома из состояния Cr^{3+} в состояние Cr^{2+} и замещения щелочноземельных ионов, формируются метастабильные фазы $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{MgFe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$, способствующие увеличению износостойкости материала на 12% , по сравнению с материалами без добавки;

впервые показано, что при синтезе титаната бария с использованием концентрированного солнечного излучения на Большой Солнечной Печи, при низких плотностях потока образуется кубическая модификация. С ростом плотности потока до 300 Вт/см^2 , вследствие перехода ионов титана из Ti^{4+} в Ti^{3+} состояние, происходит тетрагональное искажение кристаллической решетки; замещение ионов Ba^{2+} ионами Fe^{2+} стимулирует тетрагональное искажение решетки при более низких плотностях потока с образованием фазы $(\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{Fe}_x\text{Ti}_x)\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x}$, способствующей повышению диэлектрической проницаемости материала на $2-3$ раза, по сравнению с твердофазным синтезом;

впервые предложена возможная модель взаимодействия концентрированного солнечного излучения на Большой Солнечной Печи с материалами в твердом и расплавленном состояниях, отличающаяся тем, что зонная структура оксидов при высоких температурах характеризуется высокой

плотностью состояний в хвостах по краям энергетических зон, обуславливающей резкое ускорение деструкции материала.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

определены и опробованы оптимальные условия синтеза из расплава в потоке концентрированного солнечного излучения ситаллов пироксеновой структуры на основе базальтовых пород и титаната бария перовскитовой структуры стехиометрического состава.

разработанные в диссертации составы могут быть использованы, в частности, в изготовлении нитеводителей, стержней на основе ситалла, с коэффициентом истирания $0,008 \text{ г/см}^2$.

Достоверность результатов исследования подтверждается применением стандартных методов анализа и опытно-промышленных испытаний полученных образцов материалов и изделий. Соответствие результатов подтверждено сравнительным анализом с результатами других авторов, интерпретацией в рамках существующих физико-химических методологий и опытом эксплуатации полученных материалов.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость исследований заключается в том, что результаты исследования вносят определенный вклад в развитие раздела взаимодействия концентрированного солнечного излучения с веществом, раздела теплопроводность тел при фотопоглощении, являются научной основой создания методов синтеза оксидных материалов нового поколения.

Практическая значимость результатов состоит в реализации разработанных методов для оптимизации параметров гелиоустановок технологического назначения, например Большой Солнечной Печи, а также установок на основе зеркально-концентрирующих систем. Их можно использовать также при создании технологических установок заданными параметрами.

Внедрение результатов исследования. Результаты диссертационного исследования были внедрены в технологической линии института Материаловедения. В частности, по синтезу износостойких стеклокристаллических материалов на «Стекло для получения стеклокристаллического материала», получен патент на изобретение агентства по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан (№ IAP 04455, 2009 г.). Технология использована в технологическом цеху института материаловедения и изготовлена партия керамических кернов для нужд предприятий строительной отрасли (Договор №58 от 22.09.2016 г между институтом Материаловедения и ООО «Olmaliq g'istchisi»). В результате применения керамических кернов, из-за повышенного срока эксплуатации (в 1,5 раза) и дешевизны (в 2,3 раза) керамических кернов, по сравнению с металлическими, экономическая эффективность ООО «Olmaliq g'istchisi» возрасла.

По изготовлению керамики на «Шихте для изготовления керамики» получен патент на изобретение агентства по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан (IAP 03766 2006 г). Технология использована в институте Материаловедения для выпуска керамических стержней для нужд ООО «Standard Glass» (Договор №1/35 от 22.06.2016 г между ООО

«Standard Glass» и институтом Материаловедения). В результате применения импортозамещающих керамических стрежней, экономическая эффективность ООО «Standard Glass» возросла.

По изготовлению стеклокристаллических и керамических пигментов на «Шихте для изготовления пигмента» получен патент на изобретение Агентства по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан (IAP 04342 2008 г.). Технология была использована в процессах эффективной эксплуатации Большой Солнечной Печи с тепловой мощностью 1 МВт, Института Материаловедения НПО «Физика-Солнце» АН РУз. В результате применения технологии на Большой Солнечной Печи, ресурсо- и энергозатраты процесса синтеза и плавки материалов снизились на 10-15 %.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования обсуждались на 5 международных и 4 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 25 научных трудов, из них 13 статей в журналах, рекомендованных ВАК Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертационных работ, получены 3 патента РУз, представлено 9 докладов в международных и республиканских конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы, приложений. Работа изложена на 165 страницах машинописного текста, содержит 25 таблиц и 68 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность исследований диссертационной работы, обосновано соответствие исследований с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики, приведен обзор и степень изученности проблемы, обоснована связь темы диссертации с научными исследованиями института Материаловедения, изложены цели и задачи исследований, показаны научная новизна, практическая значимость работы, дана общая характеристика работы.

В первой главе «Технологии синтеза стеклокристаллических материалов» проведен обзор по синтезу стеклокристаллических материалов пироксеновой ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) и перовскитовой (BaTiO_3) структуры с применением физико-химических методов. Выявлено, что для синтеза ситаллового материала с заданными свойствами, необходимо выбрать исходный состав, подобрать наиболее эффективный катализатор или смесь катализаторов, определить оптимальные условия плавления и последующего охлаждения стекольного расплава и режимы термообработки. При расчете состава стекла следует использовать известные методы расчета состава стекольной шихты заданного состава, исходя из химического состава сырья, а также расчет составов и свойств стекол и ситаллов, ориентируясь на заданный уровень свойств, с учетом соотношения и состава всех составляющих ситаллового материала, включая остаточную стеклофазу. Для синтеза ситаллового материала на

основе базальта, необходимо произвести расчет мономинерального состава, используя пироксеновый модуль и метод П. Ниггли. Варьируя параметры отдельных этапов термической обработки, можно управлять процессами направленной кристаллизации стекла.

Использование традиционных технологий не позволяет получить однородный по химическому составу расплав высокотемпературных материалов. При этом, одним из основных технологических факторов, определяющих качество расплава, является скорость нагрева и охлаждения, которые можно варьировать, применяя различные технологии. Использование солнечных технологий позволяет в сотни раз увеличить (выше 1000 град/с) скорость нагрева оксидных материалов.

Воздействие концентрированного солнечного излучения на расплав и техника фиксации высокотемпературных состояний в оксидных системах позволяют получить структуру из кластеров определенного состава и материалов с требуемыми свойствами. Кроме того, использование в качестве сырьевых материалов техногенных отходов позволит улучшить экологическую обстановку на территории Республики и уменьшить себестоимость материалов на их основе.

Получение оксидных расплавов и материалов на их основе с использованием концентрированного солнечного излучения высокой плотности на Большой Солнечной Печи является одной из важных задач в аспекте выполнения Государственной программы Республики по приоритетным направлениям научно-технических исследований: энерго- и ресурсосбережение.

Представляют интерес системные исследования процессов, происходящих при синтезе оксидных материалов из расплава, которые необходимы для установления общих закономерностей процессов взаимодействия концентрированного солнечного излучения с материалами, выявления их преимуществ по сравнению с традиционной технологией, расширения функциональных и технологических возможностей гелиоустановок, в частности Большой Солнечной Печи мегаватной мощности. Результаты таких исследований дают новую информацию для развития теории взаимодействия светового излучения с веществом и являются научной основой создания методов синтеза материалов пироксенового состава и сегнетокерамики на основе титаната бария.

Во второй главе «Особенности формирования концентрированного потока солнечного излучения на Большой Солнечной Печи» проанализированы возможные энергетические характеристики Большой Солнечной Печи на основе численных расчетов. С применением современного оборудования, информационных технологий измерения плотности концентрированного солнечного излучения и высоких температур уточнены энергетические характеристики всей системы при различных ошибках отражающих поверхностей, внесены коррективы в изучении энергетического вклада отдельных полок гелиостатов, отдельных гелиостатов, а также формы их фокального пятна в распределение плотности потока (рисунок 1).

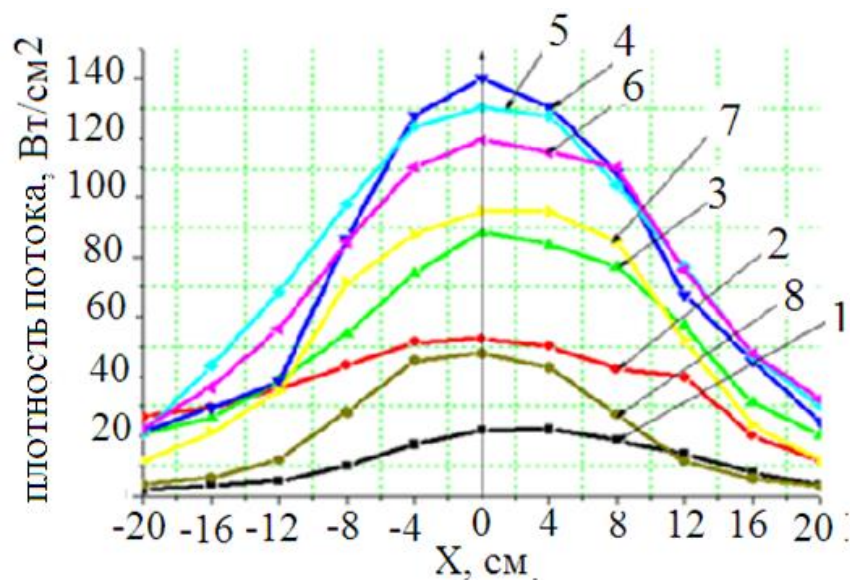


Рис.1. Влияние отдельных полок (указаны цифрами) гелиостанового поля на распределение плотности концентрированного потока на фокальном пятне по диаметру фокуса (X).

Рассмотрены вопросы реализации возможных энергетических режимов в фокальной зоне Большой Солнечной Печи путем регулировки количества отдельных полок и групп гелиостатов для осуществления различных высокотемпературных исследований.

Для технологических задач важными параметрами являются плотность солнечного излучения в пятне и средняя концентрация излучения в определенных зонах фокального пятна. Определены плотности потока в пятне Большой Солнечной Печи и ее изменение в течение дня (рисунок 2).

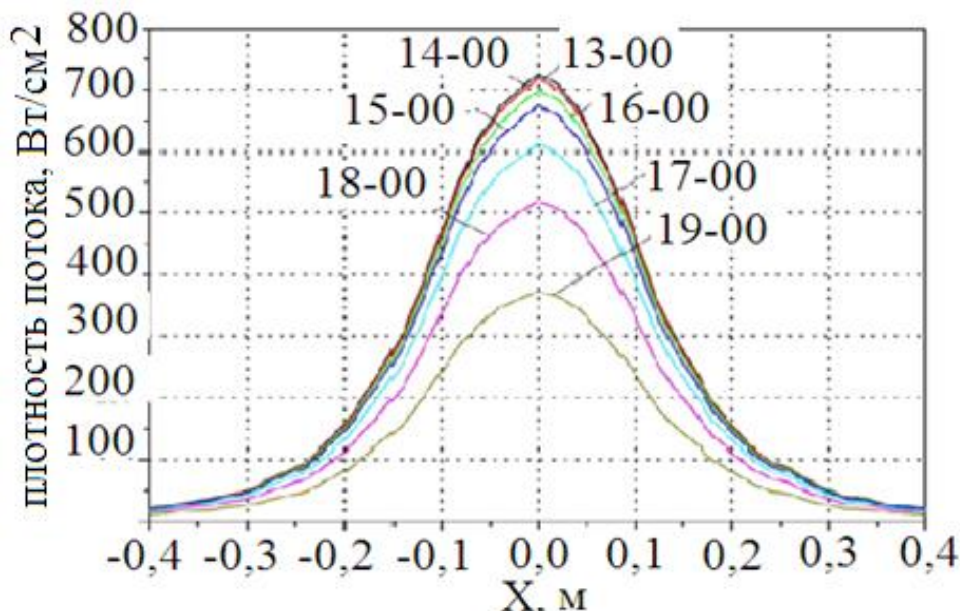


Рис.2. Изменение плотности энергии в фокальной зоне по диаметру фокуса (X) Большой Солнечной Печи в течении дня (цифрами указаны при котором часу проведены измерения).

Выявлено, что для достижения заданной плотности на фокальной зоне Большой Солнечной Печи плоскости, освещенной потоком концентриро-

ванного солнечного излучения заданной плотности и распределения, необходимо руководствоваться оптическими (коэффициент поглощения, степень черноты) и теплофизическими (температура плавления, теплопроводность) характеристиками материала.

Кроме того, получение ситаллового материала по керамической технологии, в отличие от широко распространенной стекольной, является в настоящее время особенно актуальной, так как она менее регламентирована химическим составом исходных стекол, что облегчает получение ситаллов с заданным уровнем свойств.

Описаны технологии синтеза материалов на Большой Солнечной Печи, формования, обжига и спекания образцов в печи электрического нагрева и методы исследования структуры и свойств. Для синтеза ситалловых материалов использовали как чистые оксиды - SiO_2 , MgO , CaO , TiO_2 , BaCO_3 , так и отходы горнодобывающей промышленности - базальтовые породы Койташского (Джизак) и Ингичкинского (Самарканд) рудных полей.

Для решения поставленных задач применялись современные методы исследования сырьевых материалов, которые с малой погрешностью при комплексной оценке давали объективные результаты. Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический методы анализа оксидов и отходов горных пород проводились на дериватографе Q-1500 D.

Исследования химического состава, структуры и свойств материала проводились согласно соответствующим ГОСТам (ГОСТ 21216-2014, ГОСТ 27180-02, ГОСТ 2211-65, ГОСТ 8462-85, ГОСТ 27180-02, ГОСТ 2641.181).

Рентгенофазовый анализ исходного сырья и конечных продуктов осуществляли на дифрактометре ДРОН-УМ-1 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением (2θ -10-60 град.). При расшифровке рентгенограмм применялись справочные таблицы Я.Л. Гиллера.

Расчет рентгеновской плотности производили по формуле: $\rho_{\text{рент}} = 1.66 \times M/V$ (M вес формульной единицы в граммах, V —объем ячейки в Å^3), а относительной - $(\rho_{\text{каж}}/\rho_{\text{рент}}) \times 100\%$, где $\rho_{\text{каж}} = m/V$ - кажущаяся плотность (m -масса образца, г, V -объем образца, см^3). Структурную рыхлость определяли по формуле: $\omega = M/(np)$; где M - молекулярная масса, равная сумме атомных весов элементов соединения, n - число структурных узлов (атомов, ионов и др.) в формульной единице соединения, ρ - его плотность.

Определение микроструктурных характеристик исследуемых объектов производилось на прозрачных (в проходящем свете) и полированных шлифах (в отраженном свете) на микроскопах МИН-8 и «NEOFOT-21».

Использовалась методика количественного определения кристаллической фазы в ситалловом материале, с использованием рентгеновского анализа, основанная на отличии картин рассеяния рентгеновских лучей аморфной и кристаллической фаз, как $c_k = K/A \times 100\%$, где K , A —площади пиков отражений рентгеновских лучей кристаллической и аморфной фаз, соответственно.

В третьей главе «Изучение влияния характеристик потока концентрированного солнечного излучения на структуру и свойства стекол и стеклокристаллических материалов пироксенового состава» приведены

результаты по синтезу стекол на основе составов пироксена ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) и получению на их основе спеченных ситаллов. Описаны технологические особенности синтеза материалов на Большой Солнечной Печи, изучены влияния плотности потока концентрированного излучения, степени перегрева расплава и спектра излучения на свойства стекол.

В таблице 1 показан химический состав исходного базальтового сырья для плавления на Большой Солнечной Печи.

Таблица 1.

Химический состав базальтовых пород

содержание, мас. %															
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₂	Ппп	H ₂ O	CO ₂
36,1	0,07	5,11	11,23	2,06	8,16	3,30	0,85	40,2	1,32	0,9	0,04	0,8	9,4	0,5	8,7

Для сырья с таким химическим составом пироксеновый модуль составлял 3,24, что превышает стандартное значение пироксенообразования -3. Это свидетельствовало о необходимости под шихтовки сырья добавкой доломита и оксида кремния (таблица 2).

Таблица 2.

Расчет сырья на мономинеральный пироксеновый состав

Оксиды	Вес. %	Молекул кол-ва	Нормативные исходные группы								Недостающее SiO ₂ , CaO, MgO		Состав пироксена	
			Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ K ₂ O	Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ Na ₂ O	CaO Al ₂ O ₃ TiO ₂	2Al ₂ O ₃ CaOSiO ₂	CaOFeOSiO ₂	Fe ₂ O ₃ CaOSiO ₂	MgO CaOSiO ₂	CaOSiO ₂	Мол. кол.	Вес. %	Вес. %	Пересч. на 100%
SiO ₂	44,12	0,735	0,024	0,012		0,024	0,057	0,018	0,064	0,54	0,076	4,56	48,68	40,85
TiO ₂	0,48	0,006			0,006								0,48	0,40
Al ₂ O ₃	9,21	0,090	0,012	0,024	0,006	0,048							9,21	7,73
Fe ₂ O ₃	2,87	0,018						0,018					2,87	2,41
MgO	2,57	0,064							0,064		0,152	6,08	8,65	7,26
CaO	31,22	0,557			0,006	0,024	0,057	0,018	0,064	0,54	0,152	8,52	39,74	33,35
K ₂ O	1,90	0,02	0,012										1,9	1,59
FeO	6,11	0,085					0,057						6,11	5,13
Na ₂ O	1,52	0,024		0,024									1,52	1,27
			0,072		0,021	0,128	0,218	0,136	0,206	1,21			119,1	99,99

Известно, что ситаллы получают путем рекристаллизации стекломассы, используя специальные катализаторы, в результате чего происходит полная

или частичная кристаллизация. При этом, также важен вопрос о степени перегрева расплава и скорости его охлаждения ($v_{\text{охл}}$). В зависимости от состава стекла, типа и количества катализатора, режима термообработки, меняются структура и свойства полученных ситаллов. Структура ситаллов характерна тем, что между мелкими кристаллами (не более 2-8 мкм) равномерно распределена стекловидная фаза, количество которой в хорошо закристаллизованных материалах составляет 5-10%. Поэтому, одной из важных задач получения стеклокристаллического материала является определение технологических условий синтеза материала диопсидовой структуры, с учетом пироксенового модуля.

Стекла получены по схеме: «измельчение - перемешивание - формование - плавка - закалка». Плавление материалов осуществляли на Большой Солнечной Печи на водоохлаждаемой подложке в интервале потоков концентрированного солнечного излучения 100-350 Вт/см². Закалку расплава осуществили охлаждением в воде ($v_{\text{охл}} \sim 10^3$ град/с), либо путем затвердевания на водоохлаждаемой поверхности, на которой происходило плавление ($v_{\text{охл}} \sim 10^2$ град/с). При выдержке сырья под воздействием при плотности потока не менее 150 Вт/см² в течение 20 мин наблюдалось наиболее полное плавление. При значении плотности потока 300 Вт/см² стекла были более однородными.

Анализ показал, что закаленные в воде плавленные материалы (стекла) были бесструктурными - аморфными (рисунок 3). В то же время на рентгенограмме медленно охлажденного материала наблюдается слабовыраженная дифракционная картина от смеси аморфной фазы и кристаллических фаз моноклинного диопсида $\text{CaMaSi}_2\text{O}_6$ (3,35, 2,99, 2,89, 2,53 Å) и CaMaFeO_3 ($d=4,44, 3,23, 2,99, 2,55$ Å) авгита, преобладанием последних (рисунок 4). При этом, дифракционные отражения сдвинуты в сторону больших углов рассеяния, что свидетельствует о наличии напряжений и деформации решетки на границах зерен.

Дифференциально-термический анализ стекол проведен в температурном интервале 20 - 1000⁰С, как на порошках стекла (размер частиц 40-80 мкм), так и на осколках гранул (размером около 2-3 мм) (рисунок 5). Вес исследуемых образцов был постоянным.

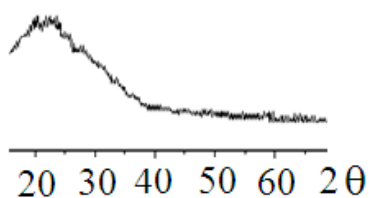


Рис.3. Рентгенограмма расплава закаленного в воде

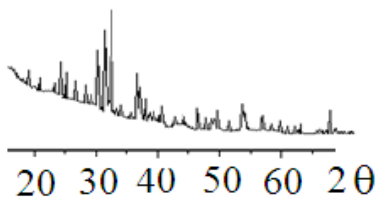


Рис.4. Рентгенограмма расплава, охлажденного со скоростью 100град/с

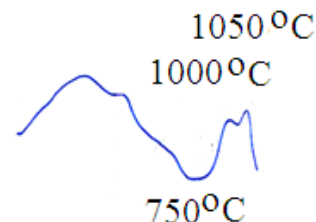


Рис.5. Кривые ДТА расплава, закаленного в воде (осколки)

Из рисунка 5 видно, что кривая ДТА осколков обнаруживала один эндотермический (750⁰С) и два экзотермических пиков (1000, 1050⁰С). Такая картина свидетельствовала о том, что процесс кристаллизации протекает в двух стадиях: в интервале 750 – 1000⁰С образуется жесткий кристаллический

каркас; в интервале 1000 – 1100⁰С формируется основная кристаллическая фаза в виде диопсид-геденбергита.

Дифференциально-термический анализ порошкообразных образцов был подобен таковому стеклов гранул. Однако, эндотермический пик сместился на 20⁰С в сторону низких температур, и свидетельствовало о наличии незначительной поверхностной кристаллизации пироксена. Анализ микроструктуры по электронно-микроскопическим снимкам (рисунок 6) показал, что стекла имели в основном шагреневую поверхность, их гомогенность увеличивалась с увеличением плотности потока (таблица 3). При этом можно отметить наличие зародышей кристаллизации пироксена (белого цвета), а также наличие черных включений рудных минералов. Такие включения могли быть фазами (Fe₂O₃·FeO) магнетита.

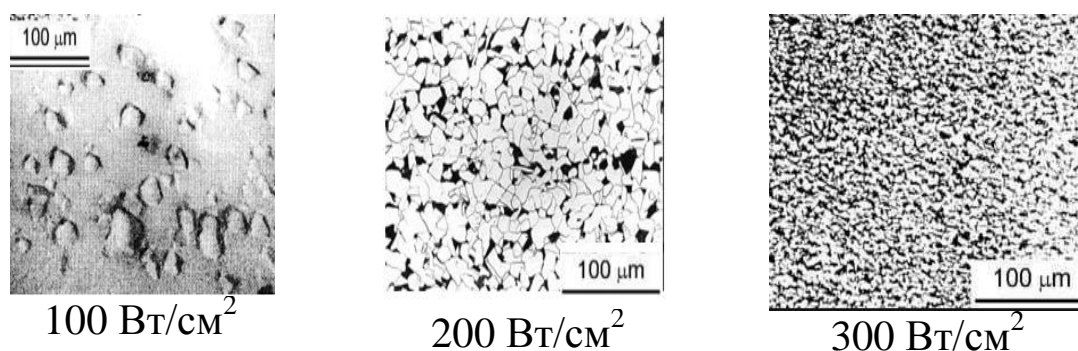


Рис.6. Электронно-микроскопические снимки пироксеновых стекол, полученных при различных плотностях концентрированного солнечного излучения

Таблица 3.

Описание микроструктуры плавленых материалов пироксенового состава в зависимости от плотности потока (Q)

Q, Вт/см ²	Микроструктура
100	Зерна в виде плотно упакованных многогранников разной формы с размерами частиц от 1 до 10 мкм.
200	Зерна разной формы в виде деформированных многогранников с размерами от 1 до 5 мкм.
300	Плотно упакованные зерна в виде многогранников разной формы с размерами частиц от 0,4 до 1 мкм.

Определено, что при увеличении плотности потока от 150 Вт/см² до 300 Вт/см², при постоянной скорости охлаждения, стекла меняют цвет от темно-коричневого до черного, что обусловлено переходом Fe³⁺ в Fe²⁺, на что указывает анализ ИК-спектров плавленного материала и материала полученного твердофазным синтезом (рисунок 7).

На ИК-спектре материала, полученного твердофазным синтезом, присутствовали пики при 650 и 880 см⁻¹, что связано с трехвалентным состоянием оксида железа Fe₂O₃, тогда как на инфракрасном спектре плавленного материала, при плотности потока 150 Вт/см², пики обнаруживаются при 610 и 780 см⁻¹, что обусловлено присутствием FeO·Fe₂O₃. ИК-спектр

материала, плавленого при 300 Вт/см^2 , обнаруживает пик только при 590 см^{-1} , что связано с двухвалентным состоянием оксида железа FeO .

Значение плотности потока также влияет на зернистость стекол, что отражается на зависимостях размера зерен от плотности потока (рисунок 8). Видно, что с ростом плотности потока, наблюдается немонотонное уменьшение размера зерен стекла.

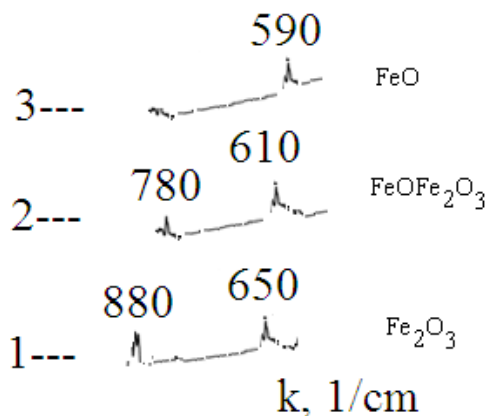


Рис.7. ИК спектры материалов, полученных различными методами: 1- твердофазным синтезом; плавлением на Большой Солнечной Печи, при различных плотностях потока: 2- 150 Вт/см^2 ; 3- 300 Вт/см^2

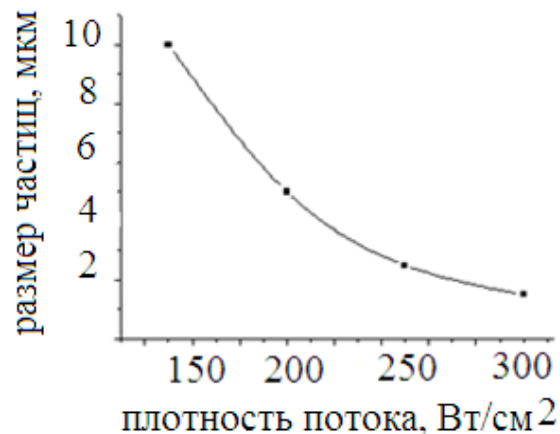


Рис.8. Зависимость размера частиц плавленного пироксенового стекла от плотности потока ($v_{\text{охл}} \sim 10^3 \text{ град/с}$)

Одним из наиболее существенных факторов, влияющих на качество расплава и свойства ситаллового материала, является скорость охлаждения расплава стекла. Сравнительный анализ стекол, полученных после охлаждения с различными скоростями, показал, что для получения аморфного материала, необходимо охладить расплав со скоростью не менее 10^3 град/с .

Такой способ является наиболее оптимальным, также и с учетом особенностей технологического процесса получения спеченных ситаллов из порошков стекла. Полученные при этом гранулы, легко раскалываются на мелкие осколки, что значительно упрощает и ускоряет дробление и помол материала. При охлаждении с меньшей скоростью, затвердевание расплава происходило в условиях градиента температур, обуславливающее деформацию зерен и напряжения на границах между зернами.

Таким образом, при синтезе пироксенового материала, в поле концентрированного солнечного излучения из расплава, при температурах больших плотностях потока $200\text{-}300 \text{ Вт/см}^2$, реализуется гомогенное микроструктурное состояние с мелкокристаллической микроструктурой.

Для выявления влияния спектра излучения на процесс синтеза стекол проводили эксперименты по плавлению различных материалов в фокальной зоне Большой Солнечной Печи и Установке радиационного нагрева (УРАН), а также в камере электрической печи. Выявлено, что концентрированные световые потоки существенно отличаются в зависимости от типа печи. Спектр концентрированного светового излучения Большой Солнечной Печи охватывает интервал длин волн ($0,3 - 3 \text{ мкм}$), в то время как спектр УРАН

состоит из 9% УФ, 35% видимой области, 40% ИК 0,8-1 мкм и 16% ИК более 1 мкм. Спектры излучения в печах с электрическими нагревателями соответствуют длинам волн излучения нагретых тел ($\lambda=2980/T$, мкм).

Результаты плавки материалов, в зависимости от типа печи приведены в таблице 4 ($T_{пл}$ – температура плавления, $^{\circ}C$, E_g – ширина запрещенной зоны, eV, ε – степень черноты, Q – необходимый поток концентрированного солнечного излучения, Вт/см²).

Для выявления влияния спектра излучения на процесс синтеза стекол проводили эксперименты по плавлению различных материалов в фокальной зоне БСП и УРАН, а также в камере силитовой печи.

Таблица 4.

Результаты плавки материалов в зависимости от типа печи

Материалы	$T_{пл}, ^{\circ}C$	E_g, eV	ε	$Q, \text{Вт/см}^2$	Результат		
					БСП	УРАН	Элек. печь
Fe_2O_3	1390	2,2	0,8	43	++	++	+
пироксен	1390		0,85	43	++	++	+
SiO_2	1550	5,7	0,73	63	-	-	+
TiO_2	1870	3-3,2	0,78	120	+	+	-
$BaCO_3$	2293		0,70	247	-	-	-
CaO	2614	7	0,93	394	-	-	-
MgO	2825		0,72	522	-	-	-
<i>Примечание</i>	«-» отсутствие плавления, «+» – плавление, а «++» – полное плавление						

Выявлено, что концентрированные световые потоки существенно отличаются, в зависимости от типа печи. Спектр концентрированного светового излучения Большой Солнечной Печи охватывает интервал длин волн (0,3 - 3 мкм), в то время как имитатор Солнца (УРАН) состоит из 9% УФ-диапазона, 35% видимой области, 40% ИК 0,8-1 мкм и 16% ИК более 1 мкм. Следует отметить, что спектры излучения в печах с электрическими нагревателями соответствуют длинам волн излучения нагретых тел ($\lambda=2980/T$, мкм).

На рисунке 9 приведены микроснимки стекол, полученных плавлением на солнечной печи, на УРАНе и в электрической печи, а также средние размеры стекол.

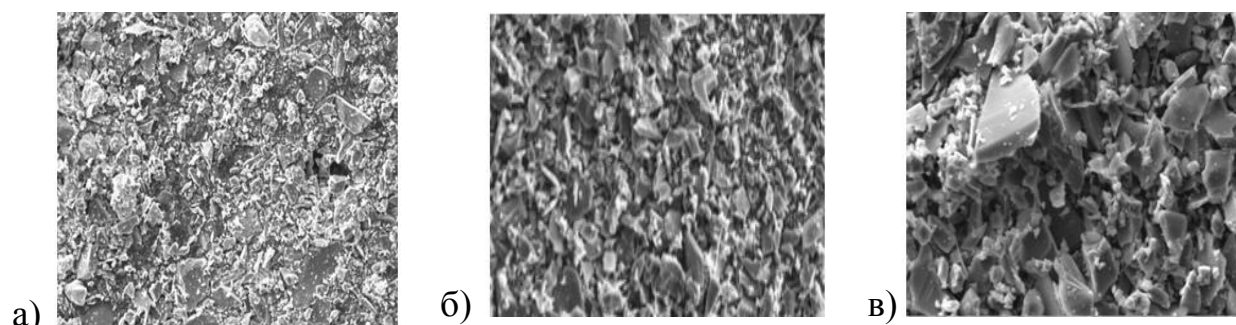


Рис.9. Влияние спектра излучения на микроструктуру и размер частиц пироксеновых стекол, полученных в различных печах: а)- Большой Солнечной Печи, б) - на УРАНе, в) - в электрической печи

В таблице 5 приведены средние размеры частиц, стекол, плавящихся на УРАНе, БСП и в электрической печи. Следует отметить, что в отличие от ИК-нагрева (электрическая печь), при синтезе на солнечной печи наблюдается послойное плавление, обусловленное нагревом, вследствие поглощения света на дефектах с уровнями внутри запрещенной зоны на границах зерен в слое, толщиной λ . Материалы с мелкими зернами прогреваются быстрее и плавятся при низкой плотности потока концентрированного светового излучения. По ходу облучения потоком концентрированного светового излучения, вследствие нагрева, происходят твердофазные реакции. При достижении температуры плавления, материал плавится.

Таблица 5.

Размеры частиц стекол, плавящихся на УРАНе, БСП и в электрической печи

Тип печи	Средние размеры зерен, нм	Размер максимального количества зерен, нм
УРАН	150 - 5000	250
БСП	380 - 800	560
Электр.печь	400 - 5000	650

Процесс плавления, подобно фазовому переходу «твердь – жидкость», имеет характер ограничения, т.е. существует критическое значение плотности потока, при достижении которого начинается процесс плавления. Плавление материала на солнечной печи, с последующей закалкой со скоростью 10^3 град/с, позволяет зафиксировать расплавленные состояния.

Анализ микроструктурных снимков стекол, полученных при воздействии концентрированного солнечного излучения, показывает (таблица 5, рисунки 9, 10), что структура расплавов содержит кристаллоподобные группировки, строение которых связано со строением кристаллической фазы.

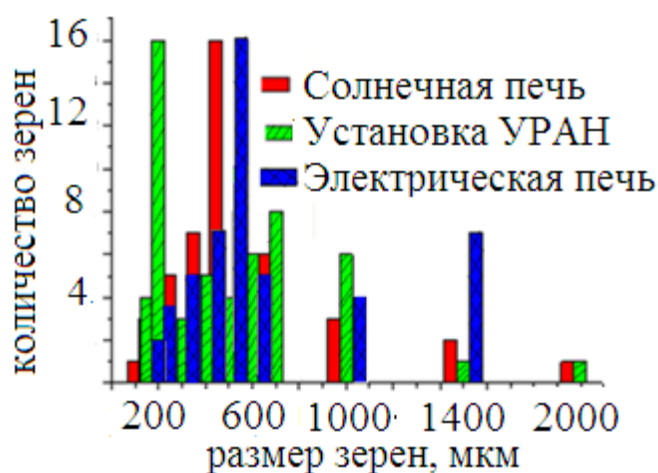


Рис.10. Распределение по размерам частиц в пироксеновых стеклах, плавящихся в различных печах

Материал, полученный быстрой закалкой, имеет дисперсность с размерами частиц <5 мкм. Изучено также влияние катализатора на стеклообразование базальтовых пород. В качестве катализатора использовали оксид хрома Cr_2O_3 , которым добавили в исходную массу базальтовых пород в количестве до 3 вес.%.

Стекло на базе такой смеси получено на Большой Солнечной Печи по описанной выше технологии.

Исследование продуктов закалки визуально, и под микроскопом, показало, что стекла с добавкой Cr_2O_3 до 3% однородны и прозрачны.

Введение более 3% Cr_2O_3 сильно увеличивает кристаллизацию стекол - при охлаждении воздухом они покрываются кристаллической коркой и дальнейшее увеличение количества Cr_2O_3 нежелательно.

Изучены особенности технологии получения спеченных пироксеновых ситалловых материалов на основе стекол, синтезированных при воздействии концентрированного солнечного излучения. Исследовались влияния плотности потока концентрированного солнечного излучения, количества стеклофазы, концентрации катализатора на свойства ситалловых материалов пироксенового состава.

На рисунке 11 приведены рентгенограммы ситаллового материала, спеченного из стекла, полученного при различных плотностях потока концентрированного солнечного излучения: а) 100, б) 200, в) 300 Вт/см^2 .

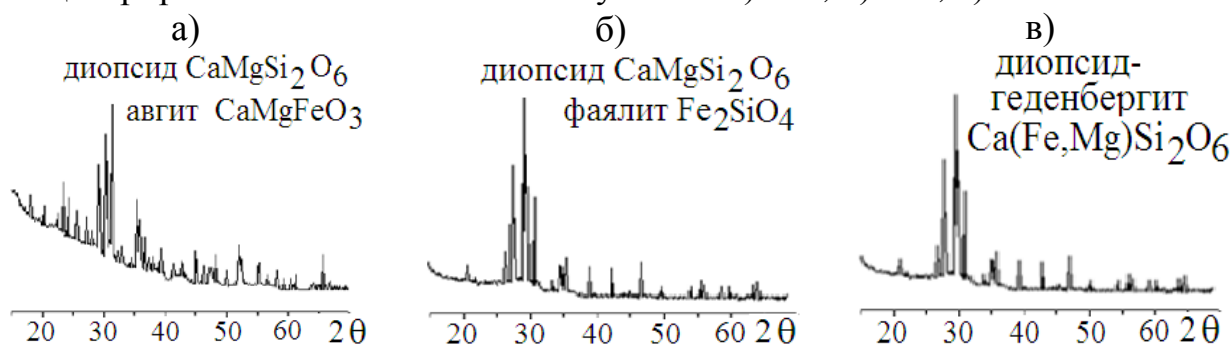


Рис.11. Рентгенограммы ситаллового материала, спеченного из стекла, полученного при различных плотностях потока – а) 100, б) 200, в) 300 Вт/см^2 ($v_{\text{охл}} \sim 10^3$ град/с)

С ростом плотности потока, наблюдается улучшение степени однофазности материала - примесные фазы исчезают по ходу роста плотности потока при плавении. Свойства материалов спеченных пироксеновых материалов на базе расплавов, полученных при различных плотностях потока, отличались существенно. А именно, с ростом плотности потока и времени выдержки расплава кажущаяся плотность материала возрастала (рисунки 12, 13).

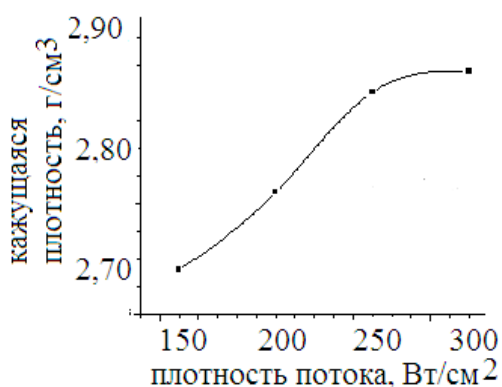


Рис.12. Зависимость кажущейся плотности образцов пироксенового материала от плотности потока ($v_{\text{охл}} \sim 10^3$ град/с)

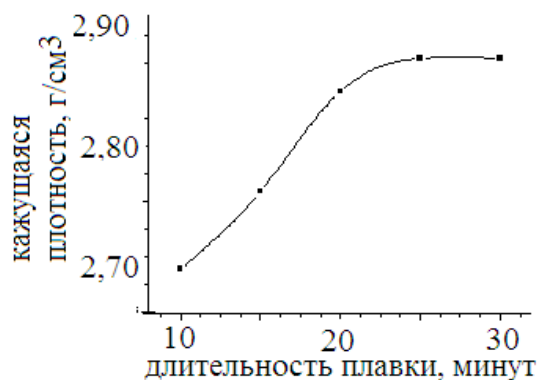


Рис.13. Зависимость кажущейся плотности образцов пироксенового материала от времени выдержки расплава при 300 Вт/см^2 ($v_{\text{охл}} \sim 10^3$ град/с)

Такие зависимости имели характер насыщения при плотности потока $250\text{-}300 \text{ Вт/см}^2$ и времени выдержки в интервале 25-30 минут. Для расплавов

пироксенового состава, благодаря большей их вязкости, степень осветления меньше зависила от длительности выдержки, чем от плотности потока. Однако, увеличение времени выдержки расплава приводило к улучшению степени гомогенности и лучшей кристаллизации. Оптимальным временем плавления следует считать 30 мин.



Рис.14. Зависимость истираемости пироксенового материала от плотности потока ($v_{\text{охл}} \sim 10^3$ град/с)

Плотность потока концентрированного солнечного излучения существенно влияла также и на истираемость материалов (рисунок 14), механическую прочность и деформацию под нагрузкой. С ростом плотности потока при синтезе стекла, все эти характеристики улучшаются. Это может быть связано с совершенством структуры, видом кристаллических и стеклофаз, и их относительным количеством.

Улучшение спекания ситаллового материала обуславливается увеличением однородности и гомогенности стекла с ростом плотности потока и распределением зерен по размерам. По видимому, эффект влияния концентрированного светового излучения на материалы носит пороговый характер. Существует критическая плотность потока, при которой достигается высокая скорость структурирования или деструкции материала, основанные на процессах диффузии ионов.

Водопоглощение и предел прочности при изгибе образцов пироксенового материала на базе стекол, полученных при различных потоках, также менялись в зависимости от плотности потока (таблица 6).

Высокие плотности потока способствуют формированию гомогенного расплава и направленной кристаллизации мономинеральной диоксид-геденбергитовой структуры, обуславливают высокие механические свойства материалов. Для получения гомогенного стекла, синтез необходимо проводить при плотностях лучистого потока, обеспечивающих значительный перегрев расплава - 300-350 Вт/см². При низких плотностях лучистого потока, необходимо контролировать скорость ввода потока (нагрев), поскольку ее уменьшение приводит к замедлению фазовых превращений в силикатной системе, и к увеличению температуры и времени завершающей стадии термообработки. При получении стекла в солнечной печи, степень аморфности несколько выше и достигает 22 % (таблица 7).

Чем выше плотность потока, тем интенсивнее разрушается кристаллическое строение материала, вследствие чего в стекле сохраняется меньше зон с упорядоченным расположением атомов и возрастает количество неупорядоченных структур. Стеклофаза служит «буфером», способствующим релаксации возникающих при росте кристаллов напряжений и ограничивает свободу роста кристаллов, определяет количественное соотно-

шение кристаллических фаз, пористость. Увеличение содержания кристаллических фаз и уменьшение размера зерна ведет к росту прочности.

Изучено также влияние введения катализатора кристаллизации (Cr_2O_3) на свойства спеченных пироксеновых ситалловых материалов (таблица 8).

Таблица 6.

Свойства спеченных ситалловых материалов пироксенового состава в зависимости от плотности потока концентрированного солнечного излучения

Параметры	плотность потока, Вт/см ²			
	150	200	250	300
Водопоглощение, %	0,05	0,04	0,03	0,02
Предел прочности при изгибе, МПа	125	130	140	145
Истираемость, г/см ²	0,018	0,012	0,008	0,006

Таблица 7.

Степень аморфности спеченного ситаллового пироксенового материала

Условия синтеза							
На солнечной печи,				В электрической печи,			
Плотность потока, Вт/см ²	150	200	300	Температура, 0С	1450	1600	1800
Степень аморфности	8	14	22	Степень аморфности	5	12	18

Таблица 8.

Свойства пироксеновых спеченных ситаллов с добавкой Cr_2O_3

Параметры	Количество Cr_2O_3 , мас.%			
	0	2,0	2,5	3,0
Прочность при изгибе, $R_{\text{изг}}$, МПа	125	135	150	155
Кажущаяся плотность, $\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	2,75	2,85	2,85	2,85
Износостойкость, г/см ²	0,045	0,043	0,040	0,040
Термический коэффициент линейного расширения, 1/°С	$1,7 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-6}$

Из приведенных данных видно, что с ростом количества Cr_2O_3 , растет механическая прочность, уменьшается износостойкость и деформация материала. Такие результаты свидетельствуют о том, что оксид хрома, при воздействии концентрированного солнечного излучения высокой плотности, переходит в Cr_3O_4 ($\text{CrO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), в силу перемены валентности части ионов хрома от Cr^{+3} к Cr^{2+} . Ионы хрома участвуют в образовании шпинелей, типа $(\text{Mg}, \text{Cr}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ на границах зерен, которые способствуют росту кристаллизационной способности стекол.

Свойства ситаллового материала значительно превосходят таковые для материала, полученного по обычной технологии. Поэтому, можно утвердить, что в пироксеновом стекле, синтезированном на Большой Солнечной Печи с добавкой оксида хрома (3мас.%), при высоких плотностях потока (300-350 Вт/см²), реализуется гомогенное микроструктурное состояние с оптимальным сочетанием аморфных и кристаллических фаз, что позволяет исполь-

зовать его для изготовления изделий, имеющих высокую стойкость к истиранию деталей текстильного оборудования – нитеводителей.

При получении стекла на Большой Солнечной Печи, степень аморфности материала несколько выше и достигает 18-22 %. Использование оксида хрома в качестве катализатора приводит к повышению термических и механических свойств ситаллового материала. Пироксеновые ситаллы могут быть использованы для изготовления деталей, подвергающихся истирающим воздействиям, в частности нитеводителей шелкомотального оборудования,

В четвертой главе «Изучение влияния характеристик потока концентрированного солнечного излучения на структуру и свойства стекол и стеклокристаллических материалов титанатбариевого состава» приведены результаты по изучению стекол и ситаллов на основе титаната бария перовскитовой структуры. Изучено влияние плотности потока концентрированного светового излучения и степени перегрева расплава, а также спектра излучения на свойства стекол и ситалловых материалов.

Анализ показал, что стекло, на основе плавленного титаната бария, представляет собой комплекс хаотично распределенных отдельных микрокристаллитов (рисунок 15).

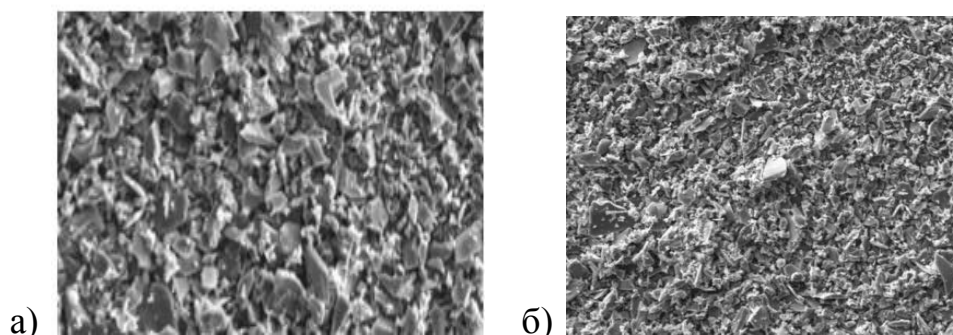


Рис.15. Снимки СЭМ стекол титаната бария полученного при плотности потока 300 Вт/см²: а) закалкой расплава; б) охлаждением на воздухе

Для оценки эффекта воздействия концентрированного светового излучения, в качестве контрольных использовали образцы, приготовленные из стехиометрической смеси исходных компонентов, спеченные в электрической печи при температуре 1300°C, с последующим охлаждением со скоростью 100°C/мин. Согласно фазовой диаграмме TiO₂-BaCO₃, смесь оксида титана и карбоната бария, при стехиометрии BaCO₃:TiO₂=1:1, позволяет синтезировать титанат бария перовскитовой структуры BaTiO₃.

Из стехиометрических смесей исходных материалов методом сухого прессования (500кН) со связующим материалом (ПВА клей) приготовлены образцы Ø 3мм и толщиной 2 мм. Образцы устанавливались на фокальную плоскость солнечной печи и расплавлялись под воздействием концентрированного солнечного излучения. Отливки охлаждали в воду (закалка), а также на воздухе. Закаленные в воде материалы ($v_{\text{охл}} \sim 10^3$ град/с) представляли аморфность. При медленном ($v_{\text{охл}} \sim 10^2$ град/с) охлаждении расплава на воздухе, наблюдается процесс кристаллизации и рост размера зерен (10-50 мкм).

На рисунке 16 приведены рентгенограммы образцов титаната бария, полученных закалкой расплава в воду ($v_{\text{охл.}} \sim 10^3$ град/с), и медленным охлаждением расплава на воздухе ($v_{\text{охл.}} \sim 10^2$ град/с). Анализ показал, что в случае закаленного образца (рис. 15,а), дифракционная картина обнаруживает лишь фоновое рассеяние без выраженных максимумов и соответствует аморфному состоянию вещества. Отливки, полученные охлаждением расплава на воздухе, кристаллизуются (рис.16, б) в кубической решетке BaTiO_3 ($a = 3,99 \text{ \AA}$).

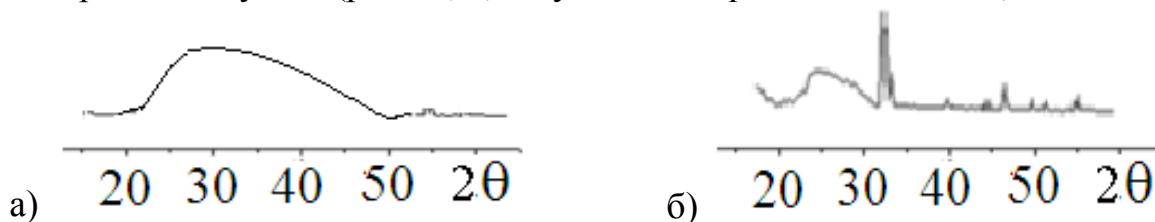


Рис. 16. Рентгенограммы образцов титаната бария, полученных а) - закалкой расплава в воду ($v_{\text{охл.}} \sim 10^3$ град/с), б)- охлаждением расплава на воздухе ($v_{\text{охл.}} \sim 10^2$ град/с)

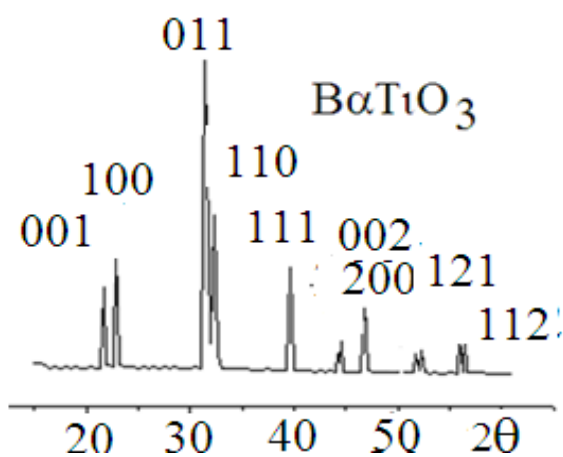


Рис.17 Рентгенограмма образца титаната бария, спеченного из закаленного расплава

Отливки, полученные закалкой расплава, подвергали измельчению в агатовой ступке, затем готовили таблетки диаметром 8 мм, толщиной 2 мм методом полусухого прессования. Полученные таблетки спекали в электрической печи, с выдержкой при максимальной температуре 1300°C , в течение 2 ч, охлаждали со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{мин}$. Такой материал имеет кристаллическую решетку тетрагональной модификации титаната бария с параметрами $a = 3,99 \text{ \AA}$, $c = 4,02 \text{ \AA}$ (рисунок 17).

Такие данные соответствовали степени тетрагональности $\delta = c/a - 1 = 0,010$.

Тетрагональное искажение обусловлено с деформацией решетки на границах зерен. Было изучено влияние плотности потока на структуру и свойства титаната бария BaTiO_3 ($v_{\text{охл.}} \sim 10^3$ град/с). На зависимости среднего размера зерен титаната бария BaTiO_3 от плотности потока концентрированного светового излучения, с ростом плотности потока наблюдается уменьшение среднего размера зерен материалов титаната бария BaTiO_3 от 250 до 150 мкм (рис.18).

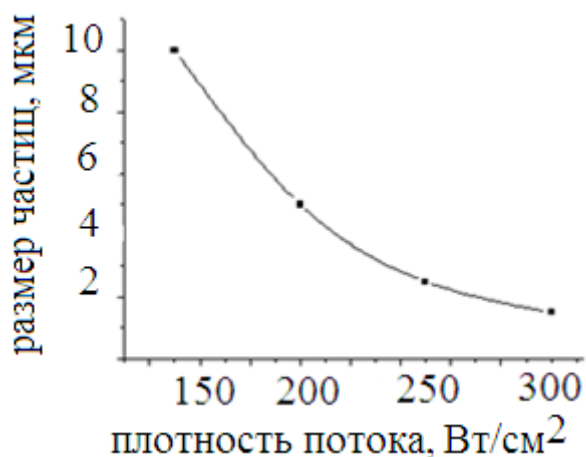


Рис.18. Зависимость размера зерен спеченного материала BaTiO_3 от плотности потока при синтезе исходного стекла ($v_{\text{охл.}} \sim 10^3$ град/с)

Для оценки эффекта воздействия концентрированного светового излучения, в качестве контрольных, использовали образцы, приготовленные методом твердофазного синтеза из смеси исходных компонентов, спеченные при тех же режимах, что и образцы титаната бария С-типа (образцы D-типа). Рентгенограмма D-типа образца была подобна рентгенограмме С-типа образца, но с меньшим, по сравнению с С-типом, образцом тетрагонального искажения $\delta=0,007$. Это указывает на то, что кристаллическая решетка материала, полученного твердофазным синтезом также деформирована, но в меньшей степени, чем в случае С-типа образца. Повышение степени тетрагональности решетки обусловлено, как малым размером зерен, так и частичным восстановлением $Ti^{4+}(0,068)$ до $Ti^{3+}(0,057)$, при высоких плотностях потока концентрированного светового излучения, вызывающего деформацию решетки. Эти данные свидетельствуют о том, что размер кристаллитов зависит от скорости охлаждения расплава.

Анализ показывает, что поликристаллический титанат бария, подобно керамическому материалу, состоит из хаотично расположенных отдельных микрокристаллитов и прослойки из стекла между ними (рисунок 19).

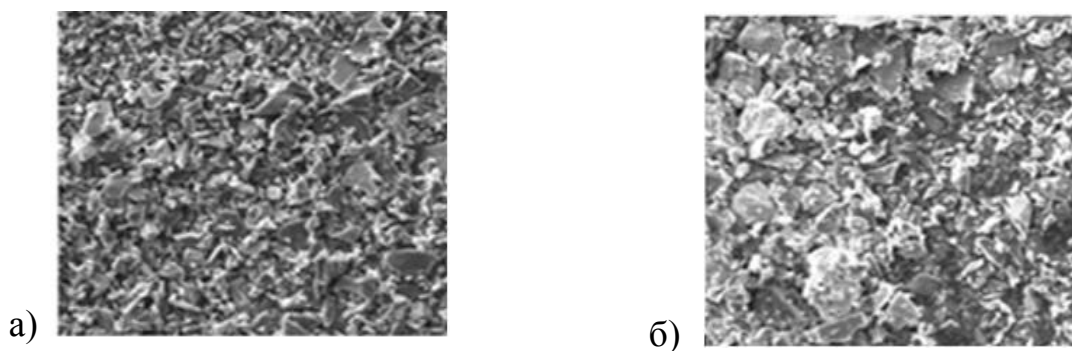


Рис.19. Микроскопические снимки образцов титанатов бария, полученных спеканием стекла (С-типа) и методом твердофазных реакций (D-типа)

Массовое содержание стекловидной фазы в материале зависит от скорости охлаждения расплава и температуры спекания, доходя до 22%. При довольно высоких температурах спекания, массовое содержание стекловидной фазы снижается до 1 – 2 %.

Для материала, синтезированного из стекла, характерна структура в виде плотноупакованных кристаллов многогранников разной формы, с размерами от 40 до 240 мкм. При твердофазном синтезе наблюдаются кристаллиты разной формы многогранников, наряду с участками, где видны отдельные кристаллиты, также появляются области с плотной упаковкой кристаллитов, с размерами от 100 до 1250 мкм.

Увеличение степени кристалличности, с уменьшением скорости охлаждения расплава, свидетельствует о гомогенности и/или когерентности межкристаллитных границ - аморфных прослоек, так как такой характер границ способствует росту кристаллитов, посредством срастания граничащих кристаллитов и зерен. При этом, прослеживается зависимость среднего размера кристаллитов от скорости охлаждения расплава. В ряду «воздушное охлаждение - обжиг» средний размер зерен возрастает от 30 до 80 нм.

С повышением плотности потока, наблюдается уширение и повышение интенсивности рефлексов I_{101}/I_{002} , что свидетельствует о росте степени тетрагональности кристаллической решетки (таблица 9). Структурный переход из кубической в тетрагональную является следствием изменения зарядового состояния титана от Ti^{4+} ($r=0,068$ нм) в Ti^{3+} ($r=0,057$ нм) и потери кислорода: $BaTiO_3=Ba^{2+}Ti^{4+}_{1-2x}Ti^{3+}_{2x}O_{3-x}$.

Вакансии кислорода создают энергетические уровни в запрещенной зоне титаната бария, которые будут участвовать в поглощении энергии излучения. Так, на рентгенограмме титаната бария, полученного после синтеза, при плотности концентрированного солнечного излучения 200 и 300 Вт/см² и отжига при 1300°C, проявляется расщепление рефлекса при $2\theta = 45^\circ$, характерное для частиц $BaTiO_3$ тетрагональной модификации (таблица 9).

Таблица 9.

Влияние условий синтеза на солнечной печи на структурные характеристики титаната бария С-типа

Плотность потока, Вт/см ²	I_{101}/I_{002}	Ширина пика, нм	Размер, кристаллов, нм
100	0/100	14,2	130
200	100/32	22,9	98
300	100/33	37,5	55

При этом размер кристаллитов составляет 14.0÷37.5 нм. Оба эффекта - переход ионов титана Ti^{4+} в Ti^{3+} и уменьшение размера частиц способствуют снижению температуры пьезоэлектрического перехода. Зависимости диэлектрической проницаемости $BaTiO_3$, легированного Fe_2O_3 , от плотности потока при синтезе обнаруживают увеличение диэлектрической проницаемости, с ростом содержания Fe_2O_3 в $Ba^{2+}Ti^{4+}_{1-2x}(Fe^{3+}Ti^{3+})_{2x}O_{3-x}$ (рисунки 20, 21).

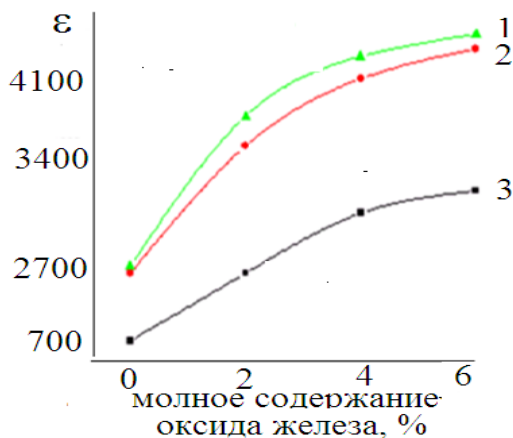


Рис.20. Зависимости диэлектрической проницаемости $BaTi_{1-x}Fe_xO_{3-x}$, полученного различными методами: в солнечной печи при плотностях потока: 1 – 300 Вт/см²; 2 – 200Вт/см²; 3 – твердофазным синтезом в электрической печи, от мольного содержания оксида железа

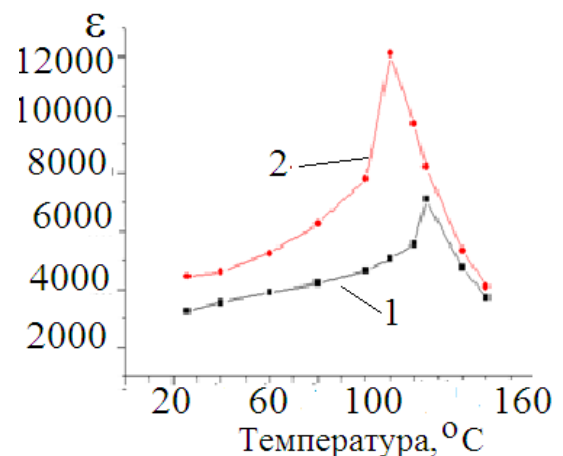


Рис.21. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $BaTi_{1-x}Fe_xO_{3-x}$ с различным содержанием оксида железа: 1 – $x=0$; 2 – $x=0,3$

В стеклокристаллическом материале из чистого титаната бария, синтезированного на солнечной печи, сегнетоэлектрический фазовый переход происходит при 125⁰С, что на 10⁰ С ниже, чем у титаната бария, полученного твердофазным синтезом. Следует также отметить, что замещение ионов бария на ионы железа смещает температуру Кюри в сторону низких температур на 15⁰С.

На основе полученных результатов можно предположить, что при нагреве материала под воздействием концентрированного светового излучения, вследствие интенсивного поглощения энергии концентрированного солнечного излучения на дефектах структуры, на границах зерен, в смеси оксидных материалов инициируются химические реакции $TiO_2 + BaCO_3 = TiBaO_3 + CO_2$. Однако, такие процессы протекают при высоких скоростях и термодинамические условия, при этом, довольно далеки от оптимальных условий, характерных для твердофазного синтеза. Высокая степень дефектности, как макроскопического (разблокировка, дислокации и т.д.), так и микроскопического (вакансии и другие точечные дефекты) характера способствует процессу деструкции материала. С ростом плотности потока, ускоряются процессы дефектообразования на молекулярном уровне, из-за разрыва химических связей, потерей дальнего порядка, ведущих к плавлению.

Согласно кластерной модели, расплав состоит из кластеров - кристаллоподобных группировок и аморфной зоны. Между кластерами и разупорядоченной зонами протекает обмен атомами. Такой обмен становится равновесным при постоянной температуре - относительное количество кластеров и неупорядоченной зоны не меняется. С ростом температуры доля кластеров уменьшается, а доля разупорядоченной зоны растет.

Процесс кристаллизации при спекании порошка стекла, полученного из расплава, сопровождается коагуляцией кластеров, приводящий к образованию кристаллических зародышей и коагуляции зародышей, приводящий к образованию кристаллических зерен. Диффузионные процессы атомов на границах зерен, направленные движения точечных и протяженных дефектов к поверхности зерна, способствуют срастанию кристаллитов в области контактов. Разупорядоченная зона в межзеренном пространстве за счет сил поверхностного натяжения, ограничивает рост зерен при спекании.

Эти особенности микроструктуры обуславливают высокую диэлектрическую проницаемость материалов на основе стекла, полученного при воздействии концентрированного светового излучения. Такие материалы могут быть использованы в составе конденсаторов, электролюминисцентных источников света и других электронных устройств.

В пятой главе **«Модель влияния спектра излучения на свойства синтезированных материалов»** проанализированы особенности взаимодействия концентрированного солнечного излучения материалами. Описаны механизмы и создана модель взаимодействия концентрированного солнечного излучения с материалами. Предложено технико-экономическое обоснование технологии ситалловых материалов на основе стекла, полученного на Большой Солнечной Печи.

При нагреве, в потоке концентрированного светового излучения формируются особые технологические условия синтеза, которые могут быть использованы для получения материалов с заданными свойствами. Спектр концентрированного светового излучения при использовании зеркальных концентраторов охватывает диапазон от ближнего ИК ($\lambda=2-3$ мкм, энергия кванта до 0,4-0,6 эВ) до ближнего УФ ($\lambda=0,3-0,4$ мкм, энергия кванта до 3-4 эВ). Следовательно, если ширина запрещенной зоны оксидного материала выше 4 эВ, вся солнечная энергия проникает в объем материала и поглощение энергии происходит за счет дефектов с уровнями внутри запрещенной зоны. При уменьшении ширины запрещенной зоны материала, всё большая часть энергии Солнца поглощается в тонком приповерхностном слое материала, а при металлической проводимости, солнечная энергия поглощается только в тонком поверхностном слое, порождая гигантские градиенты температуры в материале. Отражение света на границе воздух - оксид также имеет место. После плавления с формированием четкой границы жидкой фазы, отражение может играть заметную роль при синтезе материалов. Присутствие жидкой фазы способствует переносу вещества между зернами, полному протеканию реакции.

При солнечной плавке, нагрев материала происходит до тех пор, пока поток теплового излучения нагретого материала не сравняется с падающим потоком концентрированного солнечного излучения. Как известно, поток теплового излучения E абсолютно черного тела, согласно закону Стефана-Больцмана: $E = \sigma_0 T^4$, $\sigma_0 = 5,67 * 10^{-8}$ Вт/м²К⁴. Излучательная способность нагретых тел, также как и интегральная степень черноты материала при высоких температурах является важным фактором при планировании экспериментов с солнечной плавкой. По определению, интегральная степень черноты $\varepsilon = \sigma / \sigma_0$, где σ - коэффициент лучеиспускания, Вт/м²К⁴. Значения величин σ и ε зависят от температуры, строения тела, состояния, структуры и цвета поверхности и могут быть определены экспериментально.

На рисунке 22 приведены значения интегральной степени черноты для металлов и оксидов.

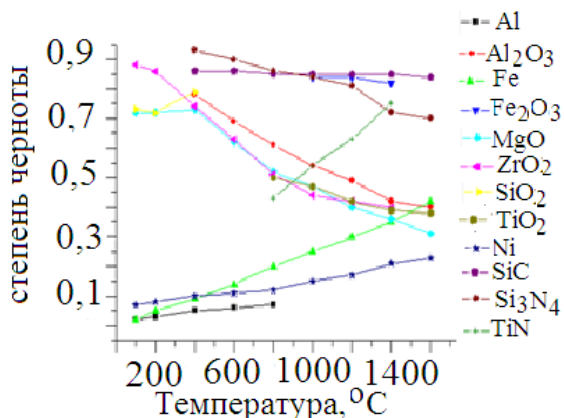


Рис 22. Интегральные степени черноты для металлов и оксидных материалов

Видно, что интегральная степень черноты металлов имеет низкое значение до 0,2 и растет с температурой, а у оксидов степень черноты выше 0,7 и, как правило, падает. При высоких температурах степени черноты металлов и оксидов сближаются! Спектральные особенности поглощения и излучения тел в видимой и в инфракрасной области, как известно, объясняются на основе зонной теории.

Излучательная способность нагретых тел, также как и интегральная степень черноты материала при высоких температурах является важным фактором при планировании экспериментов с солнечной плавкой. Согласно определению, интегральная степень черноты $\varepsilon = \sigma/\sigma_0$, где σ - коэффициент лучеиспускания, $\text{Вт}/\text{м}^2\text{К}^4$. Значения величин σ и ε зависят от температуры, строения тела, состояния, структуры и цвета поверхности, чистоты ее обработки, наличия загрязнений и других факторов и могут быть точно определены лишь экспериментально. Для оксидов магния и кремния существуют области увеличения степени черноты. Примеси существенно изменяют степень черноты и границы и направления фазовых переходов в материалах. В идеально кристаллических материалах плотность состояний электронов зависит от энергии, и существуют возможные и запрещенные энергетические зоны. В металлах, электроны заполняют одну часть энергетических зон. Электроны заселяют верхнюю часть и могут участвовать в проводимости, находясь только в зоне проводимости. Уровень Ферми, при этом, располагается в середине, между зонами. В реальных материалах идеальность нарушена мелкими и глубокими примесями, преципитатами, дефектами структуры, типа вакансий, дивакансий и междоузельных атомов, поверхностными состояниями между зерен и т.д. Все они формируют электронные состояния и дают свой вклад в распределение плотности состояний по энергии. Хорошо известно, что растворимость мелких и глубоких примесей, как правило, ограничена (до 10^{20} и до 10^{16} см^{-3} , соответственно). Такие дефекты формируют локальные энергетические уровни в запрещенной зоне и способствуют качественному изменению зонной структуры материалов при температурах, близких к температуре плавления. На границах зон при температурах 300К и 2300К, плотности состояний различаются в 30 раз (таблица 10). Максимальная концентрация мелких примесей составляет порядка 10^{20} см^{-3} , а глубоких примесей - 10^{16} см^{-3} , и, поэтому для кристаллического материала имеется особенное распределение плотности состояний в запрещенной зоне. Процесс плавления материала под действием концентрированного светового излучения, в отличие от электрического нагрева, обусловлен поглощением света видимого спектра на дефектах структуры, в основном в области межзеренного пространства, инфракрасного в объеме и ультрафиолетового на приповерхностном слое.

Таблица 10.

Плотность состояний вблизи краев зон диэлектрика

Т,К	200	300	773	1073	1173	1273	1573	1673	1773	1873	2273	2573
E, Вт/см ²	0.01	0.05	2.0	7.6	11	15	34.7	44.4	56.0	69.78	150	250
N*10 ²⁰ , см ⁻³	0,13	0,24	1	1,7	1,9	2,2	3,0	3,28	3,58	3,89	5,2	7,2

Отмеченный нами, в процессе экспериментов, различный характер процесса плавления исходного сырья различной дисперсности в электрической и солнечной печи, показывает, что поглощение света

видимого спектра на дефектах структуры, происходит в основном на приповерхностном слое и в области межзеренного пространства. В отличие от инфракрасного нагрева, при синтезе, на солнечной печи наблюдается послойное плавление, обусловленное нагревом, вследствие поглощения света на дефектах с уровнями внутрizaпрещенной зоны на границах зерен в слое, толщиной λ . Материалы с мелкими зернами, прогреваются быстрее и плавятся при низкой плотности потока. По ходу облучения потоком концентрированного солнечного излучения, вследствие нагрева происходят твердофазные реакции.

При достижении температуры $T_{пл}$ синтезированный материал плавится. Процесс плавления можно описать следующим уравнением энергетического баланса:

$$Q = A + K, \text{ где } A = Q_{изл.} + Q_{плав} = \varepsilon\sigma T^4 + \lambda T, K = Q_{конвек.}$$

Энергия концентрированного солнечного излучения тратится на поглощение (A), ведущее к нагреву, тепловому излучению, плавлению и конвективные потери. Относительно незначительна роль конвективных потерь, связанных с уносом тепла воздушной средой (рисунок 23).

Характеристика излучения			
Q – интенсивность, Вт/см²	Диапазон длин волн спектра, мкм	Диапазон энергии квантов, эВ	
Характеристика сырья			
A- степень черноты в видимой области,	E_g – ширина запрещенной зоны	Коэффициент отражения	Размер частиц
Поглощение	Поглощение	Потери	
hν < E_g слабое, в объеме на точечных дефектах	hν > E_g слабое, на поверхности глубиной 1-5 мкм	Радиационное излучение степень черноты, конвективный теплообмен	

Рис.23. Факторы, необходимые к учету в модели взаимодействия концентрированного солнечного излучения с материалом

Проанализированы особенности технологии твердофазного спекания керамики и расплавные технологии спекания ситалловых материалов на основе стекол, полученных при воздействии концентрированного светового излучения. Анализ показывает, что неизбежной стадией твердофазного

синтеза при температурах T_s меньше, чем температура плавления ($T_{пл}$), т.е. $(0,5-0,7)T_{пл}$, служит диффузия атомов одного из компонентов (или атомов обоих компонентов) через слой твердых продуктов реакции. Коэффициенты диффузии в твердых телах обычно невелики ($10^{-6}-10^{-12}$ см²/сек), и, диффузия ограничивает скорость твердофазной реакции, продукт реакции, как правило, содержит примесь непрореагировавших компонентов, т.е. не является однородным. В расплавах скорость диффузии намного выше, жидкость может интенсивно перемешиваться принудительно, или за счет конвекции, в результате чего скорость протекания реакции еще более возрастает. Химическое равновесие, при этом, устанавливается за время от нескольких секунд до нескольких минут. Кроме того, жидкие продукты реакции можно затем подвергнуть кристаллизации и тем повысить их химическую чистоту и структурное совершенство.

Единой модели строения расплавов еще не сформулировано. Как полагают, доля кластеров существенна и в состояниях перегрева расплавов. Таким образом, можно предположить, что кластерная структура может быть передана материалу, получаемому кристаллизацией. Такой материал обладает повышенными свойствами по сравнению с материалом, полученным в условиях твердофазного спекания. Взаимодействие концентрированного светового излучения с материалами основано на поглощениях энергии излучения на дефектах структуры на границах зерен. Количество границ зависит от дисперсности материала. Чем мельче зерно, тем больше количество границ между ними.

Так, материал с мелкими зёрнами будет интенсивнее поглощать энергию светового излучения и нагреваться. Малый размер зерен обуславливает большую развитость и протяженность межзеренных границ.

Вышеописанные особенности солнечных технологий обуславливают экономический эффект от применения плавленого на Большой Солнечной Печи материала в производстве ситалловых изделий. Расчеты показывают, что удельный расход электроэнергии традиционного стекловарения составляет порядка 1,6 кВт*час/кг. Для получения 100 кг стекла тратится 160 кВт*час электрической энергии. А удельный расход электроэнергии при работе солнечной печи составляет 12 кВт/час. За один солнечный день на можно плавить базальтовые отходы в количестве до 100 кг, при расходе электрической энергии 50 кВт*час. Разница в расходе электрической энергии традиционной и солнечной печей составляет в 3 раза. Экономическая эффективность плавления материала на солнечной печи составляет ~12%. Положительный технико-экономический эффект достигается за счет получения материалов с высокими показателями, недостижимыми при синтезе традиционными технологиями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе исследования взаимодействия концентрированного светового излучения с базальтами и титанатом бария сделаны следующие выводы:

1. Показано, что для синтеза на Большой Солнечной Печи материалов с комплексом заданных свойств, следует оптимизировать плотность и характер энергетического распределения концентрированного солнечного излучения, согласно коэффициенту поглощения, степени черноты, теплопроводности и температуре плавления материалов;

2. Установлено, что плавление материалов на Большой Солнечной Печи при повышенных плотностях потока ($300-350 \text{ Вт/см}^2$), обеспечивающего перегрев расплава с последующей закалкой в воде, позволяет зафиксировать аморфное состояние с размерами частиц $5-70 \text{ мкм}$;

3. Показано, что при воздействии на базальтовые породы концентрированным на Большой Солнечной Печи потоком солнечного излучения плотностью до 150 Вт/см^2 , образуется смесь фаз диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и авгита $(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe}^{2+},\text{Al,Fe}^{3+},\text{Ti})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$, а при повышении плотности потока до 300 Вт/см^2 наблюдается переход $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ и кристаллизация фаялита Fe_2SiO_4 и диопсида-геденбергита $\text{Ca}(\text{MgFe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$. Формирование однородной микроструктуры с оптимальным сочетанием кристаллических и аморфных фаз приводит к росту износостойкости материала на 12% ;

4. Установлено, что при воздействии на базальтовые породы с добавкой Cr_2O_3 плотностью потока 300 Вт/см^2 , в результате перехода ионов хрома из Cr^{3+} в Cr^{2+} состояние и замещения щелочноземельных ионов формируются метастабильные фазы $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{MgFe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$, обуславливающие повышение износостойкости на 12% , по сравнению с материалами без добавки;

5. Впервые показано, что при синтезе титаната бария с использованием концентрированного солнечного излучения на Большой Солнечной Печи, при низких плотностях потока, образуется кубическая модификация. С увеличением плотности потока до 300 Вт/см^2 , вследствие перехода $\text{Ti}^{4+} - \text{Ti}^{3+}$, происходит тетрагональное искажение кристаллической решетки; замещение ионов Ba^{2+} ионами Fe^{2+} стимулирует тетрагональное искажение решетки при низких плотностях потока и образование $(\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}^{2+}_x)(\text{Fe}^{3+}_x\text{Ti}^{3+}_x)\text{Ti}^{4+}_{1-x}\text{O}_{3-x}$, способствующей повышению диэлектрической проницаемости материала на $2-3$ раза по сравнению с твердофазным синтезом;

6. Впервые предложена возможная модель взаимодействия концентрированного солнечного излучения с материалами в твердом и расплавленном состояниях, отличающаяся тем, что зонная структура оксидов при высоких температурах характеризуется высокой плотностью состояний в хвостах по краям энергетических зон, вызывающей ускорение деструкции материала.

7. Впервые созданы износо- и термически стойкие материалы и изделия на их базе, используемые в технологических линиях производства пустотелых кирпичей (керамические керны) и медицинского стеклянного инвентаря (керамические стержни).

**SCIENTIFIC COUNCIL DSc.30.05.2018.FM/T.34.01 ON AWARDING OF
THE SCIENTIFIC DEGREES AT PHYSICAL-TECHNICAL INSTITUTE**

INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCES

PAIZULLAKHANOV MUKHAMMADE-SULTANKHAN

**SYNTHESIS OF OXIDE MATERIALS WITH PREDETERMINED
MECHANICAL AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES USING
CONCENTRATED SOLAR ENERGY**

**05.05.06 – Power installations on the base of renewable
energy sources**

**ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION (DSc)
ON TECHNICAL SCIENCES**

TASHKENT – 2019

Theme of dissertation of doctor of sciences (DSc) was registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under № B2017.1.DSc./T45

Dissertation has been prepared at Institute of Material Sciences.

The abstract of the dissertation is posted in three (Uzbek, Russian, English (resume)) languages on the website (www.fti.uz/) and on Information and educational portal «ZiyoNet» (www.ziynet.uz).

Scientific consultant:

Atabaev Ilham Gafurovich

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor

Official opponents:

Klichev Shavkat Isakovich

Doctor of Technical Sciences

Rakhimov Rustam Xakimovich

Doctor of Technical sciences

Yuldoshev Isroil Abrievich

Doctor of Technical sciences

Lead organization:

Tashkent State Technical University named by Islam Karimov

Defense will take place «__» _____ 2019 at ____ at a meeting of the Scientific Council number DSc.30.05.2018.FM/T.34.01 at the Physical Technical Institute (Address: 100084, Tashkent, Chingiz Aytmatov street. 2-B, Phon / fax: (+99871) 235-42-91, e-mail: ftikans@uzsci.net).

Dissertation is possible to review in information - resource center at Physical-Technical Institute (registered under №____). Address: 100084, Tashkent, Chingiz Aytmatov street 2-B. Phon/fax: (+99871) 235-30-41.

Abstract of the dissertation sent out on «__» _____ 2019.

(Registry record № ____ on «__» _____ 2019)

N.R.Avezova

Chairman of the Scientific Council on award of scientific degrees, doctor of technical sciences, senior scientific researcher.

A.G.Kamilov

Scientific Secretary of the Scientific Council on award of scientific degrees, candidate of technical sciences

A.A.Karimov

Chairman of the Scientific Seminar under Scientific Council on award of scientific degrees, doctor of physical-matematical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of DSc thesis)

Topicality and necessity of the thesis. At present, one of the important technological problems in the dynamically developing field of materials science is the synthesis of materials with predetermined mechanical and dielectric properties by directional crystallization from a homogeneous, chemically homogeneous melt obtained using concentrated solar radiation.

The aim of research work is the revealing the influence of concentrated solar radiation of high density on the synthesis of materials of various classes from the melt using the example of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ pyroxenes BaTiO_3 barium titanate and obtaining glass-crystalline materials with high mechanical and dielectric properties.

Tasks of research work is development of technology for production of sintered glass crystals based on pyroxene waste with a wear resistance of at least 0.008 g/cm^2 , bending strength not less than 130 MPa; development of technology for producing sintered on the basis of barium titanate with a permittivity of at least 3000;

Scientific novelty of the research work. It is shown that for the synthesis of materials with a complex of desired properties, the density and nature of the energy distribution of concentrated solar radiation should be optimized in accordance with the absorption coefficient, degree of blackness, thermal conductivity and melting point; It is shown that when basaltic rocks are exposed to a concentrated solar radiation flux of density up to 150 W/cm^2 , a mixture of augite (Ca, Na) $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}) (\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ phases and $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ diopside is formed. At a flux density of up to 300 W/cm^2 , a transition of Fe^{3+} to Fe^{2+} and crystallization of fayalite Fe_2SiO_4 , diopside-hedenbergite $\text{Ca} (\text{MgFe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$ are observed. In this case, a remelted state and a homogeneous fine-crystalline structure are formed with an optimal combination of crystalline and amorphous phases, which leads to an increase in the wear resistance of a glass-crystalline material by 12% compared with solid-phase synthesis; It was shown for the first time that in the synthesis of barium titanate using concentrated solar radiation at low flux densities, a cubic modification is formed. With an increase in the flux density of concentrated solar radiation to 300 W/cm^2 , titanium ions pass from the tetravalent to the trivalent state, which causes tetragonal distortion; the replacement of Ba^{2+} by Fe^{2+} when introduced into Fe_2O_3 stimulates tetragonal distortion at lower densities of concentrated solar radiation - which leads to increase the dielectric constant of the material by 2-3 times compared with solid-phase synthesis; For the first time, a possible model of the interaction of concentrated solar radiation with materials in the solid and molten states is proposed, characterized in that the band structure of oxides at high temperatures is characterized by a high density of states in the tails along the edges of energy zones, which leads to a sharp increase in the destruction of the material.

Scientific and practical significance of the research results. The scientific significance of the research lies in the fact that the research results make a certain contribution to the development of the interaction of concentrated solar radiation

with matter, the heat conductivity of the body during photoabsorption, are the scientific basis for the creation of methods for the synthesis of new generation of oxide materials.

The practical significance of the results lies in the implementation of the developed methods for optimizing the parameters of technological solar systems, for example, the Big Solar Furnace, as well as installations based on Mirror-Focusing Systems. They can also be used.

Implementation of the research results based on the developed technological regulations and standards of the organization for the manufacture of yarn feeders for technological equipment of the Uzbek Institute of Natural Fibers, as well as production at the experimental industrial site of the Institute of Materials Science of the «Physics-Sun» Scientific Production Association.

The publication of the results of the study. On the topic of the dissertation, 25 scientific papers were published, of which 13 articles in journals recommended by the Higher Attestation Commission of the Republic of Uzbekistan for publishing the main scientific results of dissertations, 3 patents of the Republic of Uzbekistan were received, 9 reports were presented at international and republican conferences.

The structure and scope of the dissertation. The dissertation consists of introduction, five chapters, conclusion, list of used literature, applications. The work is presented on 165 pages of typescript, contains 25 tables and 68 figures.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть, part I)

1. Патент № IAP 04455. «Стекло для получения стеклокристаллического материала». Нодирматов Э. Файзиев Ш.А., Исматов А. Пайзуллаханов М.С, Акбаров Р., Набиева Н.К.

2. Патент № IAP 04342. «Шихта для изготовления керамического пигмента». Адылов Г.Т., Менасманова Г, Ирматова Ш.К., Пайзуллаханов М.С, Нурматов Ш.Р.

3. Патент № IAP 03766 . «Шихта для изготовления керамики». Адылов Г.Т., Файзиев Ш.А., Руми М.Х., Менасманова Г., Пайзуллаханов М.С.

4. Р.Ю.Аkbаров, М.С.Пайзуллаханов. Характерные особенности энергетических режимов большой солнечной печи мощностью 1000кВт.// Гелиотехника 2017 №3, 22-34. [05.00.00, №1].

5. Atabaev I., M.S.Paizullakhanov, Nurmatov Sh. Change in characteristics of the band structure of oxide materials at high temperatures.//High Temperature. 2016, Vol. 54, № 4, p.503-509. [№11. Springer IF 1.110].

6. M.S.Paizullakhanov. The glasscrystalline materials synthesized in solar furnace// Computational nanotechnology. 2016, 2, p.106-112 [№43. Universal IF 0.196]

7. Paizullakhanov M.S. The pyroxene composition glass crystalline materials // Computational nanotechnology, 2016, № 2, 101-105 [№43. Universal IF 0.196]

8. I.G. Atabaev, M.S.Paizullakhanov, Sh. A. Faiziev . Structure Formation in the System TiO_2 – $BaCO_3$ in Concentrated Solar Radiation.//Glass and Ceramics 2016 № 3-4. p.14-17. [№11. Springer IF 0.655].

9. I.G Atabaev, M.S.Paizullakhanov, Sh. Faiziev, Z. Shermatov. High-strength glass-ceramic materials synthesized in a large solar furnace.//Applied Solar Energy. 2015. V.51, № 3, pp 202–205. [№41. SCImago SJR, IF: 0.251].

10. T.T.Riskiev, M.S.Paizullakhanov, I. G. Atabaev, Sh. A. Faiziev. The Effects of the Solar Radiant Flux Density on the Properties of Pyroc ceramic Materials// Applied Solar Energy 2015. v.50, №4. p.260-264. [№41.SCImag SJR,IF: 0.251].

11. Атабаев И.Г., Файзиев Ш.А., Пайзуллаханов М.С. Керамические материалы, синтезированные на большой солнечной печи.//Проблемы энерго- и ресурсосбережения. 2015, №4, с.159-163. [05.00.00, №21].

12. Paizullakhanov M.S., Nurmatov, S.R. Shermatov, Z.Z. Barium and strontium titanates synthesized in a concentrated light field.//Glass and Ceramics 2014. № 9-10, p.324-326. [№11. Springer. IF 0.655].

13. Пайзуллаханов М.С., Ш.А.Файзиев, Ш.Р.Нурматов, Ж.З.Шерматов. Особенности синтеза титаната бария в поле концентрированной световой энергии.//Гелиотехника 2013 №4, 65-68. [05.00.00, №1].

14. M.S.Paizullakhanov, Sh.A.Faiziev, Sh. R. Nurmatov, Zh. Shermatov. Synthesis Features of Barium Titanate in the Field of Concentrated Light Energy. // Applied Solar Energy, 2013, V.49, №4, p.248-250[№41.SCImagoSJR, IF: 0.251].

15. Ш.А.Файзиев, М.С.Пайзуллаханов, Ш.Нурматов. Керамические материалы, синтезированные на большой солнечной печи.//Проблемы энерго- и ресурсосбережения. 2011, Спецвыпуск, с.136-141. [05.00.00, №21].

16. Sh. Faiziev, M.S.Paizullakhanov, S. Mukhsimov. Glassceramic materials of pyroxene composition synthesized on a large solar furnace.//Applied Solar Energy (2010) 46 (4), 301-303. [№41. SCImago SJR, IF: 0.251].

II бўлим (II часть, part II)

17. Акбаров Р.Ю., Пайзуллаханов М.С., Особенности создания различных энергетических режимов в фокальной зоне большой солнечной печи.// Доклады международной конференции ФТИ 2017г Ташкент. С.167-170.

18. У.Ахунбабаев, Ш.А.Файзиев, И.Туйчиев, Пайзуллаханов М.С. Разработка ситалловых нитеводителей для шелкомотального оборудования// Доклады международной конференции 27-28.08.2017, Маргилан.

19. M.S.Paizullakhanov, I.Atabaev. Solar Energy use for Syntheses of Functional Ceramics.//International Conference on Electrical, Mechanical and Industrial Engineering (ICEMIE2016). January 24-25, 2016, Bangkok, Thailand

20. Атабаев И.Г., Пайзуллаханов М.С, Файзиев Ш.А., Ражаматов О., Нодирматов Э.З., Гиясова Ф. Влияние добавок Fe₂O₃ на свойства титаната бария. //Доклады конференции НПО «Физика-Солнце» АН РУз им. С.А. Азимова, Ташкент 2016, с.243-244.

21. Атабаев И.Г., Пайзуллаханов М.С, Файзиев Ш.А., Ражаматов О., Нодирматов Э.З., Гиясова Ф. Ситалловые материалы пироксенового состава, синтезированные на большой солнечной печи.//Доклады конференции институт Материаловедения. Ташкент 2016, с.224-226.

22. Атабаев И.Г., Пайзуллаханов М.С, Шерматов Ж.З. Нодирматов Э.З. Особенности стеклокристаллических материалов, синтезированных на солнечной печи.//Доклады конференции института Материаловедения, Ташкент 2016, с.226-230.

23. Файзиев Ш., Пайзуллаханов М., Шерматов Ж. Износостойкий стеклокерамический материал, полученный на солнечной печи.//Доклады Республиканской конференции ФТИ. 2015г.Ташкент, с.456-460.

24. Пайзуллаханов М.С, Ж.Шерматов. Синтез перовскитовой структуры на солнечной печи.//Доклады международной конференции ФТИ 6-7 ноябрь 2014. Ташкент 2014. с.204-205.

25. Пайзуллаханов М.С, Ш.Р.Нурматов, А.Кучкаров. Синтез титанатов бария и стронция в поле концентрированной световой энергии.//Доклады международной конференции ФТИ 2013г Ташкент, с.202-204.

Автореферат «Til va adabiyot ta'limi» журналі тахририятида тахрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Босишга рухсат этилди: _____ 2019 йил
Бичими 60x45 ¹/₈, «Times New Roman»
гарнитурара рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табағи 4,5. Адади: 100. Буюртма: № _____.

Ўзбекистон Республикаси ИИВ Академияси,
100197, Тошкент, Интизор кўчаси, 68.

«АКАДЕМИЯ НОШИРЛИК МАРКАЗИ»
Давлат унитар корхонасида чоп этилди.