

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVII

№ 5

Москва
2023

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVII,
У78 № 5 (267). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2023. – 192 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XIX Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2023», XXXVII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2023», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

Высокотемпературные материалы и технологии

Асаев В.А., Бурлов И.Ю. Получение и свойства сульфоалюминатного цемента на основе техногенных отходов химических производств	7
Безводицкая А.А., Баринаова О.П., Кроль И.М., Зыкова М.П. Кобальтсодержащие пигменты виллемитового ряда на основе кремнеземистого биогенного сырья	10
Беляков А.В., Пашков О.Д., Василевская Т.С. Временные технологические связи для пленочного литья в технологии ЛТСС	14
Беляков А.В., Пашков О.Д., Епифанова К.А. Временные технологические связи для шликерного литья на основе корунда	17
Беляков А.В., Пашков О.Д., Омельчук Т.А. Способы формования изделий из биокерамики	19
Беляков А.В., Пашков О.Д. Кинетика впитывания в керамические гранулы при шликерном литье	21
Демаков А.М., Кучеряев К.А., Хайрутдинова Д.Р., Оболкина Т.О., Попова Н.А. Получение пористых керамических материалов на основе диоксида циркония с применением поливинилового спирта в качестве порообразователя.....	23
Дерябин Е.А., Лукин Е.С., Попова Н.А., Рыбальченко С.И., Петухова Е.О., Никитина Д.М., Пашков О.Д., Жуков А.В. Влияние эвтектидной добавки $Al_2O_3-ZrO_2-TiO_2$ на плотность, микроструктуру и механические свойства керамики из Al_2O_3	26
Евгеньев А.А., Юрков А.Л., Абрамов С.М. Спекание композиционной керамики на основе нитрида алюминия.....	31
Жарков В.А., Пашков О.Д., Овечкина В.А., Белякова Н.Э., Юрков А.Л. Способы получения плотных материалов на основе SiC (обзор)	34
Жарков В.А., Пашков О.Д., Овечкина В.А., Белякова Н.Э., Юрков А.Л. Активированное спекание материалов на основе SiC (обзор).....	36
Жарков В.А., Пашков О.Д., Овечкина В.А., Белякова Н.Э., Юрков А.Л. Исследование процессов фазообразования материалов на основе реакционно спеченного нитрида кремния	39
Золотцев А.В., Макаров Н.А., Анисимов В.В., Абдурахимова А.У. Получение диэлектрического материала из тонкодисперсных порошков в системе $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ с введением спекающей добавки La_2O_3 для микроволновой техники	42
Казаков С.А., Чернышев И.А., Макаров Н.А. Влияние элементного состава концентрата на качество кварцевой керамики	45

Кетлер А.Р., Лемешев Д.О.

Влияние добавок Y_2O_3 , Sc_2O_3 и TiO_2 на свойства керамики на основе диоксида циркония . 49

Климова М.А., Пономарев И.В., Трусова Е.А., Вартамян М.А.

Роль графена в формировании каталитической активности Mn-Ce-оксидного композита в окислении CO 53

Котов А.Н., Вартамян М.А., Беляков А.В.

Исследование пластичности и чувствительности к сушке некоторых глин российских месторождений для возможности их использования в производстве фарфоро-фаянсовых изделий..... 57

Кравченко А.А., Шишканов М.В., Шубабко О.Э., Вартамян М.А.

Анализ влияния добавки оксида марганца (III) на некоторые свойства керамики системы $TiO_2-Al_2O_3-ZrO_2-MgO$ 60

Кубанская А.С., Анискин М.В., Корчунов И.В.

Влияние золошлаковых отходов на гидратацию цемента в условиях отрицательных температур 62

Кучеряев К.А., Демаков А.М., Антонова О.С., Попова Н.А.

Синтез порошкового гидроксиапатита в среде поливинилпирролидона 65

Лемешев Д.О., Губарев В.И.

Исследование добавок в корундовую керамику и их влияния на свойства получаемого материала. (Обзор) 69

Малахова А.Э., Андреев Д.В., Попова Н.А.

Гидротермальный синтез диоксида циркония в водных растворах аммиака и карбамида . 72

Наумов А.С., Веселов И.А., Липатьев А.С., Федотов С.С., Шахгильдян Г.Ю., Сигаев В.Н.

Фемтосекундная лазерная запись волноводных структур в объеме термостабильного ситалла..... 74

Наумов А.С., Липатьев А.С., Федотов С.С., Веселов И.А., Шахгильдян Г.Ю., Сигаев В.Н.

Пространственно-селективная аморфизация оптических ситаллов системы $ZnO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ под действием лазерного излучения..... 77

Никитина Д.М., Лукин Е.С., Попова Н.А., Петухова Е.О., Пашков О.Д., Жуков А.В.

Влияние ZrO_2 на дисперсность, морфологию и фазовый состав порошка гидроксиапатита, полученного осаждением из водных растворов 80

Павлов С.С., Юрков А.Л., Андрианов М.А.

Измерение микротвердости композиционного материала на основе кубического нитрида бора с керамическим связующим 83

Перкин Ю.А., Пимкин Р.А., Конкина К.А.

Интенсификация метода шликерного литья при получении специальных огнеупоров из волластонитовой керамики 86

Пимкин Р.А., Перкин Ю.А.

Исследование процессов формирования слоистых структур с газоплотным твердым электролитом на основе ZrO_2 для твердооксидных топливных элементов 90

Плюхин К.П., Пашков О.Д., Овечкина В.А., Белякова Н.Э., Юрков А.Л. Реакционное спекание бескислородных материалов на основе Si-SiC; SiC-SiC, Si₃N₄ (обзор).....	93
Рожкова Е.М., Захаров А.И. Формование тонкостенной керамики с использованием бумажных матриц	95
Рыбальченко С. И, Попова Н.А., Дерябин Е.А., Лукин Е.С., Жуков А.В., Пашков О.Д. Влияние нитрида и карбида титана на структуру и свойства керамики в системе Al₂O₃ – ZrO₂, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания	97
Столяров В.Д., Шубабко О.Э., Вершинин Д.И. Низкотемпературная керамика на основе Li₂MgTi₃O₈ со спекающей добавкой в системе Li₂O-V₂O₃	101
Ступалев Д.Э., Портнов М.А., Никитина М.А., Красотина А.И., Вартамян М.А. Аттестация техногенного сырья для производства динасовых огнеупоров	105
Удинцева Я.Е., Спиридонов Ю.А., Кирсанова С.В. Получение термохромных глазурей с использованием пигмента на основе ортованадата хрома III.....	108
Храмцова А.В., Кроль И.М., Баринаова О.П. Исследование влияния кобальта на спектральные характеристики стекла состава 65ZnO-25B₂O₃-10SiO₂	111
Аверочкин Е.М., Волосатова А.А., Потапова Е.Н. Ответственный выбор поставщиков строительных материалов	115
Анискин М.В., Корчунов И.В., Кубанская А.С. Влияние нанокремнезема и комплексных добавок на прочностные характеристики цемента при различных температурах	118
Аунг Чжо Ньейн, Китаева А.А., Потапова Е.Н. Влияние вида цемента на состав и свойства гипсоцементно- пуццоланового вяжущего	121
Бечин С.Н. Урбанов А.В., Потапова Е.Н. Влияние модифицирующих добавок на свойства цемента	124
Волобуева Т.М., Елизарова Ю.А., Захаров А.И. Высокотемпературные керамические материалы в системе ZrO₂-Cr₂O₃	127
Затяева Д.А., Бурлов И.Ю. Повышение коррозионной стойкости цемента в присутствии термоактивированных глин	131
Киселев М.О., Потапова Е.Н. Влияние минеральных добавок на свойства сульфоалюминатного цемента.....	135
Китаева А.А., Потапова Е.Н. Влияние добавок на основе модифицированных полисахаридов на свойства гипсового вяжущего и портландцемента.....	139
Колмогоров А.Ю., Корчунов И. В., Потапова Е.Н. Влияние содержания метакаолина в составе карбонатсодержащих цементов на морозостойкость цементного камня	142

Конкина К.А., Маслова Е.В., Перкин Ю.А. Анализ методов формования толстостенных заготовок из шликеров кварцевой керамики (обзор)	145
Максимова В.Е., Попова Н.А, Макаров Н.А. Композиционные материалы на основе MgO для цветной металлургии	148
Мин Хеин Хтет, Потапова Е.Н. Синтез сульфоалюминатного клинкера в присутствии щелочей	151
Парамонова Н.Д., Вартанян М.А., Данилов Е.А. Об особенностях фазового перехода пироклор-перовскит при кристаллизации порошков цирконат-титанат свинца $PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$, полученных золь-гель методом	154
Пономарева П.В., Потапова Е.Н. Влияние ангидритового вяжущего на свойства гипсоцементно-пуццолановой композиции	157
Поскотинова А.М., Шургая Н.С., Холодова В.В., Вершинин Д.И. Получение монофазных порошков $Li_2ZnTi_3O_8$ заданного гранулометрического состава ...	160
Серпичев А.С., Бурлов И.Ю. Влияние сырьевых материалов на свойства сульфоалюминатного цемента	164
Смольская Е.А., Потапова Е.Н. Влияние комплексной добавки известняка и кальцинированной глины на свойства низкоуглеродного цемента	168
Тарасенко М.А., Золотцев А.В., Макаров Н.А. Диэлектрических свойства материалов из тонкодисперсных порошков $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$, полученных различными методами	172
Турушева Е.В., Сивков С.П. Использование закристаллизованных сталерафинировочных шлаков в качестве реакционно-активной минеральной добавки в цементе	175
Урбанов А.В., Потапова Е.Н. Применение модификаторов свойств цемента в качестве интенсификаторов помола	179
Фисенко Д.И., Потапова Е.Н. Влияние модифицирующих добавок на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с термоактивированной глиной	183
Харин О.И., Анисимов В.В., Макаров Н.А., Абдурахимова А.У. Получение керамики на основе титаната циркония-олова твердофазовым синтезом	186
Штах Е.А., Андреев Д.В., Захаров А.И. Формовочная ювелирная смесь на основе гипса и кристобалита, полученного из золы рисовой шелухи	189

УДК 666.9

Асаев В.А., Бурлов И.Ю.

Получение и свойства сульфатоалюминатного цемента на основе техногенных отходов химических производств

Асаев Владимир Александрович – магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии композитных и вяжущих материалов; 180586@muctr.ru.

Бурлов Иван Юрьевич – кандидат технических наук, заведующий кафедрой химической технологии композитных и вяжущих материалов; burlov.i.i@muctr.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

В статье рассматривается возможность получения сульфатоалюминатного клинкера из отходов химической и металлургической промышленности, таких как фосфогипс мел, металлургический шлак. Рассмотрено влияние химического состава сырьевой смеси на минералогию сульфатоалюминатного клинкера и свойства полученного вяжущего

Ключевые слова: сульфатоалюминат кальция; короткие сроки схватывания; рентгенофазовый анализ; сканирующая электронная микроскопия.

PRODUCTION AND PROPERTIES OF SULPHOALUMINATE CEMENT BASED ON MAN-MADE CHEMICAL WASTES

Asaev V.A.¹, Burlov I.Y.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The paper considers the possibility of obtaining sulphoaluminate clinker from chemical and metallurgical wastes such as phosphogypsum, chalk, metallurgical slag. Influence of chemical composition of a raw mixture on mineralogy of sulphoaluminate clinker and properties of the received binder is considered.

Key words: calcium sulphoaluminate; short-term setting; X-ray phase analysis; scanning electron microscopy.

Введение

В настоящий момент большое разнообразие строительных конструкций, особенности их сооружения, а так же разнообразие рабочих сред определяет необходимость в наличии широкого ассортимента цементов, обладающих особыми эксплуатационными свойствами, которые позволяют им быть использованными при строительстве гидротехнических сооружений, промышленном производстве преднапряжённых железобетонных конструкции, полотен автомагистралей и взлётно-посадочных полос, при ускоренном возведении многоэтажных сооружений и омоноличенных конструкций [1]. Несмотря на несомненные успехи, достигнутые в сфере разработки вяжущих составов, в настоящее время всё еще существуют задачи по ускорению и удешевлению производственных процессов, включение в сырьевую базу широкого ассортимента побочных продуктов химических производств.

Производство железобетонных изделий и сооружений из портландцемента связано с преодолением трудностей, вызванными усадкой, воздающей растягивающие напряжения, порой превышающие прочность цементного камня и приводящие к снижению эксплуатационных свойств.

Сульфатоалюминатные цементы имеют набор свойств, выгодно отличающих от портландцементов. Химическая и металлургическая промышленность производит широкий ассортимент побочных продуктов производства, нередко богатых элементами, необходимыми в составе клинкера, что делает их потенциально применимыми, в связи с чем разработка технологии производства сульфатно-алюминатного

клинкера на основе оных представляет практический и научный интерес.

САЦ является одним из видов минеральных вяжущих, содержащих повышенное количество гипса. С увеличением объема вводимого гипса до 9%, свойства САЦ меняются от быстросхватывающегося до безусадочного и самонапрягающего. Быстрое твердение САЦ определяется наличием высокоосновных алюминатов кальция С3А, С12А7, которые гидратируются в течение нескольких минут, а также сопровождаются мгновенным образованием эттрингита, который развивается в форме достаточно многочисленных игольчатых кристаллов, заполняющих поры цементной матрицы. Данный кристаллогидрат обеспечивает высокую начальную прочность САЦ и его последующее быстрое твердение [2]. В промышленности сульфатоалюминатные цементы получают с использованием высококачественного природного сырья. Повышенный интерес к данному типу цементов также связан с возможностью снижения выбросов CO₂, в связи с пониженной температурой обжига, в сравнении с портландцементом. Однако в связи с постепенным исчерпанием месторождений сырья, использовании оных другими отраслями промышленности, а также значительным количеством накопленных отходов химической промышленности, нуждающихся в хранении и переработке, актуален вопрос использования вышеупомянутых отходов в качестве перспективных сырьевых материалов для данного типа вяжущих материалов. Данные материалы можно разбить на три группы, разделённые по содержанию основных оксидов.

- 1) Источники оксида кальция.
- 2) Источники оксида алюминия.
- 3) Источники серы (сульфаты)

В данной работе в качестве компонентов сырья используются следующие материалы, соответственно группам: химически осаждённый мел, алюмооксидная смесь СаО, фосфогипс.

Экспериментальная часть

Химический состав материалов, используемых в синтезе клинкера в данной работе, представлен в табл.1.

Таблица 1 Химический состав сырья

Компонент	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	R ₂ O	TiO	ППП	Сумма
Мел	50,29	1,51	2,81	0,03	0,03	0,10	0,00	0,00	45,23	100,00
Фосфогипс	39,97	2,29	1,13	0,42	0,24	55,95	0,00	0,00	0,00	100,00
Алюмооксидная смесь СаО	10,40	8,83	49,75	5,40	5,50	0,00	17,66	0,00	2,45	100,00

Материалы подготавливались к смешиванию сушкой в сушильном шкафу до прекращения потери массы, измельчались в шаровой мельнице до полного прохождения через сито 008.

В состав САК входит, в целом, 5 высокотемпературных минералов. Минералогический состав: 1. C₃A₃S̄ (C₄A₃S̄) – сульфалоюминат кальция; 2. C₂S – белит; 3. C₄AF – четырехкальциевый алюмоферрит (браунмиллерит); 4. C₂AS – алюмосиликат кальция (геленит); 5. C₁₂A₇ – майенит.

При выпуске сульфалоюминатного клинкера необходимо стремиться к достижению сульфатного модуля равным 0,26, а алюминатного к 1,82. Эти величины отражают соотношение соответствующих трех окислов в C₃A₃S̄, т.к. синтез сульфалоюмината кальция лимитируется процессом диссоциации ангидрида и скоростью связывания Al₂O₃. Помимо данных значений в этой работе рассматривались составы со значениями данных модулей значительно отличавшимися от рекомендуемых.

Повышение количества фосфогипса в образцах 6, 7 обусловлено результатами исследования образца №4(5) методом РФЛА, показавшим содержание S = 3,15 масс. %, что, если принять, что вся сера связана в составе

сульфоалюмината кальция, ограничивает содержание сульфалоюмината кальция в клинкере 60 масс. %.

Таблица 2 Соотношение компонентов в сырьевой смеси

Номер образца	Содержание компонентов смеси, масс. %		
	Фосфогипс	Алюмооксидная смесь СаО	Мел
1	15	35	50
2	15	40	45
3	15	45	40
4	15	50	35
5	11,5	46,75	41,75
6	22,5	45,6	31,9
7	24	50	26

Обжиг образцов проводился при 1300 С°, повышение температуры на протяжении 3 часов с последующей выдержкой при максимально температуре на протяжении 1 часа, после чего подвергались помолу в шаровой мельнице до полного прохождения через сито 008. Исследования о наличии свободного оксида кальция методом титрования не обнаружили следов свободного оксида кальция во всех образцах, помимо образца №1, где X_{СаО} = 1,24%.

Таблица 3 Химический состав клинкеров

№ обр.	Содержание оксидов в клинкерах, масс. %								
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	R ₂ O	Sm	Am
1	46,37	5,58	25,31	2,62	0,61	11,26	8,24	0,476	0,97
2	42,62	5,92	27,74	2,91	0,66	10,97	9,19	0,424	1,307
3	39,05	6,24	30,04	3,18	0,70	10,70	10,08	0,382	1,813
4	35,66	6,54	32,24	3,43	0,75	10,44	10,94	0,347	2,656
5	39,08	6,44	31,52	3,32	0,72	8,31	10,60	0,283	1,774
6	36,11	6,09	28,91	3,11	0,70	15,31	9,77	0,569	2,789
7	32,85	6,31	30,51	3,31	0,73	15,86	10,41	0,559	5,347

Результаты рентгенофазового анализа

Составы под номерами 1 и 2 имеют неудовлетворительный состав (рис.1). Основными минеральными фазами состава №1 являются маянит (пики 4,88; 2,68 Å) и геленит (2,82 Å). Их содержание в образце №2 остается высоким, несмотря на появление сульфалоюмината кальция, в результате чего данные образцы не представляют интерес для дальнейшего изучения. Образцы 3, 4, 5 обнаруживают относительно высокое содержание сульфалоюмината кальция (пики 3,75; 2,16; 2,65 Å), помимо этого наличествуют характерные пики белита. В образце 5 обнаруживается относительно небольшое количество маянита. Пиков свободного оксида кальция и ангидрита не наблюдается.

Образец 4 близок к оптимальному по минералогическому составу.

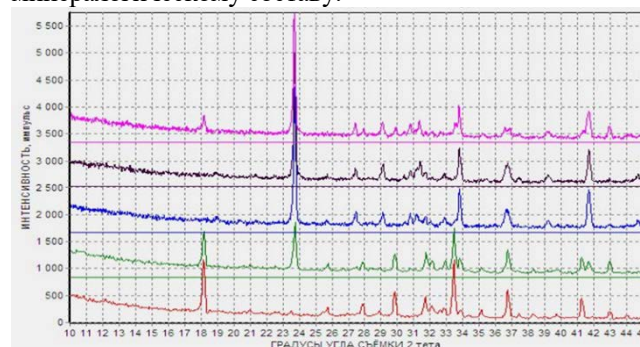


Рисунок 1 Сравнение рентгенограмм образцов 1-5 снизу вверх соответственно

Ниже обсуждаются результаты анализа образцов № 6,7 (рис. 2,3).

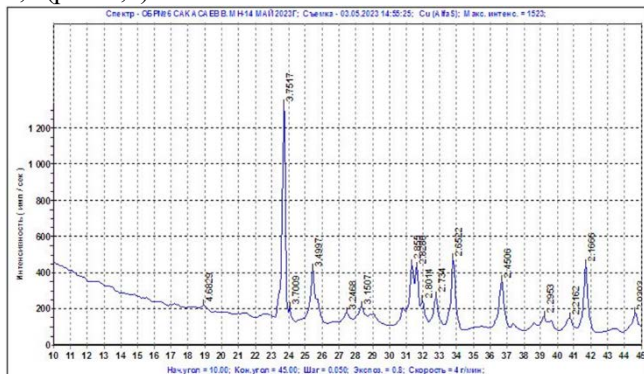


Рисунок 2 Рентгенограмма образца №6

Значительным отличием образца №6 является наличие ангидрита (3,4997; 2,8550; 2,2165 Å). Основным компонентом остается сульфалоуминат кальция (3,7517; 2,6522; 2,1666 Å), помимо которого наблюдаются пики белита (2,8550; 2,8286; 2,8014 Å). Наличие ангидрита вызвано неполным связыванием сульфатов $C_{12}A_7$.

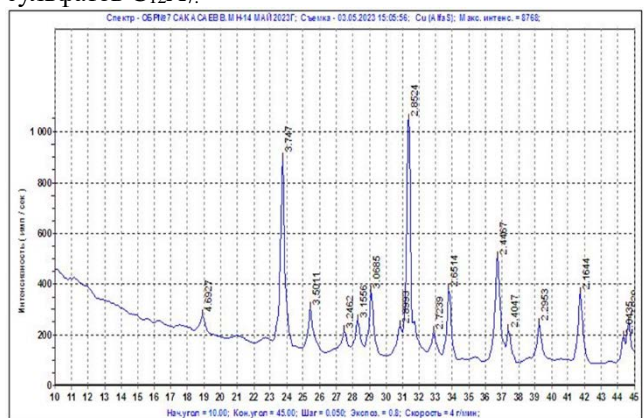


Рисунок 3 Рентгенограмма образца №7

Данный образец имеет неудовлетворительный состав в силу высокого содержания геленита (2,8524; 3,0685 Å), что объясняется повышенным количеством алюмооксидной смеси в составе сырьевой смеси.

Элемент	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe
Вес. %	4,68	47,47	3,74	0,64	1,87	12,12	4,30	3,15	0,25	0,34	20,26	1,18
Ат. %	7,96	60,54	4,02	0,57	1,57	9,16	3,12	2,00	0,15	0,18	10,31	0,43

Если предположить, что вся сера связана в сульфалоуминате кальция, то путем расчётов было выявлено, что содержание вышеназванного минерала не превышает 60 масс. %. В таком случае целесообразно увеличивать количество фосфогипса в составе наряду с алюминатным компонентом, однако на примере образца №7, а также №1 и №2, становится ясно, что повышение количества алюминатного компонента в сырьевой смеси приводит к образованию геленита, в силу повышенного содержания SiO_2 , составляющего 8,83%. В данном случае целесообразен ввод в шихту дополнительного источника алюминия, в качестве которого могут использоваться бокситы.

Определение сроков схватывания при нормальной густоте полученных цементов проводились в отношении составов №3,4,5,6.

Таблица 1 Сроки схватывания цементов

Клинкер	№3	№4	№5	№6	№7
Начало схватывания, мин	5	22	7	9	21
Конец схватывания, мин	10	35	12	14	40

Физико механические испытания образцов, приготовленных при нормальной густоте, твердевших в первые сутки в условиях влажной атмосферы, в дальнейшем в воде представлены в следующей таблице.

Таблица 5 Прочностные характеристики образцов

№ Образца цемента	Предел прочности при сжатии в соответствующие сутки, МПа		
	1 сутки	3 сутки	7 сутки
3	12,86	19,73	22,50
4	18,6	23,33	45,96
5	16,43	20,76	23,44
6	19,54	22,15	24,40
7	11,34	15,73	19,48

Полученные результаты исследования показывают возможность получения сульфалоуминатных вяжущих на основе используемых в данной работе материалов. Наилучшие результаты имеет образец №4, фазовый состав которого наиболее соответствует сульфалоуминатному цементу. Остальные образцы, имея явные отклонения в составе проявляют худшие характеристики, в силу пониженной гидравлической активности при наличии геленита, или же при явлении перекристаллизации, свойственной продуктам гидратации маенита. Однако показатели образца №4 не могут считаться высокими. Проведенное исследование образца №4 методом РФЛА уточнило элементный состав данного образца.

Таблица 6 Элементный состав образца №4

Элемент	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe
Вес. %	4,68	47,47	3,74	0,64	1,87	12,12	4,30	3,15	0,25	0,34	20,26	1,18
Ат. %	7,96	60,54	4,02	0,57	1,57	9,16	3,12	2,00	0,15	0,18	10,31	0,43

Список литературы

- Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфалоуминатные цементы. - ИБ № 3830 изд. - Москва: Стройиздат, 1986.
- Кузнецова Т.В. Глиноземистый цемент и его разновидности. - Москва: 1984.
- Glasser F.P., Zhang L. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate–belite compositions. Cement and Concrete Research. 2001. Vol. 31. No. 12. Pp. 1881–1886.
- Belite-calcium sulfoaluminate cement prepared with phosphogypsum: Influence of P_2O_5 and F on the clinker formation and cement performances. Construction and Building Materials Volume 203, 10 April 2019, P. 432-442
- Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Физикохимические свойства сульфатированных клинкеров. М.: ВНИИЭСМ, 1991. 55 с.

УДК 667.622.1

Безводицкая А.А., Баринаова О.П., Кроль И.М., Зыкова М.П.

Кобальтсодержащие пигменты виллемитового ряда на основе кремнеземистого биогенного сырья

Безводицкая Алина Александровна, бакалавр 4-го года обучения кафедры общей технологии силикатов; Alinabezv@gmail.com

Баринаова Ольга Павловна, к.т.н., доцент кафедры общей технологии силикатов; opbar@rambler.ru

Кроль Игорь Михайлович, ассистент кафедры общей технологии силикатов;

Зыкова Марина Павловна, к.х.н., научный сотрудник лаборатории функциональных материалов и структур для фотоники и электроники;

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125047 Миусская пл., 9.

Исследована возможность получения керамических кобальтсодержащих пигментов виллемитового ряда с использованием золы рисовой шелухи в качестве источника оксида кремния, получены пигменты синего цвета различной интенсивности, определены их спектральные и цветовые характеристики, опробовано получение декоративного покрытия.

Ключевые слова: виллемит, силикат цинка, керамические пигменты, зола рисовой шелухи, легирование ионами кобальта.

COBALT-CONTAINING PIGMENTS OF THE WILLEMITE SERIES BASED ON SILICA BIOGENIC RAW MATERIALS

Bezvodizkay A.A., Barinova O.P., Krol I.M., Zykova M.P.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The possibility of obtaining ceramic cobalt-containing pigments of the willemite series using rice husk ash as a source of silicon oxide was studied, blue pigments of various intensities were obtained, their spectral and color characteristics were determined, and a decorative coating was tested.

Key words: willemite, zinc silicate, ceramic pigments, rice husk ash, doping with cobalt ions.

Введение

Пигменты широко используются для создания декоративных покрытий в различных отраслях [1,2,3]. В трудах отечественных и зарубежных исследователей для пигментов разработаны классификации, определены основные функциональные свойства, приведены различные составы и рассмотрены перспективные области применения [1-4]. В настоящее время созданы современные обзорные базы данных по свойствам и составам пигментов [5-7].

К керамическим пигментам, которые широко используются для декорирования посуды, плитки различных видов и других обжиговых изделий, предъявляются особые требования по стойкости к воздействию повышенных температур [4]. Для обеспечения термостойкости разработаны пигменты на основе тугоплавких соединений [1,4]: различных рядов алуминатов, силикатов и др., например, пигменты на основе виллемита, легированные ионами хромофорами. Виллемит, ортосиликат цинка состава $Zn_2 \cdot SiO_4$, принадлежит к островным силикатам, имеет пространственную группу $R\bar{3}$. Благодаря особенностям кристаллической структуры силикат цинка хорошо легируется ионами переходных металлов, в том числе и ионами кобальта, которые и формируют синий цвет пигмента [8,11].

При синтезе пигментов на основе силикатов в качестве источника оксида кремния можно использовать не только химические реактивы, но и высоко кремнеземистые природные материалы, например, отходы производства риса – золу рисовой

шелухи, содержащую не менее 80% оксида кремния [9,10]. Ее использование позволит утилизировать непрерывно накапливающиеся биогенные отходы сельского хозяйства с получением востребованных материалов [9,10].

Таким образом, синтез и исследование свойств кобальт-виллемитового керамического пигмента с использованием возобновляемого биогенного сырья актуален.

Экспериментальная часть

Кобальтсодержащие пигменты виллемитового ряда (ортосиликат цинка) состава $Co_xZn_{2-x}SiO_4$, где x — содержание Co^{2+} , синтезировали раствор расплавленным методом в корундовых тиглях в муфельной печи марки SNOL 8.2/1100 при температуре 1050 °C и времени выдержки 2 часа, с последующим охлаждением до температуры 20°C в режиме остывающей печи.

Исходными реактивами служили оксид цинка ZnO марки «ч», (ГОСТ 10262-73), карбонат кобальта марки «ч.д.а.» (ГОСТ 5407-78). В качестве источника кремнеземистого сырья была использована зола рисовой шелухи, содержащая 82 – 86 мас. % оксида кремния.

Исследование спектров диффузного отражения полученных порошков проводили с использованием спектрофотометрического комплекса Ocean Optics (UV/VIS) в диапазоне длин волн 300-1100 нм (волновое число ν – от 9091 см⁻¹ до 33333 см⁻¹).

Цветовые характеристики кристаллических порошков пигментов определяли при помощи конвертера цветов Color Scheme [12]. Для полученных

пигментов оценивали цветовой код HEX, название цвета, цветовые характеристики в моделях RGB, CMYK, CIEXYZ и CIELab.

Обсуждение результатов

Для исследований красящей способности кобальта в виллемитовом ряду синтезированы 9 составов пигментов с содержанием Co^{2+} от 0,005 моль% до 0,20 моль% (таблица 1), в качестве источника оксида

кремния использована зола рисовой шелухи без дополнительной обработки.

Шихта для синтеза после гомогенизации представляла собой порошок серого цвета различной интенсивности (рис. 1 а); после термической обработки при температуре 1050 °С, времени выдержки 2 часа порошок спекался и приобретал синий цвет, например, для концентрации Co^{2+} 0,10 моль% пигмент имел ярко синий цвет (рис.1 б)

Таблица 1. Составы, синтезированных методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве, ортосиликатов кобальта-цинка

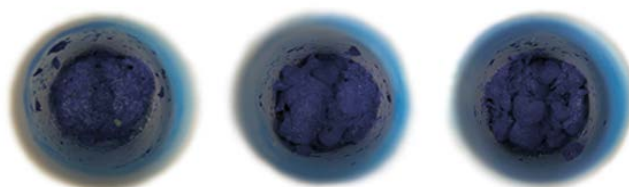
№ пигмента	Состав пигмента	Содержание Co^{2+} , моль%	№ пигмента	Состав пигмента	Содержание Co^{2+} , моль%
1	$\text{Zn}_{1,995}\text{Co}_{0,005}\text{SiO}_4$	0,005	6	$\text{Zn}_{1,910}\text{Co}_{0,090}\text{SiO}_4$	0,090
2	$\text{Zn}_{1,99}\text{Co}_{0,01}\text{SiO}_4$	0,010	7	$\text{Zn}_{1,900}\text{Co}_{0,100}\text{SiO}_4$	0,100
3	$\text{Zn}_{1,970}\text{Co}_{0,030}\text{SiO}_4$	0,030	8	$\text{Zn}_{1,880}\text{Co}_{0,120}\text{SiO}_4$	0,120
4	$\text{Zn}_{1,950}\text{Co}_{0,050}\text{SiO}_4$	0,050	9	$\text{Zn}_{1,800}\text{Co}_{0,200}\text{SiO}_4$	0,200
5	$\text{Zn}_{1,920}\text{Co}_{0,080}\text{SiO}_4$	0,080			



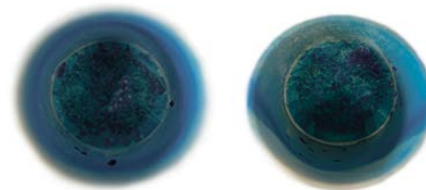
$\text{Co}_{0,080}\text{SiO}_4$ $\text{Zn}_{1,910}\text{Co}_{0,090}\text{SiO}_4$ $\text{Zn}_{1,900}\text{Co}_{0,1}$



а



$\text{Zn}_{1,920}\text{Co}_{0,080}\text{SiO}_4$ $\text{Zn}_{1,910}\text{Co}_{0,090}\text{SiO}_4$ $\text{Zn}_{1,900}\text{Co}_{0,100}\text{SiO}_4$



$\text{Zn}_{1,880}\text{Co}_{0,120}\text{SiO}_4$ $\text{Zn}_{1,800}\text{Co}_{0,200}\text{SiO}_4$

б

Рис. 1 Внешний вид образцов пигмента состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$ а- до синтеза и б – после синтеза

Синтезированные кобальтсодержащие пигменты виллемитового ряда имели цвет от голубого до темно-синего с фиолетовым оттенком в зависимости от концентрации иона Co^{2+} . Палитра полученных синих цветов приведена на рисунке 2. Показано, что биогенное кремнеземистое сырье на основе золы рисовой шелухи без дополнительной ее очистки позволяет получать пигменты интенсивной окраски. Однако, при концентрации Co^{2+} 0,005 моль% возможно искажение цвета (рис.2). Установлено, что кобальт обладает высокой красящей способностью в цинк силикатной системе, позволяет получать при концентрациях Co^{2+} 0,01 моль% - 0,20 моль% интенсивно окрашенные пигменты синего цвета. Влияние концентрации кобальта на спектральные свойства кристаллических порошков пигментов состава $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{SiO}_4$ исследованы в диапазоне концентраций от 0,005 до 0,20 моль% (рис.3).



Рис. 2. Палитра синтезированных кобальтсодержащих пигментов виллемитового ряда.

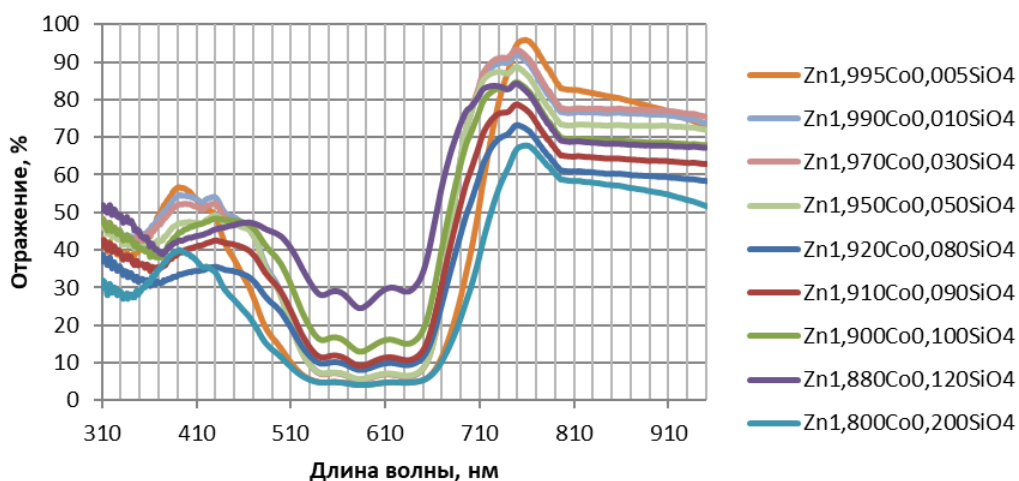


Рис.3. Спектры диффузного отражения синих пигментов виллемитового ряда на основе золы рисовой шелухи

Анализ спектров диффузного отражения в диапазоне длин волн 300 нм - 1000 нм показал, что для всех составов синтезированных силикатов цинка, легированных кобальтом, формируется широкая полоса поглощения в диапазоне 400 - 800 нм, которая и определяет синий цвет пигментов. Характеристики полосы поглощения: начало ($\lambda_{нач}$) и окончание ($\lambda_{кон}$) полосы поглощения и ее ширина ($\Delta\lambda$) приведены в таблице 2. Установлено, что с увеличением концентрации кобальта интенсивность полосы поглощения пигментов возрастает.

Оценка цветовых характеристик синтезированных пигментов виллемитового ряда проведена при помощи конвертера цветов Color Schem. Для всех составов пигментов определены цветовой код HEX, название цвета.

Результаты определения цветовых характеристик синтезированных пигментов на основе

золы рисовой шелухи в моделях RGB, CMYK, CIEXYZ и CIELab приведены в таблице 4.

Таблица 2. Характеристики полосы поглощения спектров диффузного отражения ортосиликатов $Co_xZn_{2-x}SiO_4$

Состав	Параметр			
	$\lambda_{нач}$, нм	$\lambda_{кон}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	A, %
Zn _{1,995} Co _{0,005} SiO ₄	399	742	343	5,9
Zn _{1,990} Co _{0,010} SiO ₄	428	726	298	7,5
Zn _{1,970} Co _{0,030} SiO ₄	426	726	300	7,2
Zn _{1,950} Co _{0,050} SiO ₄	426	724	298	8,3
Zn _{1,920} Co _{0,080} SiO ₄	423	750	327	9,6
Zn _{1,910} Co _{0,090} SiO ₄	429	748	319	11,4
Zn _{1,900} Co _{0,100} SiO ₄	430	729	299	16
Zn _{1,880} Co _{0,120} SiO ₄	463	718	255	28
Zn _{1,800} Co _{0,200} SiO ₄	388	768	380	4.8

Таблица 3 Цветовой код HEX, название цвета кобальтсодержащих пигментов виллемитового ряда.

Состав	Код	Образец	Название
Zn _{1,995} Co _{0,005} SiO ₄	#555f68		Маренго
Zn _{1,990} Co _{0,010} SiO ₄	#2d5689		Перламутровый горечавково-синий
Zn _{1,970} Co _{0,030} SiO ₄	#284779		Перламутровый горечавково-синий
Zn _{1,950} Co _{0,050} SiO ₄	#243264		Сигнальный синий
Zn _{1,920} Co _{0,080} SiO ₄	#223a86		Цвет Черного моря
Zn _{1,910} Co _{0,090} SiO ₄	#264a9a		Фиолетово-синий Крайола
Zn _{1,900} Co _{0,100} SiO ₄	#26367b		Сигнальный синий
Zn _{1,880} Co _{0,120} SiO ₄	#262d61		Ультрамариново-синий
Zn _{1,800} Co _{0,200} SiO ₄	#191e50		Сигнальный синий

Таблица 4. Цветовые характеристики кобальтсодержащих пигментов виллемитового ряда в системах CIEXYZ, CIELab и RGB

Состав	CIEXYZ			CIELab			RGB		
	X	Y	Z	L	a	b	R	G	B
Zn _{1,995} Co _{0,005} SiO ₄	10	11	15	40	-4	-7	85	95	104
Zn _{1,990} Co _{0,010} SiO ₄	9	9	25	36	4	-33	45	86	137
Zn _{1,970} Co _{0,030} SiO ₄	7	6	19	29	14	-33	40	71	121
Zn _{1,950} Co _{0,050} SiO ₄	4	4	13	24	3	-30	30	50	100
Zn _{1,920} Co _{0,080} SiO ₄	6	5	23	27	15	-45	34	58	134
Zn _{1,910} Co _{0,090} SiO ₄	9	8	32	34	12	-45	38	74	154
Zn _{1,900} Co _{0,100} SiO ₄	6	4	19	24	28	-43	38	54	123
Zn _{1,880} Co _{0,120} SiO ₄	4	3	12	20	19	-34	38	45	97
Zn _{1,800} Co _{0,200} SiO ₄	2	2	8	15	2	-29	25	30	80

На основании координат в системе CIELab определено положение цвета пигментов на цветовом круге (рис.4): показано, что пигменты имеют синий цвет с оттенком пурпурного.

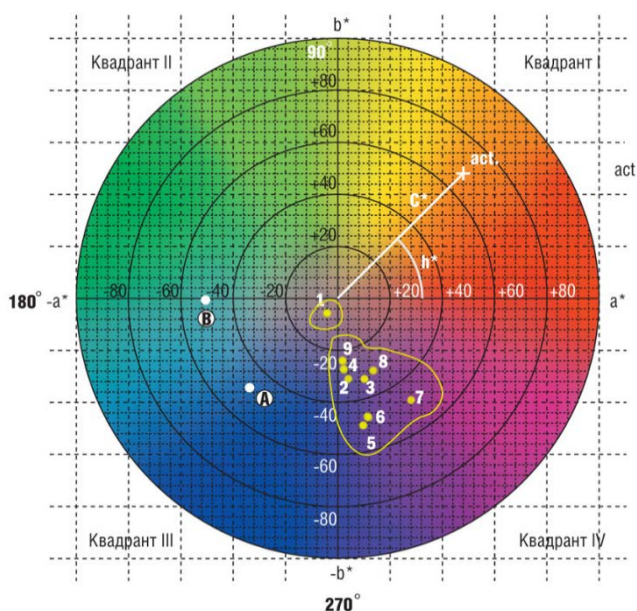


Рис.4. Положение цвета синтезированных пигментов №1-№9 в системе CIELab.

Синтезированные кобальтсодержащие пигменты виллемитового ряда благодаря своей термостойкости могут быть использованы для получения подглазурных красок для декорирования керамики.

Заключение

Показана возможность использования кремнеземистого биогенного сырья (зола рисовой шелухи) для получения кобальтсодержащих пигментов виллемитового ряда синего цвета различной интенсивности и определены их цветовые характеристики.

Список литературы:

1. Пищ И. В., Масленникова Г. Н. Керамические пигменты. – 2005. – 235 с.

- Самченко С. В., Земскова О. В., Козлова И. В. / Технология пигментов и красителей: учебное пособие // М.: МГСУ. – 2015. – 151 с
- Беленький Е. Ф., Рискин И. В. / Химия и технология пигментов, 3-е изд., перераб. и доп. — Ленинград: Госхимиздат, 1960. — 757 с.
- Туманов С. Г. Синтез керамических красок. Физико-химические основы керамики. — М.: Промстройиздат, 1956. — 292 с.
- Пигменты и наполнители. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: http://www.infrahim.ru/sprav/spravochnik/components/pigmenty_i_napolniteli/ (дата обращения: 20.04.2023).
- Пигменты для глазурей и масс в плиточной промышленности [Электронный ресурс]. URL: <https://portalkeramiki.ru/index.php/from-the-world/208-pigmenty-osnovnye-ponyatiya> (дата обращения: 24.04.2023).
- Рынок керамических пигментов, офиц. сайт. Москва [Электронный ресурс] – режим доступа: <https://www.transparencymarketresearch.com/ceramic-pigments-market.html> – Дата обращения: 20.03.2023.
- Туманов, С. Г. Синтез виллемитовых пигментов / С. Г. Туманов, А. И. Глебычева, А. С. Быстриков, Л. П. Иванова // Тр. НИИ Стройкерамики. — 1971, №33. — С. 101-116.
- Ефремова С. и др. Рисовая шелуха как возобновляемое сырье и пути ее переработки // Российский химический журнал. – 2011. – Т. 55. – №. 1. – С. 57-62.
- Лушникова С. Р. Использование вторичных ресурсов переработки шелухи риса // Инновации в науке и практике. – 2019. – С. 149-152.
- Димитров Ц. И., Георгиева М. И., Ибрева Ц. Х. / Синтез и исследование кобальт-виллемитовых керамических пигментов // Евразийский Союз Ученых. – 2018. – №. 5-2 (50). С. 55-58.
- Color Scheme. Конвертер цветов. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://colorscheme.ru/color-converter.html> (дата обращения: 20.02.2023).

УДК 666.3.03.

Беляков А.В., Пашков О.Д. Василевская Т.С.

Временные технологические связки для пленочного литья в технологии LTCC

Беляков Алексей Васильевич – доктор химических наук, профессор кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров, av_bel@bk.ru

Пашков Олег Дмитриевич – магистрант 2-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; tip.lipwork@gmail.com

Василевская Татьяна Сергеевна - магистрант 1-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены виды совместно обжигаемой керамики, технология пленочного литья, основные керамические материалы применяемые в LTCC технологии, а также системы стекол, временные технологические связки.

Ключевые слова: пленочное литье, керамика совместного обжига, временные технологические связки.

TEMPORARY TECHNOLOGICAL BUNDLES FOR FILM CASTING IN LTCC TECHNOLOGY

Belyakov A.V.¹, Pashkov O.D.¹, Vasilevskaya T.S.

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the types of jointly fired ceramics, film casting technology, the main ceramic materials used in LTCC technology, as well as glass systems, temporary technological bundles.

Keywords: film casting, co-firing ceramics, temporary technological bundles.

Введение

В последнее время в связи с быстрым развитием микроэлектроники возрос спрос на миниатюрные микроволновые устройства, способные работать при высокой частоте, обладающие малыми диэлектрическими потерями и большой стабильностью свойств [1]. Технология керамических подложек в целом подразделяется на три:

- 1) Высокотемпературная совместно обжигаемая керамика - температура спекания > 950 °С
- 2) Низкотемпературная совместно обжигаемая керамика - температура спекания ~700-900 °С
- 3) Сверхнизкотемпературная совместно обжигаемая керамика - температура спекания < 600 °С

Гибридные многослойные схемы реализуют путем включения пассивных компонентов в слои подложки, уложенные горизонтально, и соединения их через переходные отверстия, тем самым обеспечивая больше места для установки активных компонентов на поверхности многослойной структуры.

Низкотемпературная совместно обжигаемая керамика (LTCC), представляющая собой материалы, состоящие из диэлектриков и стекол с малыми диэлектрическими потерями, привлекает к себе большое внимания. Добавление низкотемпературных стекол для снижения температуры спекания без ущерба для диэлектрических свойств является широко используемым методом. По сравнению с высокотемпературной совместно обжигаемой керамикой, где электропроводными материалами обычно являются молибден и вольфрам с низкой электропроводностью, главная привлекательность LTCC заключается в его совместимости с лучшими проводниками, такими как серебро, золото и медь.

Применяемые в ней диэлектрические материалы в сочетании с проводниками, имеющими высокую электропроводность, обеспечат достижение повышенной скорости передачи данных (рис. 1)[1].

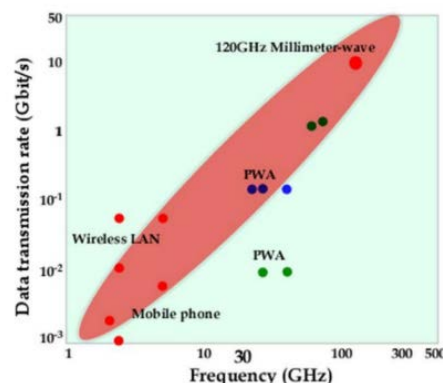


Рис.1. Скорость передачи данных как функция частоты электрического тока [1].

Обжигаемые керамические ленты толщиной в микрон обычно изготавливают методом литья, преимуществом которого является высокий уровень контроля процесса для получения бездефектных лент, отлитых на гибкие подложки (рис. 2). Ленты получают путем применения керамического порошка в коллоидно стабильную суспензию. Для получения устойчивой суспензии применяют ряд временных технологических связок (ВТС), включающих растворители, диспергаторы, пластификаторы, гомогенизаторы и связующие вещества в оптимальном соотношении. Данные компоненты должны обладать низкой температурой кипения, обеспечивать низкую вязкость суспензии, а также обладать высоким давлением паров, чтобы обеспечить их ускоренное испарение.

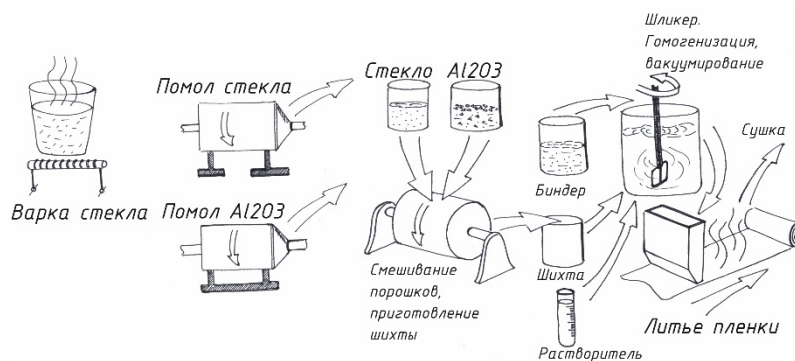


Рис. 2 технологическая схема пленочного литья

Большинство органических растворителей улетучиваются при температуре $< 100^\circ\text{C}$, данные растворители могут вдыхать человеком при производстве, что негативно влияет на здоровье сотрудников, а также они часто легко воспламеняются. В связи с этим, несмотря на преимущества подобных растворителей, их использование желательно уменьшать из-за их высокой токсичности, особенно при длительном воздействии. Например, ксилол, основной компонент большинства ВТС, применяемых для формования лент, пары которого при вдыхании даже в незначительном количестве могут воздействовать на нервную систему и вызывать тошноту, и даже привести к смерти.

Механизм действия ВТС повышающих устойчивость суспензий основан на адсорбции диспергаторов на поверхности частиц (рис. 3), что позволяет изменять толщину двойного электрического слоя, повышать концентрацию отрицательных зарядов. ВТС позволяют снизить вязкость суспензий и получить устойчивые системы с повышенным содержанием твердой фазы, благодаря чему также снизится усадка ленты после сушки и обжига.[2]

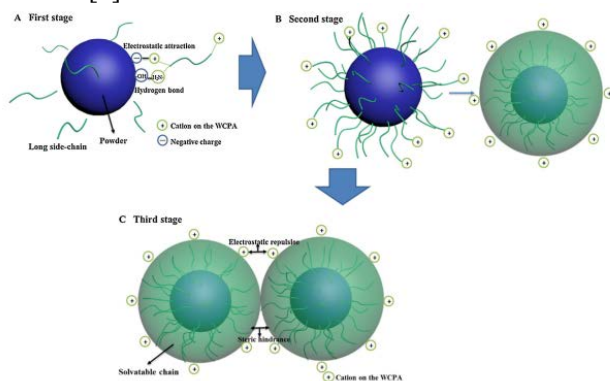


Рис. 3 Механизм диспергирования полимерного диспергатора с порошками в растворителях[2]

Таким образом повышается актуальность получения устойчивых суспензий с растворителями, обладающими сниженной токсичностью связующих, которые не будут негативно влиять на здоровье человека, а также не будут представлять опасность для окружающей среды. Потому как использование типичных для данной технологии растворителей, таких как ксилол, толуол, полинилбутираль является нецелесообразным.

Различные научные группы из разных стран мира продолжают активный поиск и исследования, целью которых является возможность получения устойчивых суспензий, как на основе водорастворимых связующих, так и органических, но с пониженной токсичностью. Для решения поставленных задач предлагают подходы, основанные на различных методах. Первым методом является использование синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ). Второй способ основан на использовании природных безвредных органических ПАВ.

В зависимости от использованного материала, а именно керамического порошка и стекла, необходим свой выбор ВТС. Керамической основой для получения шликера используют такие материалы как $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, диоксид, TiO_2 , системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{ZnO}$, $\text{Li}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{MgO}$ [3-5], различные стекла систем $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (CBS), $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZnO}$ (BBSZ) и $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LBS), $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (CABS). Также важным является вопрос соотношения керамической и стекловидных частей, для различного соотношения стекло-керамика необходим свой выбор концентраций ВТС.

Авторами [3] работы была получена суспензия на основе водорастворимого ВТС 2-(2,6-диметоксифеноксиэтил)аминометил-1,4-бензодиоксан. Данное связующее состоит из водного раствора акрилового полимера, сополимеризованного с несколькими диэлектрически чувствительными функциональными группами (рис. 4). Для системы, содержащей Al_2O_3 с стеклом $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ авторы [6] применили поливинилбутираль в качестве связующего и дибутилфталат как пластификатор для придания гибкости и пластичности сырым листам. В работе [7] была применена система растворителей (ксилол/этанол/изопропанол) вместе с касторовым маслом как диспергатором.

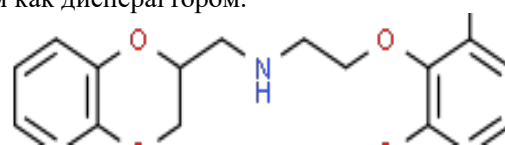


Рис. 4 2-(2,6-диметоксифеноксиэтил)аминометил-1,4-бензодиоксан [3].

Заключение

Сейчас, когда объемы производства интегральных схем все больше увеличиваются, проблеме загрязнения окружающей среды уделяется

повышенное внимание, поэтому необходимо избегать сильно летучих токсичных органических соединений при ленточном литье. Ксилол, наиболее часто используемый растворитель, представляет сильную опасность для здоровья человека и крайне вреден для окружающей среды. В связи с этим повышается актуальность разработок, направленных на поиск альтернативных органических компонентов, обладающих пониженным токсическим воздействием, а также исследование возможности получения заготовок керамических лент с применением ВТС на водной основе, которые будут пригодны для использования в LTCC технологии.

Список литературы

1. Hitoshi O., Jobin V, Timo V, Jeong S., Mailadil T., Heli J. Makoto I. Micro/Millimeter-Wave Dielectric Indialite/Cordierite Glass-Ceramics Applied as LTCC and Direct Casting Substrates: Current Status and Prospects // Journal of the Korean Ceramic Society. - 2019. - №6. - P. 526 - 533.
2. Luchao R., Xianfu L., Yunsheng X., Yongkang H., Hongqing Z. Fabrication of a high-performance film based borosilicate glass/Al₂O₃ ceramics for LTCC application // Journal of the European Ceramic Society. - 2017. - №37. - C. 2415 - 2421.
3. D. I. Vershinin, I. N. Khusainov & N. A. Makarov Preparation and Properties of Li₂Zn₃Ti₄O₁₂ Based Ceramics with a Sintering Aid in the Li₂O–B₂O₃–SiO₂ System for LTCC Technology // Inorganic Materials. - 2021. - №57. - P. 929–936.
4. D. I. Vershinin, I. N. Khusainov & N. A. Makarov The synthesis of Li₂ZnTi₃O₈ and Li₂Zn₃Ti₄O₁₂ powders for Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC) production // Materials Science and Engineering. - 2020. - №971
5. Пономарёва Ю. А., Вершинин Д. И. низкотемпературная керамика Li MgTi O со спекающей добавкой эвтектического состава 3Li₂O•mgo•6b₂o₃ // химия и химическая технология в хxi веке. - 2022. - №1. - С. 131 - 132.
6. Sabitha A.J., Krishnakumar K.A, Surendran K.P. Aqueous tape casting of Al₂O₃-BBSZ based LTCC multilayer substrates // Materials Research Bulletin. - 2021. - №140
7. Jian Li, Dongjian W., Yiting S., Hongqing Z., Influence of binder content and the ratio of plasticizer to binder on tape casting and sintering performance of CaO–B₂O₃–SiO₂–Al₂O₃ glass/Al₂O₃ ceramics // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. - 2020. - №31. - C. 20022–20032.

УДК 666.3.03.

Беляков А.В., Пашков О.Д. Епифанова К.А.

Временные технологические связки для шликерного литья на основе корунда

Беляков Алексей Васильевич – доктор химических наук, профессор кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров

Пашков Олег Дмитриевич – магистрант 2-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; tip.lipwork@gmail.com

Епифанова Ксения Анатольевна - студентка 4 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва,

В статье рассмотрены процессы, протекающие при введении ПАВ в корундовый шликер, закономерности изменения вязкости и возможность получения устойчивых суспензий на основе Al_2O_3 с повышенным объемным содержанием твердой фазы.

Ключевые слова: шликерное литье, плотная керамика, повышенное объемное содержание.

TEMPORARY TECHNOLOGICAL BUNDLES FOR CORUNDUM-BASED SLIP CASTING

Belyakov A.V., Pashkov O.D., Epifanova K.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the processes occurring during the introduction of surfactants into the corundum slip, the patterns of viscosity changes and the possibility of obtaining stable suspensions based on Al_2O_3 with an increased volume content of the solid phase.

Keywords: slip casting, dense ceramics, increased volume content.

Введение

В керамической технологии существует много разнообразных методов формования керамических изделий, каждый из методов обладает своими особенностями, областью применимости и предпочтительностью для определенных типов изделий. Так изделия простой формы и небольшой толщины предпочтительнее формовать методом полусухого прессования. Для изделий, в которых важна стабильность площади поперечного сечения предпочтительнее использование экструзии. В случае получения изделий сложного профиля необходимо применение иных методов, таких как изостатическое прессование и его разновидности. Отдельно стоит отметить давно зарекомендовавший себя метод шликерного литья. Данный метод не только прост в аппаратном оформлении, но и позволяет получать изделия сложного профиля, в том числе тела вращения.

Таким образом метод шликерного литья по многим параметрам является более перспективным к использованию в технологии получения керамических материалов. В то же время данный метод имеет ряд ограничений, с которыми ученые и технологи успешно справляются. Главным ограничением метода является необходимость получения устойчивого шликера с повышенным объемным содержанием твердой фазы, которая не будет быстро оседать. В случае если шликер будет агрегативно и седиментационно неустойчивым, будет наблюдаться его расслоение по высоте изделия и при заполнении формы для литья. Обычно это недопустимо, особенно для технической керамики, где изотропность свойств является очень важной. Вторым ограничением метода литья является скорость набора стенки заготовки. Данная задача успешно решается за счет внедрения литья под давлением и электрофоретического литья. Литье под давлением и электрофоретическое литье позволяют

интенсифицировать процесс формования плотных керамических заготовок примерно в 20 раз. В то же время каждый из методов также имеет свои области применимости и ограничения, в случае литья под давлением необходимо использовать прочные полимерные формы, либо высокопрочный гипс. Электрофоретическое литье позволяет получать толстостенные изделия толщиной до 70 мм, так как по мере удаления от электрода электрическое поле ослабевает в квадратичной зависимости, и скорость набора стремительно снижается. Повышение объемного содержания твердой фазы позволит значительно ускорить процесс литья, а также повысить плотность сырца. В связи с этим все актуальнее становится задача получения устойчивых литейных шликеров с содержанием твердой фазы близким к 60 об. %.

Целью данной работы является изучение процессов, протекающих при использовании ПАВ для стабилизации водного шликера на основе Al_2O_3 . (Какой материал применяли. Если Г00, то был ли он термообработан. При каких условиях. Делали ли помол порошка после термообработки. Его гранулометрический состав.) Были изучены скорости набора массы стенки заготовки при повышении объемного содержания твердой фазы в литейном шликере и возможность снижения влажности ниже 30 масс. %.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов в работе использовали порошок глинозема марки Г-00, морфология частиц представлена сферолитами с размером частиц от 20 до 60 мкм, ПАВ -- Dolapix PC 67 и Dolapix G 10 (компания «ZSCHIMMER & SCHWARZ GmbH & Co KG»). Оба ПАВ представляют собой вязкие водные растворы.

ПАВ вводили в шликер на стадии его приготовления, так как они диссоциируют и разжижающее действие оказывают в процессе

стабилизации суспензии. Предварительная подготовка порошковых материалов заключалась в приготовлении водного шликера в шаровой мельнице путем смешения материала, ПАВ и воды при различном соотношении твердое жидкое. На начальном этапе было выполнено определение оптимальной концентрации ПАВ в расчете на сухую массу порошка. Были исследованы концентрации ПАВ 1, 2, 3, 4 масс.% при влажности шликера 55%. На основании полученных результатов построены графики (рис.1). Было установлено, что при концентрации ПАВ примерно 3 масс.% достигается минимальная вязкость системы, дальнейшее увеличение ПАВ приводило к повышению вязкости. Данный эффект объясняется перезарядкой поверхности частиц порошка при превышении оптимальной концентрации ПАВ.

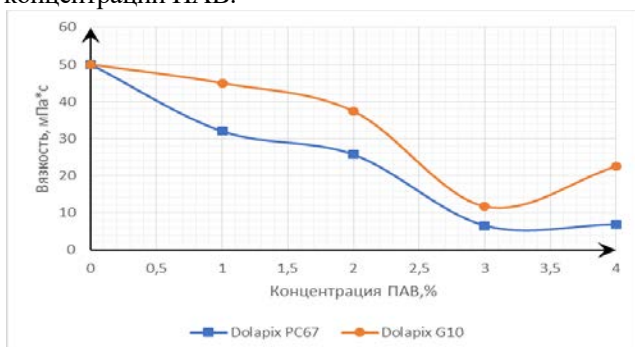


Рис. 1 График изменения вязкости суспензий при различной концентрации ПАВ

После определения оптимальной концентрации ПАВ было выполнено исследование по снижению влажности систем и оценке максимально достижимой рабочей влажности, при которой сохранялись литевые свойства суспензий. Шаг изменения влажности был выбран 5%, для более точной оценки получаемых результатов. Из результатов эксперимента было установлено, что для Dolapix PC 67 при влажности 35% вязкость суспензии составила 33 мПа*с, а для Dolapix G10 при такой же влажности вязкость равнялась 210 мПа*с (рис.2).

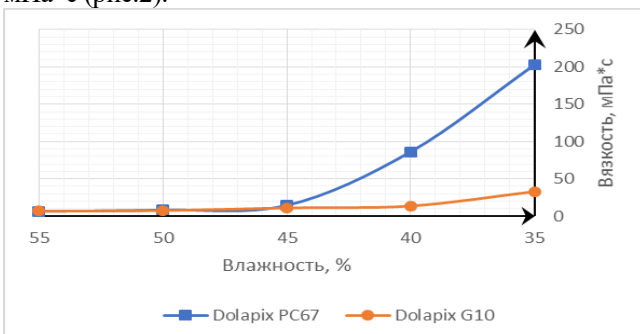


Рис. 2 Влияние 3% ПАВ при различной влажности

С целью оценки влияния добавок на скорость набора толщины стенки были отлиты тигли в гипсовые формы (рис. 3). Набор стенки длился 10 минут, после чего излишки шликера сливали в приемный стакан. Из полученных результатов установлено, что за счет снижения влажности и увеличения объемного содержания твердой фазы скорость набора стенки увеличилась в 1,75 раз. Для шликера с влажностью 55% за 10 минут толщина набранной стенки составила 2,71

мм, за то же время при использовании шликера с влажностью 35% и 3 масс.% ПАВ стало возможным набрать 4,8 мм (рис. 3). Исследование было выполнено только для систем с Dolapix G10, так как литевые свойства данного шликера были значительно выше. Уже на начальном этапе шликеры на основе данного ПАВ обеспечивали большую толщину набранной стенки.



Рис. 3 Отлитые в течение 10 минут тигли

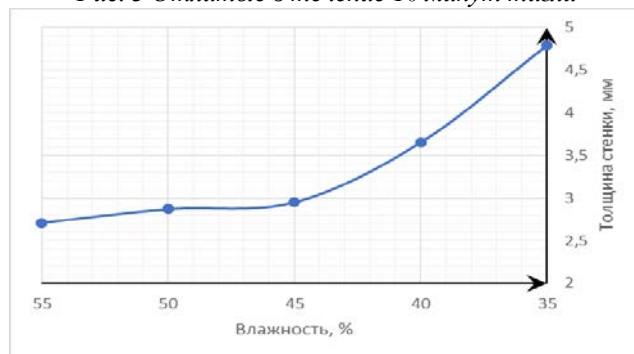


Рис. 4 Зависимость набранной толщины стенки от влажности шликера, 3% ПАВ Dolapix G10

Заключение

Использование новейших ПАВ позволяет значительно повысить объемное содержание твердой фазы, тем самым ускорив скорость набора толщины стенки при шликерном литье из водных суспензий. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности ПАВ из водного раствора Dolapix G10 для получения заготовок из порошков $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом шликерного литья. Данный ПАВ обеспечивает получение устойчивой суспензии с влажностью 35% и объемным содержанием твердой фазы 45%. В дальнейшем применение дополнительным дефлокулянтов позволит снизить рабочую влажность шликеров до значений 30% и ниже. Устойчивые шликеры со сниженной влажностью обеспечат получение более плотных заготовок и в сочетании с различными спекающими добавками позволит получать сложнопрофильные изделия с плотностью близкой к теоретической.

Список литературы

1. Беляков А.В., Пашков О.Д., Дементьева А.Г., Алымова Я.А., Демаков А.М. Сравнительный анализ способов получения крупногабаритных изделий технологией шликерного литья (обзор) // Успехи в химии и химической технологии. - 2022. - №3. - С. 22-25
2. Пивинский Ю.Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. – СПб.: Стройиздат СПб, 2003. 544с.
3. Добровольский А.Г. Шликерное литье. – М.: Металлургия. 1974. Стр.15

УДК 666.3.03.

Беляков А.В., Пашков О.Д. Омельчук Т.А.

Способы формования изделий из биокерамики

Беляков Алексей Васильевич – доктор химических наук, профессор кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров, av_bel@bk.ru

Пашков Олег Дмитриевич – магистрант 2-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; tip.lipwork@gmail.com

Омельчук Татьяна Александровна - студент 3-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров, tatiana.omelchuk18@gmail.com

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрен современный подход к получению изделий из биокерамики. Обсуждаются возможности получения сложнопрофильных и простых изделий различными методами. Приводится сравнительная характеристика методов, их ключевые особенности и преимущества.

Ключевые слова: биокерамика, шликерное литье, 3D печать.

Methods for molding products from bioceramics

Belyakov A.V., Pashkov O.D., Omelchuk T.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article considers a modern approach to the production of products from bioceramics. The possibilities of obtaining complex and simple products by various methods are discussed. The comparative characteristics of the methods, their key features and advantages are given.

Keywords: bioceramics, slip casting, 3D printing.

Введение

Задача восстановления костной ткани человека остается одной из важнейших в медицине, а её решение требует междисциплинарного подхода, так как человеческий организм крайне сложная для изучения система. Костная ткань человека имеет сложный химический состав и особенное строение, с чем дополнительно связаны трудности по замене поврежденной части. На данном этапе развития биокерамические материалы применяют почти в каждой части скелета человека (рис. 1) [1].



Рис. 1 Импланты применяемые для лечения [1]

Имплантируемые материалы принято называть биоматериалами, такие материалы должны обладать высокими механическими свойствами. Керамические материалы, используемые в ортопедии для лечения

повреждений костной ткани, принято называть биокерамикой. В свою очередь биокерамические материалы принято классифицировать по биологической активности на бионертные и биоактивные. Бионертные материалы представлены в основном только α - Al_2O_3 и ZrO_2 , которые не способны к сращиваю с костной тканью. В свою очередь биоактивная керамика способна к сращиваю и постепенному замещению естественной костью человека.

Понимая разнообразие форм и применений биоматериалов важно понимать, что для отдельных типов изделий предпочтительнее будет свой метод формования заготовок. Самыми распространенными остаются методы: шликерного литья, изостатического прессования, полусухого прессования. Перспективным для исследования и внедрения являются методы 3D печати.

Шликерное литье

Для получения различных полых изделий, а также тел вращения как головки тазобедренных суставов применяют шликерное литье, обеспечивающее точность получаемых изделий. После обжига для получения требуемой формы и размеров изделий часто нужна лишь незначительная механическая обработка. Также данный метод применяют для получения высокопористой биокерамики. Таким образом метод шликерного литья подходит как для получения плотных сложнопрофильных тел, так и для биокерамики с пористостью до 80%. Для получения пористой керамики применяют полимерные каркасы на основе полиуретана [2].

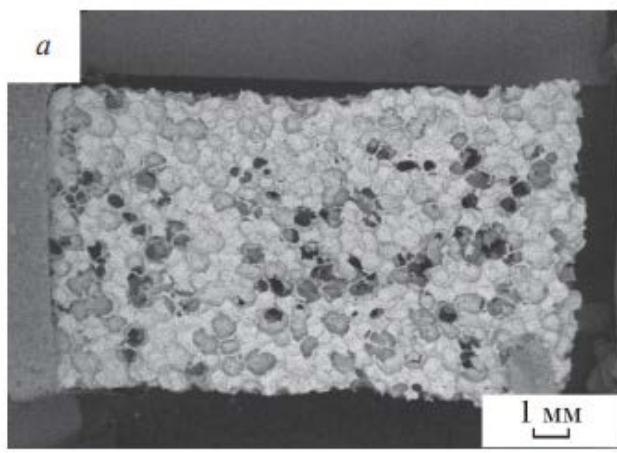


Рис. 1 Высокопористый керамический материал, полученный шликерным литьем[2]

3D печать.

Для изготовления изделий сложной формы, а также изделий под уникальные особенности каждого человека перспективно внедрение 3D печати, как метода, позволяющего формовать уникальные изделия под особенности каждого человека. Данный метод позволяет контролировать пористость получаемых каркасов, а также поровую структуру. Применение данной технологии особенно актуально для регенерации черепной костной ткани человека. Авторы исследования [3] восстановили череп собаки (рис. 2) применив материал, напечатанный на 3D принтере, доказав возможность внедрения данного метода. В начале была выполнена компьютерная томография для создания 3D модели черепа, на базе данной модели была создана модель требуемой заготовки, которая загружалась в 3D принтер.



Рис.2 – схема печати кальцийфосфатной биокерамики[3]

Полусухое прессование.

Полусухое прессование --- крайне простой и высокопроизводительный метод, особенно в технологии биокерамических материалов, для которых характерны небольшие размеры. Данный метод применим для получения изделий простой формы по типу эндофиксаторов. Основным материалом таких эндофиксаторов выступают Al_2O_3 и частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСДЦ). Целесообразнее в технологии получения таких материалов формовать отдельную плиту, из которой после механической обработки вырезают отдельные изделия[4].



Рис.3. – Модель керамического спинального импланта
Холодное изостатическое прессование.

Метод холодного изостатического прессования применяют в технологии биокерамики особенно для материалов на основе ЧСДЦ. Так как приложение высокого давления (свыше 50МПа) негативно влияет на структуру материала и может вызывать фазовый переход. Применение изостатического прессования позволяет получить изделия точной формы, особенно в тех случаях, когда используемые материалы плохо формуются шликерным литьем [5].

Заключение

Разнообразие методов формования биокерамических материалов в первую очередь продиктовано особенностями материалов и сложностью получаемых изделий. Биокерамика --- обширный класс материалов, включающий в себя как пористые, так и плотные материалы, что также требует применения различных методов формования заготовок, способов удаления временных технологических связей и обжига заготовок. Применение технологии 3D печати с современными технологиями 3D сканирования позволит получать уникальные изделия с требуемыми параметрами для конкретного пациента, что также улучшит качество лечения.

Список литературы

1. Deepika Shekhawat, Amit Singh, M.K. Banerjee, Tej Singh, Amar Patnaik Bioceramic composites for orthopaedic applications: A comprehensive review of mechanical, biological, and microstructural properties // Ceramics International . - 2020. - №47. - С. 3013 - 3030.
2. Федотов А. Ю., Смирнов И. В., Баринов С. М., Комлев В. С. Высокопористая биокерамика на основе октакальциевого фосфата // Перспективные материалы. - 2017. - №4. - С. 23 - 28.
3. Boqing Zhang, Huan Sun, Lina Wu, Liang Ma, Fei Xing, Qingquan Kong, Yujiang Fan, Changchun Zhou, Xingdong Zhang 3D printing of calcium phosphate bioceramic with tailored biodegradation rate for skull bone tissue reconstruction // Bio-Design and Manufacturing. – 2019
4. Нечаева А.В., Лукин Е.С., Попова Н.А. Исследование влияния добавок диоксида циркония и гидрофосфата натрия на свойства керамики на основе гидроксиапатита // Успехи в химии и химической технологии. - 2018. - №2. - С. 122 - 124.
5. Michel Descamps, Laurent Boilet, Gérard Moreau, Arnaud Tricoteaux, Jianxi Lu, Anne Leriche, Véronique Lardot, Francis Cambier Processing and properties of biphasic calcium phosphates bioceramics obtained by pressureless sintering and hot isostatic pressing // Journal of the European Ceramic Society. - 2013. - №33. - С.1263 - 1270.

УДК 666.3.022.4

Беляков А.В., Пашков О.Д.

Кинетика впитывания в керамические гранулы при шликерном литье

Беляков Алексей Васильевич – доктор химических наук, профессор кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров

Пашков Олег Дмитриевич – магистрант 2-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; tip.lipwork@gmail.com

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

В статье рассмотрены процессы, протекающие при введении насыщенных керамических гранул в шликер на основе SiO₂. Проведен анализ влияния временной технологической связки в гранулах на кинетику впитывания и увеличение вязкости суспензии. Проведено сравнение кинетики впитывания для гранул, содержащих различную концентрацию временной технологической связки.

Ключевые слова: керамические гранулы, кварцевая керамика, изменение вязкости.

KINETICS OF ABSORPTION INTO CERAMIC GRANULES DURING SLIP CASTING

Belyakov A.V.¹, Pashkov O.D.¹,

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the processes occurring during the introduction of saturated ceramic granules into a SiO₂-based slip. The analysis of the effect of a temporary technological bundle in granules on the kinetics of absorption and an increase in the viscosity of the suspension is carried out. A comparison of the absorption kinetics for granules containing different concentrations of a temporary technological bundle is carried out.

Keywords: ceramic granules, quartz ceramics, viscosity change.

Введение

В настоящее время существует большое количество самых разных методов формования керамических материалов, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки, аппаратное ограничение и области применимости. Так техническую керамику небольшой толщины и небольших размеров принято формовать классическим полусухим прессованием, экструзией, инъекционным формованием. Когда необходимо получить сложные изделия или тела вращения, то необходимо использовать иные методы, позволяющие получить заготовки сложной формы. Такими методами являются, например, изостатическое прессование и шликерное литье. Применимость метода изостатического прессования ограничена всегда размером рабочей камеры, данный метод плохо масштабируется, так как стоимость установки для получения более крупных заготовок сильно возрастает даже от небольшого увеличения объема рабочей камеры, а также значительно увеличивается время одного цикла.

Для изготовления сложнопрофильных крупногабаритных изделий наиболее предпочтительным является метод литья из водных шликеров в пористые формы. Данный метод достаточно прост в аппаратном оформлении, а его модернизация за счет совмещения литья под давлением и электрофоретического формования позволяет получать толстостенные изделия в минимальные сроки. Для изделий полученных шликерным литьем характерна равномерная структура и в случае использования высококонцентрированных вязущих суспензий (ВКВС) наблюдается незначительное расслоение по высоте и толщине получаемых изделий. Даже модернизированные методы электрофоретического литья и литья под давлением не позволяют формовать

изделия с толщиной больше 70 мм, так как по мере набора стенки фильтрационная способность падает и скорость набора сильно замедляется [1 - 3].

Целью данной работы является изучение процессов, протекающих при введении керамических насыщенных гранул в ВКВС, исследование свойств получаемых суспензий, оценка кинетики впитывания жидкой фазы в гранулы, выявление зависимости концентрации скорости набора прочности от концентрации ВТС в гранулах.

Экспериментальная часть

В качестве исходных в работе использовали порошки кварцевого стекла со стабилизаторами производства ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина, в качестве ВТС был выбран поливиниловый спирт (ПВС), который использовали для получения 2, 5, 10% водного раствора. Керамические гранулы были получены методом окатывания с применением виброуплотнения. В данном эксперименте для установления зависимостей были выбраны гранулы с размером 0,5 – 1 мм. Получение ВКВС осуществляли на валковой мельнице с применением фарфорового барабана и корундовых мелющих тел. Влажность получаемого шликера составила 20 масс.%.

Предварительно насыщенные и высушенные гранулы и шликер вводили в емкость в процессе смешения. Для исследования кинетики впитывания был выбран параметр вязкости системы, характеризующий количество свободной не связанной жидкости. Измерение вязкости выполнялось на ротационном вискозиметре A&D серии SV. Запись вязкости велась от начального момента времени до 120 минут, так как после система переходила в твердое состояние.

В более ранних работах было определено оптимальное соотношение гранул и шликера, при котором система обладала требуемыми свойствами для

осуществления формования. В случае избыточного количества жидкой фазы система не переходила в пластичное и твердое состояние, когда гранул оказывалось слишком много происходило резкое схватывание и потеря литьевых свойств, из – за чего суспензия не извлекалась и набор прочности происходил уже в приемном сосуде.

Для оценки кинетики впитывания в гранулы была построена кривая изменения вязкости системы от времени. Соотношение гранул с различным содержанием ПВС в растворе, с помощью которого данные гранулы были получены, к шликеру составило 20 грамм гранул на 50 мл шликера. Для формования была выполнена металлическая форма (рис. 1). Для гранул с 2% ПВС наблюдалось настолько стремительное впитывание, что система сразу переходила в пластичное и твердое состояние, результатом чего стала невозможность извлечения материала из формы (рис. 1). Для гранул с 5 и 10 масс.% ПВС были получены две системы, для которых была выполнена оценка кинетики впитывания, поэтому на графике только две кривые вязкости (рис. 2).



Рис. 1 Металлическая форма для формования



Рис. 2 Система с 2% ПВС в гранулах.

Для обоих случаев наблюдается резкий рост вязкости в определенном временном интервале. Предполагается, что в данном временном интервале наблюдается полное растворение ВТС и ускоренное впитывание влаги, чем объясняется стремительный рост вязкости системы. Для полученных систем были отлиты образцы в беспористую форму с целью получения извлекаемого влажного сырца. Извлеченные образцы были сломаны для оценки остаточной влажности в них после извлечения. Визуально можно отметить полное отсутствие свободной не связанной влаги (рис.3).

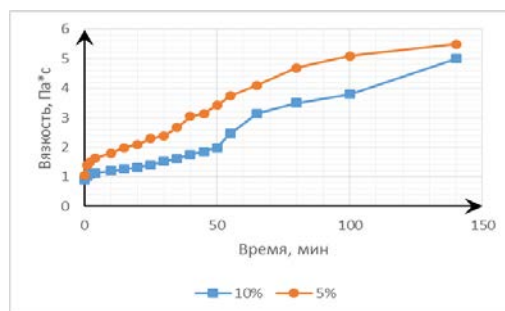


Рис.3 Кинетика изменения вязкости



Рис. 4 Извлеченные и сломанные образцы

В образцах нет видимых крупных газовых включений, отсутствует жидкая фаза, не перешедшая в гранулы и оставшаяся в жидком состоянии. Образцы свободно извлекались из формы, что делает возможным дальнейшую операцию сушки.

Заключение

Введение насыщенных гранул в ВКВС обеспечивает возможность получения изделий в не пористых формах, применение водорастворимого связующего обеспечивает постепенно его растворение и постепенный набор прочности, позволяя избежать стремительного схватывания системы. Данное исследование показывает возможность получения подобных керамических материалов при выполнении ряда условий:

- Использование суспензий с минимальной влажностью
- Использование водорастворимых связующих для получения гранул

Следующим этапом работы необходимо выполнить исследование влияния структуры ВТС на скорость растворения в воде, фильтрационную способность. Правильный выбор связующего, фракционного состава позволит точнее регулировать кинетику вязкости системы и достичь контролируемый переход из жидкого в пластичное и после в твердое состояние системы.

Список литературы

1. Беляков А.В., Пашков О.Д., Дементьева А.Г., Альимова Я.А., Демаков А.М. Сравнительный анализ способов получения крупногабаритных изделий технологией шликерного литья (обзор) // Успехи в химии и химической технологии. - 2022. - №3. - С. 22-25
2. Пивинский Ю.Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. – СПб.: Стройиздат СПб, 2003. 544с.
3. Добровольский А.Г. Шликерное литье. – М.: Металлургия. 1974. Стр.15

УДК 666.3.046.4

Демаков А.М., Кучеряев К.А., Хайрутдинова Д.Р., Оболкина Т.О., Попова Н.А.

Получение пористых керамических материалов на основе диоксида циркония с применением поливинилового спирта в качестве порообразователя

Демаков Алексей Михайлович – студент 4-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; demakov01@mail.ru

Кучеряев Кирилл Алексеевич – студент 4-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; k_kucheryaev@mail.ru

Хайрутдинова Динара Рустамовна – кандидат технических наук, младший научный сотрудник лаборатории керамических композиционных материалов; dvdr@list.ru

ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН», Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект, 49.

Оболкина Татьяна Олеговна - младший научный сотрудник лаборатории керамических композиционных материалов; obolkina11@gmail.com

ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН», Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект, 49.

Попова Нелля Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; popova.n.a@muctr.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Изучен процесс получения пористого керамического материала на основе частично стабилизированного диоксида циркония и поливинилового спирта в качестве порообразователя. Обсуждены особенности микроструктуры, фазового состава пористой керамики и механических свойств.

Ключевые слова: диоксид циркония, оксид иттрия, поливиниловый спирт, порообразователи, пористая керамика.

PRODUCTION OF POROUS CERAMIC MATERIALS BASED ON ZIRCONIUM DIOXIDE USING POLYVINYL ALCOHOL AS A PORE FORMER

Demakov A.M.¹, Kucheryaev K.A.¹, Khajrutdinova D.R.², Obolkina T.O.², Popova N.A.¹.

¹D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

The process of obtaining a porous ceramic material based on partially stabilized zirconium dioxide and polyvinyl alcohol as a blowing agent has been studied. Features of the microstructure, phase composition of porous ceramics, and mechanical properties are discussed.

Keywords: zirconium dioxide, yttrium oxide, polyvinyl alcohol, porous ceramics, pore formers.

Введение

Пористые керамические материалы на основе частично стабилизированного диоксида циркония являются перспективным направлением для изготовления пористых конструкций. При создании материалов для имплантатов, обладающих характеристиками, близкими к характеристикам костной ткани, оптимальным является комбинирование исходных материалов с требуемыми механическими и биологическими свойствами [1, 2]. Развитая поровая структура обеспечивает прочное сцепление имплантата с тканями, что является важным условием для обеспечения высоких прочностных характеристик и долговечности конструкции [3]. К настоящему времени активно разрабатываются методы получения пористых материалов с возможностью регулирования размера и содержания пор. Среди таких методов интересен метод с применением выгорающей добавки. В качестве порообразующих добавок используют активированный уголь, спирты, амины, а также

карбонаты и нитраты аммония и другие соединения, которые при нагревании разлагаются с образованием газообразных продуктов, формируя при спекании материала пористую структуру [4].

Целью настоящей работы является получение пористой керамики с оптимальными физико-химическими и механическими свойствами на основе частично стабилизированного диоксида циркония с применением поливинилового спирта в качестве порообразователя.

Экспериментальная часть

Композиционные порошки получали по следующей технологии:

1) Синтез чистого диоксида циркония, частично стабилизированного 3 моль. % оксида иттрия (ZrO_2 -3% Y_2O_3) методом химического соосаждения растворов солей $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $YCl_3 \cdot 6H_2O$ с последующей термообработкой при 650°C в течение 3 часов.

2) Приготовление композиционных порошков из синтезированного порошка диоксида циркония с

содержанием поливинилового спирта (ПВС) в количестве 15, 18 и 30 масс.%. Для этого ПВС в виде порошка смешивали с $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ в среде ацетона на магнитной мешалке при постоянном перемешивании в течение 20 минут с последующим фильтрованием и протиркой через сито 300 мкм. Методом полусухого прессования изготавливали балки размером $30 \times 4 \times 4$ мм при давлении прессования 100 МПа. Полученные образцы сначала обжигали при температуре $250^\circ C$ с целью удаления ПВС, а затем спекали при температуре $1500^\circ C$ в течении 2 часов.

Результаты и обсуждение

Были получены цельные керамические изделия для материалов, содержащих 15 и 18 масс. % ПВС (рисунок 1А). Образцы, содержащие 30 масс. % ПВС, разрушались в ходе термообработки в связи с отсутствием плотного контакта между зернами диоксида циркония при спекании. (рисунок 1Б). Экспериментально были подобраны оптимальные составы композиционных порошков, при термообработке которых сохранялась цельная геометрия. Таким образом, дальнейшие исследования проводились только на керамических образцах, содержащих 15 и 18 масс. % ПВС.

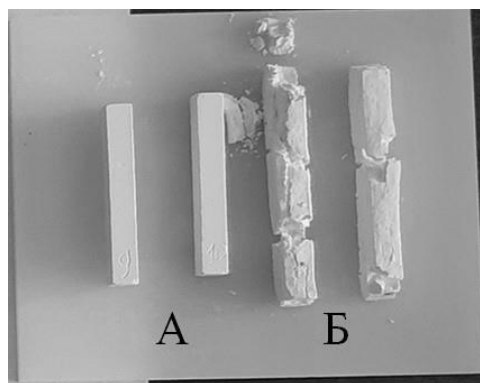


Рисунок 4. Керамические образцы из чистого $ZrO_2(3\%Y_2O_3)$ с добавлением ПВС:
А) 15 масс.% ПВС; Б) 30 масс.% ПВС

На рисунке 2 представлены дифрактограммы керамических изделий $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ и $ZrO_2-3\%Y_2O_3+ПВС$. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводились на дифрактометре Ст Ка ("Дифрей-401", Россия) длина волны излучения $\lambda=2,2897 \text{ \AA}$. Определение фаз проводилось по картам ICDD 79-1771 и ICDD 000-37-1484.

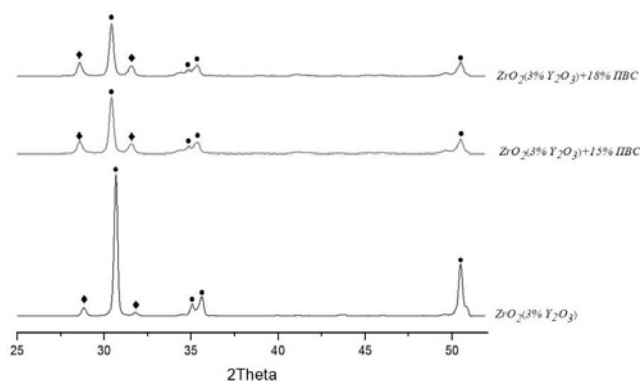


Рисунок 5. Дифрактограммы керамических изделий, где • - $t-ZrO_2$, ◆ - $m-ZrO_2$

По данным РФА видно, что изделия из чистого диоксида циркония и диоксида циркония, содержащего ПВС, состоят из двух фаз: тетрагональной ($t-ZrO_2$) и моноклинной ($m-ZrO_2$). На дифрактограммах присутствуют характерные для фазы $m-ZrO_2$ пики на углах 28.58° и 31.56° , а для фазы $t-ZrO_2$ дуплет при углах 30.41° , 35.79° , а также пик на 50.45° . Из литературных данных известно, что при увеличении объёма порового пространства наблюдается появление моноклинной фазы [5].

Механические испытания, открытая пористость, усадка и плотность керамических образцов $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ и $ZrO_2-3\%Y_2O_3$, содержащих 15 и 18 масс. % ПВС, приведены в таблице 1. Определение пористости проводили методом гидростатического взвешивания в соответствии ГОСТ 2409-2014. Механические испытания образцов проводили на универсальной испытательной машине Instron 5581 (Великобритания).

По данным измерения линейной усадки видно, что все образцы прошли стадию спекания. Измерение пористости показало, что были получены плотные образцы из чистого ZrO_2 со средней пористостью до 5% и плотностью $5,5 \text{ г/см}^3$ близкой к теоретической. Прочность чистых образцов в среднем составила - 570 ± 28 МПа.

Образцы, содержащие 15 масс.% ПВС, обладают пористостью – 37%. При этом значения механической прочности достигает 68 ± 2 МПа. Образцы с содержанием полимера 18 масс. % имеют пористость 44% при прочности в 22 ± 1 МПа.

Исследования микроструктуры керамических изделий проводились на растровом электронном микроскопе Tescan Vega II (Чехия).

Таблица 2. Данные измерения открытой пористости образцов, их кажущейся плотности, механической прочности на изгиб и линейной усадки.

Состав	Давление, МПа	Образец	По, %	ρ , г/см^3	Прочность, МПа	У, %
ZrO_2	100	1	5	5,51	570 ± 28	22,8
$ZrO_2+ПВС$ 15 масс. %		2	37	3,73	68 ± 2	21,8
$ZrO_2+ПВС$ 18 масс. %		3	44	3,30	22 ± 1	20,1

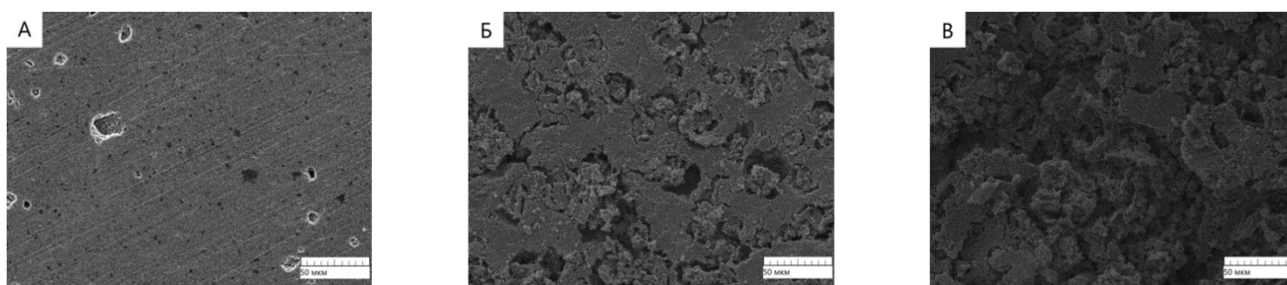


Рисунок 6. Снимки микроструктуры поверхности керамических образцов:
 А) $ZrO_2(3\%Y_2O_3)$; Б) $ZrO_2(3\%Y_2O_3)+15\% \text{ПВС}$; В) $ZrO_2(3\%Y_2O_3)+18\% \text{ПВС}$

На микрофотографиях поверхности образцов показано, что введение ПВС способствует увеличению пористости образцов. Наилучшими характеристиками обладают материалы с содержанием 15 масс. % ПВС. Размер пор достигает 30-50 мкм. Распределение пор по поверхности происходит равномерно. При 18 масс. % ПВС определить размер пор затруднительно, так как керамика имеет достаточно рыхлую поверхность.

Выводы

Впервые были получены и исследованы пористые керамические материалы на основе $ZrO_2-3\%Y_2O_3$, где в качестве порообразователя выступал порошковый ПВС в различных концентрациях. Керамика характеризовалась наличием двух фаз – тетрагональной и моноклинной. Образование моноклинной фазы обусловлено формированием пористой структуры. Открытая пористость составляла около 40%, а механическая прочностью до 68 ± 2 МПа при режиме термообработки 1500°C в течение 2 часов с предварительным выжигом ПВС при температуре 250°C . Полученные материалы могут быть перспективны для использования в качестве имплантатов для лечения дефектов костной ткани.

Список литературы

1. Рыбакова У.С., Ивасев С.С., Раводина Д.В. Технология создания биосовместимых покрытий на имплантаты // Решетневские чтения. 2016. № 20. Т. 2.
2. Оковитый В.А., Пантелеенко Ф.И., Пантелеенко А.Ф., Оковитый В.В., Кулак А.И., Уласевич С.А. Процесс получения композиционного порошка на основе гидроксиапатита и диоксида циркония для нанесения плазменных биокерамических покрытий // Наука и техника. 2013. № 1.
3. Hernan Santa Cruz, Jose Spino, Georg Grathwohl. Nanocrystalline ZrO_2 ceramics with idealized macropores // Journal of the European Ceramic Society. 2008. V. 28. Iss. 9.
4. Гузман И.Я. Высокоогнеупорная пористая керамика. М.: Стройиздат. 1969.
5. Севостьянова И. Н. и др. Структура и механические свойства пористой керамики на основе диоксида циркония // Тезисы докладов Международных конференций "Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций" и "Химия нефти и газа" в рамках Международного симпозиума "Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций". 2018. С. 128-129.

УДК 666.3.017

Дерябин Е.А., Лукин Е.С., Попова Н.А., Рыбальченко С.И., Петухова Е.О., Никитина Д.М., Пашков О.Д., Жуков А.В.

Влияние эвтектоидной добавки $Al_2O_3-ZrO_2-TiO_2$ на плотность, микроструктуру и механические свойства керамики из Al_2O_3

Дерябин Евгений Алексеевич - магистрант 1 года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; ederabin07@gmail.com

Лукин Евгений Степанович – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; luhin.e.s@muctr.ru

Попова Нелля Александровна кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; popova.n.a@muctr.ru

Рыбальченко Сергей Иванович магистрант 1 года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; sergei10rb@gmail.com

Петухова Екатерина Олеговна, магистрант 1 года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; katerina.petuhova24@gmail.com

Никитина Дарья Михайловна, магистрант 1 года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; dashanikitina8@gmail.com

Пашков Олег Дмитриевич - магистрант 2 года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; tip.lipwork@gmail.com

Жуков Александр Васильевич кандидат химических наук, доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; zhukov.a.v@muctr.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье представлены результаты исследования влияния эвтектоидной добавки $Al_2O_3-ZrO_2-TiO_2$ на процессы спекания и фазообразования корундовой керамики. Модифицирование эвтектоидной добавкой оказало положительное влияние на весь комплекс физико-механических характеристик корундовой керамики, при одновременном снижении температуры спекания материала на $100^\circ C$. Исследована структура и фазовый состав полученного керамического материала.

Ключевые слова: корундовая керамика, эвтектоидная добавка, фазовый состав, структура, механическая прочность.

INFLUENCE OF EUTECTOID ADDITIVE $Al_2O_3-ZrO_2-TiO_2$ ON DENSITY, MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF CERAMICS FROM Al_2O_3

Deryabin E.A., Lukin E.S., Popova N.A., Rybalchenko S.I., Petukhova E.O., Nikitina D.M., Pashkov O.D.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article presents the results of a study of the influence of the mineralizing additive $Al_2O_3-ZrO_2-TiO_2$ on the processes of sintering and phase formation of corundum ceramics. Modification with a eutectoid additive had a positive effect on the entire complex of physical and mechanical characteristics of corundum ceramics, while reducing the sintering temperature of the material by $100^\circ C$. The structure and phase composition of the resulting ceramic material has been studied.

Key words: corundum ceramics, eutectoid additive, phase composition, structure, mechanical strength.

Введение

Корундовая керамика в настоящее время является одним из распространенных видов высокотемпературной конструкционным материалом, поскольку обладает хорошим таких сочетание целевых свойств твёрдость, прочность и трещиностойкость [1-3]. Кроме того, керамика на основе корунда характеризуется химической стойкостью, биоэнергетностью и высоким электрическим сопротивлением. Основные характеристики корундовой керамики приведены в таблице 1.

Сочетание таких функциональных характеристик делает корундовые материалы востребованными при изготовлении износостойких, электроизоляционных и термостойких изделий для различных отраслей промышленности. Дисперсность глинозема является одним из решающих факторов, которая влияет не на

только температуру спекания корундовых материалов, но и на возможность спекания самого глинозема. С повышением дисперсности увеличивается контактная площадь соприкосновения зерен, и суммарная поверхностная энергия, что создает более благоприятные условия для спекания материала, считается, что максимальный размер зерен Al_2O_3 , способных к активному твердофазному спеканию, не должен превышать 2 – 4 мкм. Для получения корундовой керамики с высоким уровнем механических свойств с помощью технологии одноосного прессования и последующего спекания без приложения давления требуются добавки, активизирующие процесс спекания [4,5].

Таблица 1. Эксплуатационные характеристики корундовой керамики

Характеристики	Значение показателя
Температура синтеза, °С	1450 - 1700
Твердость: - по шкале Мооса - по Виккерсу (HV), ГПа	9 16 - 19
Трещиностокость, МПа·м ^{1/2}	3,0 – 4,5
Кажущая плотность, г/см ³	3,79 – 3,99
Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) (20-900°С), $\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$	7 – 8
Коэффициент теплопроводности (100°С), Вт/(м·К)	1,5 – 30
Удельное электрическое сопротивление, Ом·см: - при 100°С - при 1000°С	Не менее 10^{12} Не менее 10^7
Предел прочности при изгибе (20 - 1000°С), МПа	400 – 700
Предел прочности при ударном изгибе, МПа	0,3
Температура эксплуатации, °С	1500 – 1700
Температура плавления, °С	2100

Выделяют следующие механизмы действия добавок, способствующих спеканию корундовой керамики это эвтектоидные добавки, которые в процессе обжига вызывают появление небольшого количества расплава, активно участвующего в спекании. Затем образовавшийся расплав полностью кристаллизуется при охлаждении, поэтому стекловидная фаза в подобных материалах отсутствует; и добавки, не образующие жидкой фазы. Такие минерализаторы могут активизировать процесс спекания за счет образования твердых растворов и замедлять рекристаллизацию [6].

В связи с вышесказанным, целью настоящего исследования является разработка составов масс на основе Al_2O_3 и получение износостойкой, прочной корундовой керамики посредством модифицирования состава материалов эвтектоидной добавкой в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$.

Экспериментальная часть

В качестве сырьевых материалов для подготовки экспериментальных масс использовали глинозём СТ 1200 SG фирмы Almatris Германия. Согласно рентгенофазовому анализу глинозём состоит из кристаллической α -фазы Al_2O_3 . В таблице 2 представлены основные характеристики глинозема, использованного в экспериментах, а на (рис. 1) – микрофотографии глинозема СТ 1200 SG.

Глинозем марки СТ 1200 SG имеет вид высокодисперсного порошка с морфологией зерен близкой к изометричной и с высокой степенью агломерации зерен.

Таблица 2. Характеристики глинозема

Свойства		Метод определения	Almatris СТ 1200 SG
Площадь удельной поверхности, м ² /г		Адсорбция азота (БЭТ)	3,2
Размер частиц, мкм	D50	Лазерная дифракция	1,3
	D90		3,2
Содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, мас. %		РФА	>99

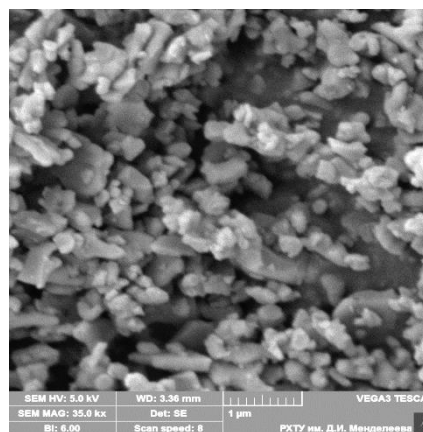
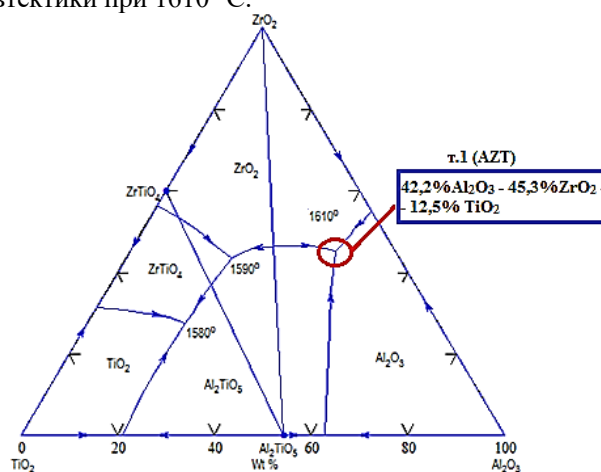


Рис.1 Микрофотография глинозема производства фирмы Almatris марки СТ 1200 SG.

Добавку эвтектоидного состава получали методом гетерофазного обратного соосаждения из насыщенного водного раствора кристаллогидратных солей AlCl_3 , ZrOCl_2 , YCl_3 , диоксид титана вводили в виде тетрабутоксититан, с учетом п.п.п на стадии измельчения гидроксидов алюминия, циркония и иттрия в среде этанола. Измельчение проводили на планетарной мельнице в течение 20 минут. Массовое соотношение оксидов в эвтектоидной системе 42,2 % Al_2O_3 , 45,3 % ZrO_2 (2,18 % Y_2O_3 по отношению к ZrO_2) и 12,5% TiO_2 , соответствующего т.1 на диаграмме состояния (рис. 2) с температурой образования эвтектики при 1610 °С.

Рис. 2. Тройная диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ и эвтектоидная композиция состава AZT (точка 1).

Полученные гидроксиды $\text{AlZr}_x\text{-yY}_y\text{Ti}(\text{OH})_z$ подвергались термообработке в воздушной атмосфере при температурах ниже температуры образования

эвтектики на 300°C. Фазовый состав эвтектоидной добавки (AZT) системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ (рисунок 3) после термообработки был представлен следующими соединениями: оксидом алюминия, кристаллизующего в сингонии корунда, тетрагонального диоксида циркония и диоксида титана в форме рутила.

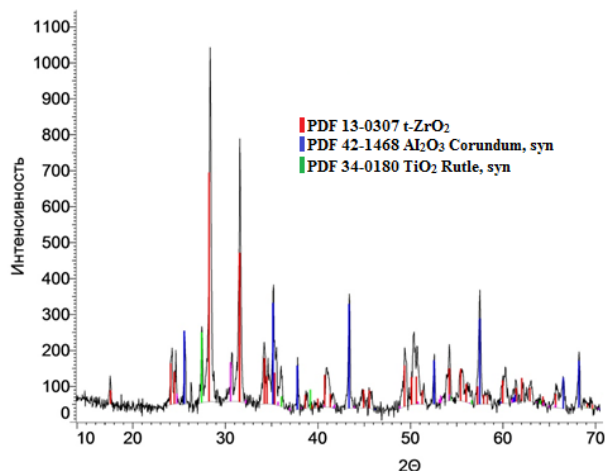


Рис. 3. Дифрактограмма порошка эвтектоидной композиции состава AZT (точка 1)

Исходные сырьевые материалы, в определенном весовом дозировании, измельчались в планетарной мельнице в среде этилового спирта при соотношении мелющие тела (шары и диоксида циркония $\varnothing=5$ мм): шихта 5:1 соответственно и влажности композиции 45 мас.%. Одновременно с процессом измельчения осуществлялась механоактивация шихты. После этого производилась сушка композиционной шихты в сушильном шкафу при температуре 80-90°C до постоянной влажности. Экспериментальные составы с эвтектоидной композицией состава AZT (точка 1) представлены в таблице 3.

Далее из полученных масс изготавливались пресс-порошки путем их увлажнения 5-ти % водным раствором поливинилового спирта (ПВС) до влажности

6–8 мас.%. Методом полусухого прессования при давлении прессования 150 МПа. Из полученных масс формовали опытные образцы в виде цилиндров диаметром 20 мм и балочек размером (40×6×4) мм. Сформованные образцы высушивались в сушильном шкафу при температуре 100–110°C, до влажности остаточной не более 0,5 мас.% и обжигались в лабораторной высокотемпературной электропечи SNOL1,6,2,5.1/16,5 при температурах 1500, 1600, 1650°C с выдержкой при максимальной температуре в течение 2 ч. На полученных опытных образцах проводилось определение физико-механических свойств корундовой керамики. Для определения кажущейся плотности и открытой пористости образцов использовался метод насыщения и гидростатического взвешивания (ГОСТ 2409), механическая прочность при изгибе изучали с помощью универсальной испытательной машины Galdabini Quasar 100 в соответствии с ГОСТ Р 50526. Микроструктуру образцов изучали на сколах методом SEM (модель VEGA3, Tescan, Чехия). Размеры частиц в спеченных образцах оценивали по фотографиям микроструктуры методом секущей (более чем по 100 зернам). Твердость по Виккерсу измеряли на микротвердомере HV-1000 (TIME Group, Китай) при нагрузке, равной 300 г. на полированных образцах.

Результаты и обсуждения

Эффект влияния вводимой добавки определяется ее природой, концентрацией, степенью равномерности распределения в частицах порошка основного оксида и характером их взаимодействия. Установлено, что введение эвтектоидной композиции в количестве 10 – 30 мас.% способствует процессу спекания материала, причем эта зависимость более выражена при повышении температуры обжига керамики до 1600°C. Физико-механические свойства экспериментальных образцов, полученных при температуре обжига 1500–1650°C, представлены (таблица 4).

Таблица 3. Экспериментальные составы с эвтектоидной композицией состава AZT (точка 1)

№ состава	Шихтовый состав, мас. %			
	Глинозем	Количество	Эвтектоидная композиция	Количество
1	Almatis CT 1200 SG	90	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-TiO}_2$	10
2		80		20
3		70		30

Таблица 4. Физико-механические свойства керамики, полученной в температурном интервале обжига 1500–1650°C

Температура обжига, °C	Количество эвтектоидной композиции, масс. %	Открытая пористость, %	Прочность при изгибе, МПа	Микротвердость, по Виккерсу (HV), ГПа
1400	10	7,9	356±5	14,7±0,5
	20	3,6	421±3	16,1±0,3
	30	3,4	423±8	16,1±0,8
1500	10	2,6	669±7	18,4±0,7
	20	0,6	754±5	21,7±0,5
	30	0,4	723±3	20,1±0,3
1600	10	1,0	518±8	19,1±0,8
	20	1,5	480±7	18,4±0,7
	30	1,4	501±5	18,1±0,5

Из приведенных данных видно, что наибольший эффект достигается при использовании 20 масс.% эвтектоидной композиции. Образцы корундовой керамики состава $\text{Al}_2\text{O}_3+20\text{масс.}\%$ эвтектоидной композиции характеризуются механической прочностью материала при изгибе в 1,5 раза выше по сравнению с остальными. Механизм действия TiO_2 в эвтектоидной композиции заключается в том, что он образует с основной матрицей твердые растворы, причем создаются точечные дефекты, которые ускоряют процесс диффузии, и увеличивается степень спекания материала, при этом рост кристаллов основной матрицы сдерживается оксидом циркония кристаллизующегося по границам зерен корунда. Исследования фазового состава опытных образцов (модель D/max2200PC, Rigaku, Япония) позволили сделать вывод о том, что материал представлен преимущественно кристаллической составляющей (корунд), в качестве второстепенных фаз фиксировались фаза диоксида циркония (рис. 4). Кристаллических фаз, содержащих TiO_2 , не обнаружено, однако смещение дифракционных максимумов, соответствующих $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) позволяет выдвинуть предположение о возможности вхождения диоксида титана в состав твердого раствора на основе корунда.

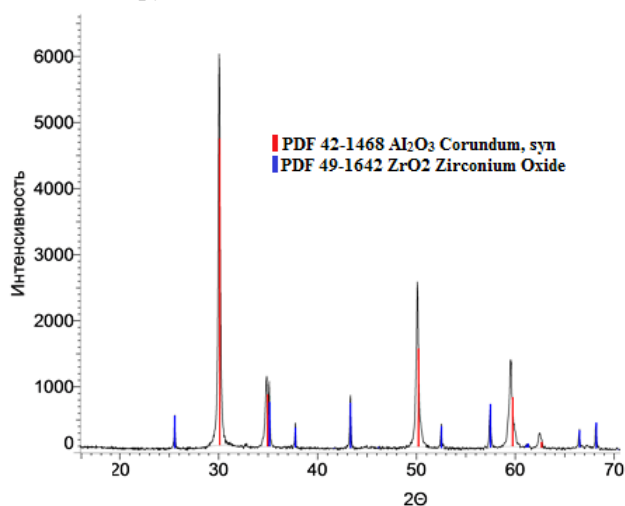


Рис.4. Фазовый состав образцов керамики, включающих эвтектоидную композицию AZT(точка 1) в количестве 20масс. %.

При изучении структуры керамических материалов с помощью электронной микроскопии выявлено, что материал характеризуется полнокристаллической структурой и однородной текстурой, в которой зерна корунда преимущественно состоят из кристаллов изометрической формы со средним размером зерна не более 3 мкм (рис. 5).

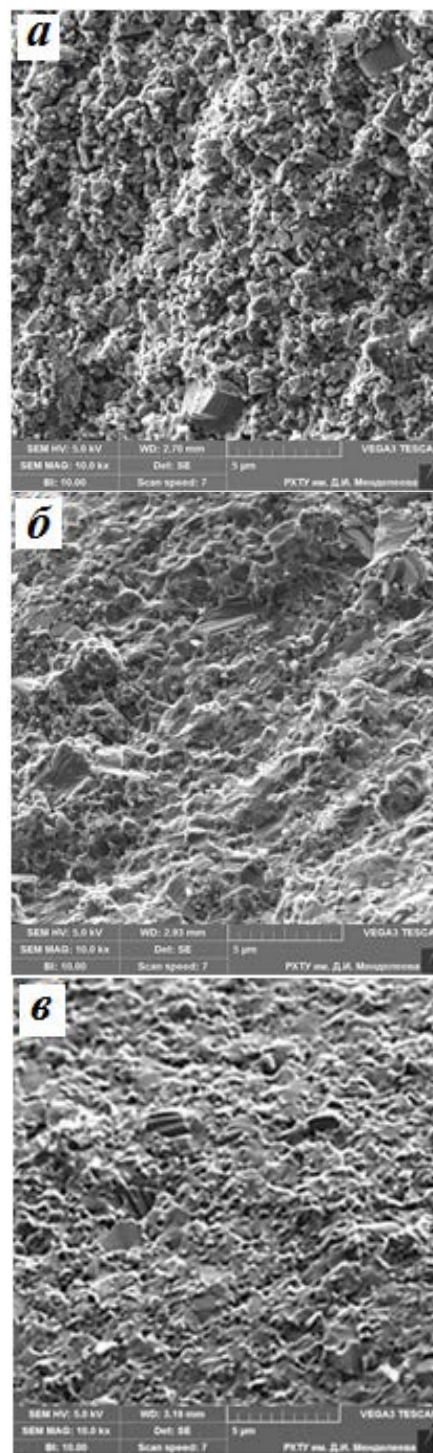


Рис.5. Электронно-микроскопические изображения поверхности излома образцов, включающих в состав эвтектоидную композицию AZT: а– 10масс.%; б– 20масс.%; в– 30масс. %

Надо полагать, что возможное образование тонкодисперсных скоплений диоксида циркония в стыках зерен матрицы обеспечивают замедление миграции границ зерен корунда и облегчают устранение внутрикристаллических пор (рис. 6)

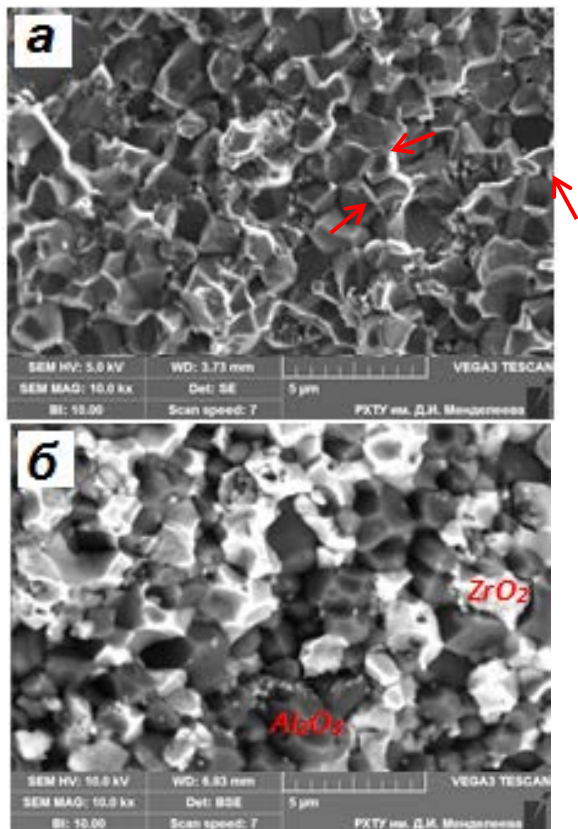


Рис.6. Электронно-микроскопические изображения поверхности излома образцов, включающих в состав эвтектоидную композицию AZT: а– 10масс.%; б– 20масс.%; (детектор BSE)

Заключение

На основании проведенных исследований разработаны составы масс и технологические параметры получения корундовых материалов при температурах обжига 1400 - 1600°C. Изучено влияние эвтектоидной добавки на процессы спекания и фазообразования корундовой керамики. Установлено, что корундовая керамика с высокими прочностными характеристиками получена при использовании эвтектоидной композиции в системе Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 . Введение в керамические массы эвтектоидной композиции в количестве 20 масс.%

способствуют увеличению прочности при изгибе на 17-22%. Оптимальным является состав, содержащий 20масс.% эвтектоидной добавки в системе Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 . Установлена оптимальная температура обжига образцов, которая составила 1500°C, полученные образцы имеют остаточную пористость менее 1,0%. Получен композиционный материал на основе оксида алюминия, с содержанием 20масс.% эвтектоидной добавки с прочностью на изгиб 760 МПа, открытой пористостью 0,6%, $HV = 21,7$ ГПа.

Список литературы

1. Бакунов В. С., Лукин Е. С. Особенности технологии высокоплотной керамики. Регулирование структуры при спекании// Стекло и керамика. 2008. №11. С. 17–21.
2. Композиционные керамики на основе оксида алюминия, полученные методом электроимпульсного плазменного спекания для трибологических применений/ М. С. Болдин [и др.] // Вестник. ННГУ. 2012. №6-1. С. 32–37.
3. Аунг Ч. М., Попова Н. А., Лукин Е. С. Композиционная керамика на основе электроплавленного корунда с эвтектической добавкой в системе Al_2O_3 - TiO_2 - MnO // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, №3 (184). С. 10–12.
4. Технология получения корундовой бронекерамики, модифицированной сложными добавка-ми/ П. М. Плетнев [и др.] // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2015. Т. 326, №3. С. 40–49.
5. A Review of Ceramics for Armor Applications / P.G. Karandikar, G. Evans, S. Wong, M.K. Aghajanian // 32th International Conference on Advanced Ceramics and Composites. – Daytona Beach, January 2008. Rev. 3 Ceramic Engineering and Science Proceedings. – 2008. – V. 29. – № 6. – P. 178–191.
6. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. II. Обоснование принципов выбора добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики// Огнеупоры и техническая керамика. 2006. №4. С. 2–13.

УДК 666.3-187

Евгеньев А.А., Юрков А.Л., Абрамов С.М.

Спекание композиционной керамики на основе нитрида алюминия

Евгеньев Алексей Алексеевич – магистр 1-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, kecha.ru95@gmail.com

Юрков Андрей Львович – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Абрамов Сергей Михайлович – ведущий инженер отделения стекла и керамики, АО «Плутон», Россия, Москва, 105120, Нижняя Сыромятническая улица, дом 11.

В представленной работе рассмотрены принципы создания керметов на основе нитрида алюминия и железа. Исследованы особенности спекания данной композиции, установлено, что спекание проходит по жидкофазному механизму. Выявлено, что при температуре обжига 1750 °С достигается значение пористости, близкой к нулю.

Ключевые слова: нитрид алюминия, кермет, композит, керамика, спекание.

SINTERING OF COMPOSITE CERAMICS BASED ON ALUMINUM NITRIDE

Evgeniev Aleksey Alekseevich - Master of the 1st year of study, Department of Chemical Technology of Ceramics and Refractories, kecha.ru95@gmail.com

Yurkov Andrey Lvovich - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Chemical Technology of Ceramics and Refractories

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation Abramov Sergey Mikhailovich – Leading Engineer of the Glass and Ceramics Department, Pluton JSC, Russia, Moscow

In the presented work, the principles of creating cermetes based on aluminum and iron nitride are considered. The features of sintering of this composition were studied, it was found that sintering proceeds according to the liquid-phase mechanism. It was found that at a firing temperature of 1750 °C, a porosity value close to zero is achieved.

Key words: aluminum nitride, cermet, composite, ceramics, sintering.

С развитием науки и техники возрастают требования к свойствам керамических материалов, которые должны обладать высокой механической прочностью, термостойкостью, теплопроводностью и высокими электрофизическими свойствами.

Известный интерес в этом отношении представляют керамические бескислородные соединения. Физико-химические свойства материалов на основе нитрида алюминия делают его пригодным для использования в современной технике.

Композиционная керамика на основе нитрида алюминия представляет особый интерес из-за высокой твердости, прочности, термостойкости и химической стойкости. Эти свойства делают его перспективным для использования в различных инженерных решениях, включая электронику, металлообработку, авиационную и космическую промышленность [1].

Исследования показали, что добавление металлов в нитрид алюминия улучшает его свойства, такие как теплопроводность, прочность на изгиб и усталостную прочность, а также стабильность при высоких температурах [2]. Кроме того, композиционная керамика на основе нитрида алюминия имеет потенциальные применения в области нанотехнологий и радиотехники.

Керметы на основе AlN могут выступать в качестве объемных поглотителей электромагнитных колебаний, которые выполняют функции высокочастотной развязки или применяются для поглощения паразитных видов колебаний в сложных контурах внутри вакуумной полости электронных приборов с целью обеспечения их работоспособности на основном рабочем виде колебаний.

На базе кафедры керамики и огнеупоров МХТИ им Д.И. Менделеева в 80-х годах прошлого века активно исследовались особенности получения и свойств керметов системы AlN – Me. Основной целью данной работы является исследование особенностей спекания таких композиций и установление оптимального соотношения AlN:Me с точки зрения необходимых свойств для объемных поглотителей электромагнитных колебаний.

Основное требуемое свойство конструкционного материала для авиационно-космических применений – теплопроводность порядка 50 Вт/(м·К). Именно поэтому с целью получения такого значения теплопроводности в качестве диэлектрической составляющей был выбран нитрид алюминия,

В качестве исходных материалов использовался порошок нитрида алюминия марки тч-1 и дисперсностью 5600 см²/г и порошок карбонильного железа марки ч и дисперсностью 3000 см²/г.

Приготовление шихты производилось в планетарной мельнице. Концентрация железа 30 – 40 мас.%. Для обеспечения наиболее полного спекания вводилась добавка оксида кальция концентрацией 2 мас.%. Образцы формовались методом полусухого прессования. В качестве связующего использовался парафин.

Обжиг проводился в печи в восстановительной среде азота и водорода (формиргаз), для предотвращения окисления нитрида алюминия до оксида алюминия и железа до оксида.

Как было показано в работе Бухарина [2-3], спекание композиций нитрид алюминия-железо происходит по жидкофазному механизму. Есть предположение, что вслед за первой стадией переориентации зерен нитрида алюминия проходит стадия растворения-перекристаллизации, когда нитрид алюминия частично растворяется в расплаве железа и кристаллизуется из расплава на зернах, обеспечивая уплотнение материала и уменьшение пористости изделий.

По данным проведённого рентгенофазового анализа (рис.1) в спечённом изделии помимо фаз нитрида алюминия и железа других фаз не

обнаружено, что может говорить об отсутствии взаимодействия AlN и Fe и о том, что нитрид растворяется в расплаве без образования промежуточных веществ.

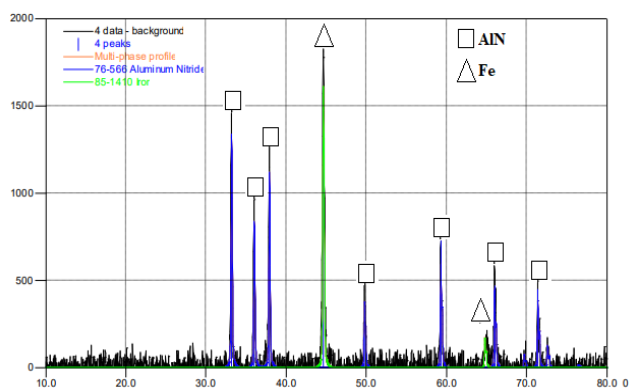


Рис. 1. Рентгенограмма керамического композита на основе AlN и железа

Установлено, что при температуре 1750 С в материалах на основе нитрида алюминия и железа можно достичь пористости изделий менее одного процента, что может говорить о полном протекании процесса жидкофазного спекания(табл.1).

Таблица 1. Данные пористости, плотности и линейной усадки керметов AlN – Fe

Содержание железа, мас. %	Плотность, см ³ /г	Пористость, %	Линейная усадка, %	Предел прочности при изгибе, МПа
32	3,97	0,6	15,0	243
34	4,06	0,0	15,0	232
40	4,19	0,1	15,0	207

Диаграммы «напряжение-деформация» при испытании материалов на прочность при изгибе (рис.1) показывают классическое хрупкое разрушение, что требует дальнейшего изучения, поскольку содержание пластической компоненты железа в материале достаточно высоко.



Рис. 2. Диаграмма «напряжение – деформация» для образцов с содержанием железа 32 мас.%

Прочность при изгибе полученных материалов лежит в пределах 240 МПа и, в первом приближении, не зависит от количества содержания железа, однако это значение прочности удовлетворяет требованиям к материалу

Определенный интерес в исследовании представляет оптимизация параметров спекания (в первую очередь температура и время спекания) без снижения остальных характеристик конструкционного материала авиационно-космического назначения.

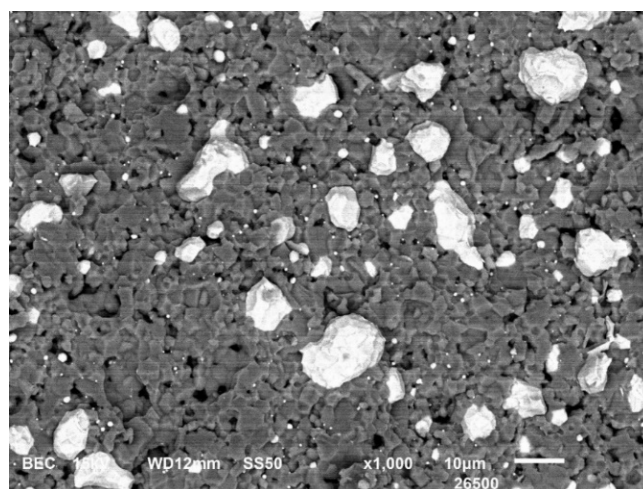


Рис. 3. Результаты СЭМ образцов кермета AlN – Fe. Приближение – x1000

По результатам СЭМ (рисунок 3) видно, что матрицу композиционного материала составляет нитрид алюминия. Железо, размер частиц которых составляет порядка 10 нм, представляет собой отдельно расположенные по структуре кристаллы. Кристаллы железа распределены по материалу достаточно равномерно.

Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии представлены на рисунках 4-5. Данные исследования подтверждают выводы о распределении частиц Fe и AlN в материале. Также, из результатов исследования кристаллов железа можно предположить о недостаточной чистоте используемого сырья, что может влиять на свойства полученного материала.

Вывод: По результатам проделанной работы можно сделать вывод о жидкофазном механизме спекания композиционных керамических материалов в системе AlN – Fe. Результаты проведённых исследований указывают на отсутствие промежуточных фаз и реакции между исходными компонентами. Удалось достичь плотностёкшегося состояния образцов. Дальнейшие исследования необходимо вести в сторону установления оптимального содержания железа в материале с точки зрения эксплуатационных свойств материала.

Список литературы:

1. Заенчковский П.В., Макаров О.Ю. Перспективы применения керамических материалов в радиоэлектронной промышленности. Вестник ВГТУ. 2009. Т. 5. №7. С. 47–50
2. Бухарин, Евгений Николаевич. Разработка состава и технологии керметов систем AlN - Me (Fe, Ni, Cr, Mo, W) для объемных поглотителей электромагнитной энергии : автореферат дис. ... кандидата технических наук : 05.17.11 / Бухарин Евгений Николаевич - Москва, 1986. - 18 с.
3. Бухарин Е.Н., Ильина Е.Н. Объемные поглотители СВЧ-энергии в конструкциях современных электровакуумных СВЧ-приборов и измерительных устройств. Научные технологии. 2014 г. с 57-64.

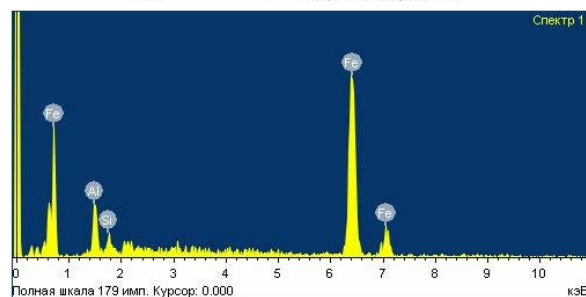
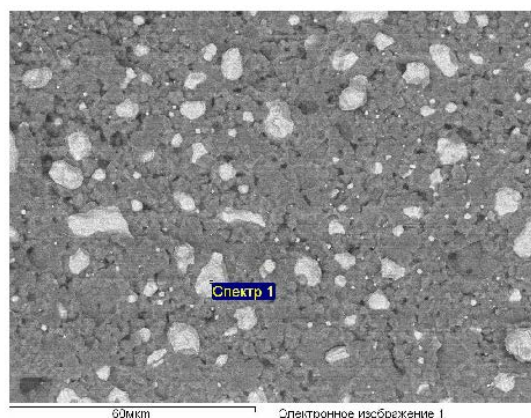


Рис. 4. Результаты EDX композита AlN – Fe. Исследование спектра частиц железа

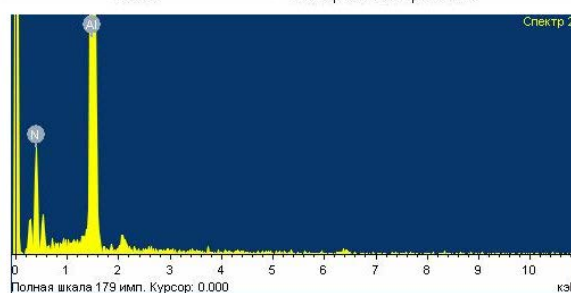
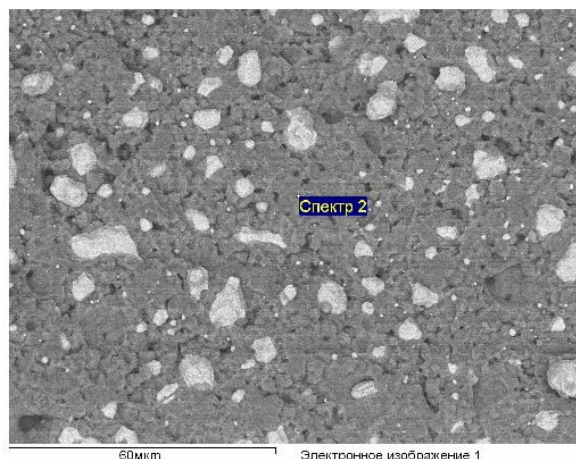


Рис. 5. Результаты EDX композита AlN – Fe. Исследование спектра нитрида алюминия

УДК 666.3.046.4

Жарков В.А., Пашков О.Д., Овечкина В.А., Белякова Н.Э., Юрков А.Л.

Способы получения плотных материалов на основе SiC (обзор)

Жарков Всеволод Александрович - магистрант 2-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; sevazh.ru@gmail.com

Пашков Олег Дмитриевич – магистрант 2-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; tip.lipwork@gmail.com

Овечкина Виктория Александровна - студентка 1-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров, vikaovechkina55@gmail.com

Белякова Ника Эдуардовна - студентка 1-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; Юрков Андрей Львович - доктор технических наук, профессор кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров, and-yur@mail.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125047.

В статье рассмотрены способы получения плотных материалов на основе карбида кремния, технологии горячего прессования, изостатического прессования, искроплазменного спекания, технологические особенности методов.

Ключевые слова: карбид кремния, плотные материалы, методы получения, горячее прессование, изостатическое прессование, искроплазменный метод.

METHODS FOR OBTAINING DENSE MATERIALS BASED ON SiC (OVERVIEW)

Zharkov V.A.¹, Pashkov O.D.¹, Ovechkina V.A.¹, Belyakova N.E.¹, Yurkov A.L.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the methods of obtaining dense materials based on silicon carbide, hot pressing technology, isostatic pressing, spark plasma sintering, technological features of the methods.

Keywords: silicon carbide, dense materials, production methods, hot pressing, isostatic pressing, spark plasma method.

Введение

По американской классификации среди керамических конструкционных материалов существуют «the big three» - оксид алюминия, оксид циркония и карбид кремния. Привлекательность карбида кремния как конструкционного материала заключается в высоком модуле упругости, твердости и прочности при относительно малом удельном весе, а также в его высокотемпературных свойствах[1].

Классическая технология получения керамических материалов на основе SiC состоит из четырех этапов:

- 1) Подготовка сырья;
- 2) Формование сырца;
- 3) Спекание;
- 4) Механическая обработка.

Ключевым этапом получения бескислородных материалов является спекание, при этом следует отметить, что данные материалы отличаются низким коэффициентом самодиффузии, что создает трудности при получении плотных материалов. В классической керамической технологии необходимо применение повышенных температур (свыше 2000°C) для получения плотных материалов с плотностью близкой к теоретической. Как правило, применение полусухого прессования с последующим обжигом не обеспечивает получение высокой плотности, так как материалы имеют низкую подвижность точечных и линейных дефектов даже в области высоких температур, в то же время, методы, сочетающие в себе этап формования и обжига, позволяют получать изделия с повышенной плотностью. К таким методам относятся горячее прессование (ГП) и горячее изостатическое прессование (ГИП). Отдельно стоит рассмотреть метод искроплазменного спекания (ИПС), основанный на

принципиально ином подходе к получению плотных керамических материалов.

Таким образом, применение методов горячего прессования и горячего изостатического прессования позволяет совместить процессы формования и обжига, за счет чего становится возможным снизить температуры обжига и, как следствие, повысить качество получаемых материалов.

Горячее прессование – метод, основанный на проведении процесса температурной обработки материала под высоким давлением, при низкой скорости деформации. Уплотнение материала достигается за счет совмещения процессов нагрева и прессования, данный метод особенно предпочтителен для получения плотных бескислородных материалов простой формы.

Уплотнение происходит за счет перераспределения частиц как в полусухом прессовании за счет пластической деформации, развиваемой пуансоном, а также за счет диффузии внутри материала. Подготовленный порошковый материал или предварительно отпрессованную заготовку помещают в графитовую матрицу (рис. 1), в которой происходит нагрев до требуемой температуры[2]. Данный метод обеспечивает однородное распределение температуры в прессформе, позволяет получать изделия диаметром до 150 мм, но для получения сложнопрофильных изделий данный метод не подходит. По сравнению с остальными методами ГП имеет преимущество за счет простоты аппаратного оформления по сравнению с ГИП и ИПС, но при этом отличается высокой стоимостью, потому недостаточно распространен. Также ограничивающим фактором является невозможность получения тел вращения, а также сложнопрофильных изделий, для подобных заготовок уже применяют ГИП.

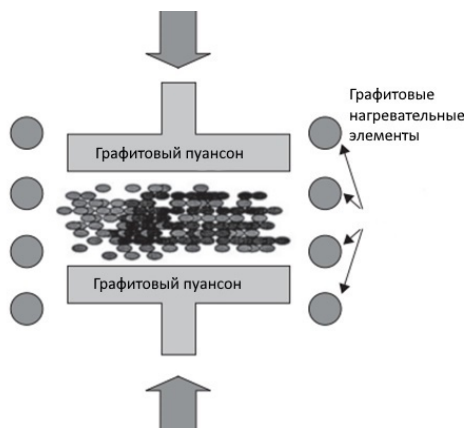


Рис. 1 Схема горячего прессования [2]

ГИП – метод, основанный на одновременном приложении изостатической нагрузки с высокой температурой. Главным отличием от ГП является наличие равностороннего приложения нагрузки посредством передачи давления от инертных газов, в то время как в ГП прикладывается только осевое давление. Применение ГИП повышает равноплотность и изометрию свойств материала в объеме, а также позволяет снизить прикладываемую нагрузку. Таким образом, главным преимуществом ГИП является большая гибкость форм для получения сложнопрофильных образцов.

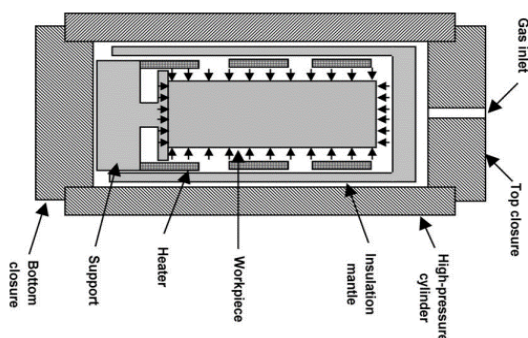


Рис. 2 Схема установки ГИП [2]

Данный метод не имеет широкого распространения из-за сложности аппаратного оформления. ГИП представляет из себя электрическую печь, работающую в сосуде высокого давления, однако конструктивное исполнение значительно отличается от печей, работающих под атмосферным давлением или в вакууме. Конструкция печи (рис. 2), включая устройство нагрева и теплоизоляции, обычно выполнена из жаропрочных сплавов и тугоплавких металлов [2].

Искроплазменное спекание – новый и крайне перспективный способ получения плотных керамических материалов можно с уверенностью считать метод ИПС, сочетающий в себе приложение давления и разогрев материала в собственном объеме. В данном методе к образцу прикладывается импульсный электрический ток, а также давление, результирующим действием чего является протекание экзотермических процессов внутри уплотняемого материала.

Ключевым преимуществом метода является его простота выполнения, высокая скорость нагрева и короткое время спекания при значительно более низких

температурах относительно классических методов спекания под давлением. Схематическое устройство подобных установок (рис. 4) состоит из пуансонов, электродов, пресс формы, источника тока, вакуумной камеры с охлаждением.

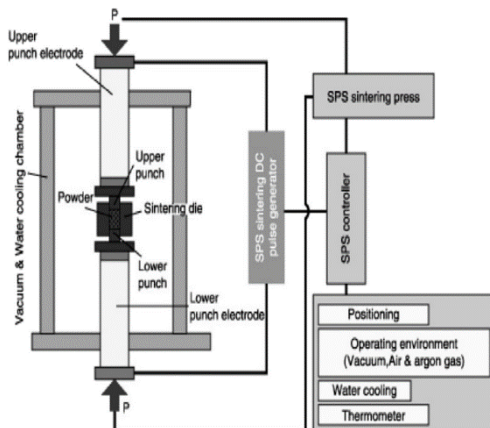


Рис. 3 Схема установки искроплазменного спекания [3]

При протекании импульсного тока через материал происходят два одновременных процесса:

- нагрев за счет протекания тока между частицами;
- возникновение искрового заряда, который вызывает локальный кратковременный нагрев.

Также в процессе спекания происходит разогрев графитов пресс-форм и пуансонов. Применение данного метода позволяет получать материалы с относительной плотностью до 99%. Для получения данной плотности материалов достаточно выдержки в течение 10 минут, образцы, получаемые данным методом, характеризуются значением прочности на изгиб до 490 МПа, что значительно выше получаемых в случае горячего прессования.

Заключение

Таким образом, аппаратное развитие обеспечивает возможность получения плотных материалов на основе SiC с минимальной пористостью и плотностью близкой к теоретической без применения каких-либо спекающих добавок. Метод ИПС является перспективным для внедрения в технологию промышленного получения плотных изделий из SiC, так как обеспечивает получение более качественных материалов.

Список литературы

1. Chunfeng Hu, Fangzhi Li, Dong Qu, Qian Wang, Rongjun Xie, Haibin Zhang, Shuming Peng, Yiwang Bao, Yanchun Zhou Developments in hot pressing (HP) and hot isostatic pressing (HIP) of ceramic matrix composites // Journal of materials science. - 2014. - P. 177 - 202.
2. M. H. BOCANEGRA-BERNAL Review Hot Isostatic Pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics // Journal of materials science. - 2004. - №39. - P. 6399 - 6420.
3. Mahdi Khodaei, Omid Yaghobizadeh, Hamid Reza Baharvandi, Alireza Dashti Effects of different sintering methods on the properties of SiC-TiC, SiC-TiB₂ composites // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. - 2018. - №70. - P. 19 - 31.

УДК 666.3.046.4

Жарков В.А., Пашков О.Д., Овечкина В.А., Белякова Н.Э., Юрков А.Л.

Активированное спекание материалов на основе SiC (обзор)

Жарков Всеволод Александрович - магистрант 2-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; sevazh.ru@gmail.com

Пашков Олег Дмитриевич – магистрант 2-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; tip.lipwork@gmail.com

Овечкина Виктория Александровна - студентка 1-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров, vikaovechkina55@gmail.com

Белякова Ника Эдуардовна - студентка 1-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров, belyakova.nik.03-06@yandex.ru

Юрков Андрей Львович - доктор технических наук, профессор кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров, and-yur@mail.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В обзорной статье рассмотрены основные технологические принципы для получения плотных материалов на основе карбида кремния посредством активированного спекания. Особое внимание уделено добавкам, их выбору, механизму действия. Обозначены дальнейшие перспективы исследования в области подбора добавок для получения карбидкремниевых материалов высокого качества.

Ключевые слова: карбид кремния, плотные материалы, активированное спекание, спекающие добавки.

ACTIVATED SINTERING OF SiC-BASED MATERIALS (OVERVIEW)

Zharkov V.A.¹, Pashkov O.D.¹, Ovechkina V.A.¹, Belyakova N.E.¹, Yurkov A.L.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The review article discusses the basic technological principles for obtaining dense materials based on silicon carbide by activated sintering. Special attention is paid to additives, their choice, mechanism of action. Further prospects of research in the field of selection of additives for obtaining high-quality silicon carbide materials are outlined.

Keywords: silicon carbide, dense materials, activated sintering, sintering additives.

Введение

Спекание материалов на основе карбида кремния является непростой задачей, поскольку карбид кремния – это ковалентное соединение с малой подвижностью связей и малым коэффициентом диффузии. Такие бескислородные материалы спекаются только при температурах свыше 1800 - 2000°С, так как при более низких температурах процесс спекания протекает крайне медленно. Только в случае использования высоких температур возможно получение материалов с плотностью близкой к теоретической. Использование данных температур требует высоких экономических затрат, а также значительно сокращает срок службы агрегатов.

Таким образом, применение различных добавок становится обязательным условием для получения плотных материалов на основе SiC. Спекание керамики на основе SiC может происходить по твердофазному и жидкофазному механизмам спекания. Для реализации каждого из них необходимо применение добавок. В случае протекания твердофазного спекания необходимо использовать добавки на основе углерода, бора, алюминия и иных металлов. Но даже применение таких добавок не позволяет значительно снизить температуру спекания, а уплотнение не происходит с достаточной интенсивностью без повышенного содержания данных добавок. Жидкофазное спекание является наиболее часто реализуемым, так как

наличие жидкой фазы интенсифицирует массоперенос, а также сокращает время спекания и позволяет значительно снизить температуру обжига.

Особенности получения плотных материалов SiC активированным спеканием

Добавки на основе Al₂O₃ – Y₂O₃.

Перспективным является использование различных добавок на основе оксидов, которые образуют жидкую фазу, тем самым улучшая спекаемость и снижая температуру обжига. Одновременное использование оксидов Al₂O₃ с Y₂O₃ позволяет снизить температуру спекания, вместе с дополнительным увеличением механических свойств за счет образования фазы Al₅Y₃O₁₂ (YAG). Повышение механической прочности достигается за счет отклонения трещины фазовых превращений и изменения механизма разрушения с межкристаллитного на транскристаллитное. В дополнение к данным оксидам также активно ведутся поиски дополнительных для улучшения механических и теплофизических свойств, а также микроструктуры SiC керамики. Наиболее важными добавками для дальнейшего исследования являются: MgO, CaO, TiO₂, La₂O₃ из оксидной группы.

Каждый из дополнительных оксидов позволяет направленно осуществлять контроль за свойствами конечного материала. Использование добавок подавляет рост зерен матрицы, улучшает физические и механические свойства. Введение CaO или с La₂O₃

совместно с Al_2O_3 и Y_2O_3 позволяет снизить температуру образования эвтектики, тем самым повышая спекаемость образцов.

Авторы работы [2] выполнили исследование спекаемости, механических свойств керамики на основе SiC, с добавкой $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ при температурах 1700 - 1850°C без приложения внешнего давления в процессе обжига. Согласно результатам авторов, для образцов обжигаемых при данной температуре была достигнута плотность 97%

от теоретической. Из результатов работы следует, что повышение температуры обжига свыше 1900°C приводит к снижению плотности образцов. Данное снижение плотности объясняется реакцией, протекающей между SiC с оксидными добавками.

Образцы, полученные при температуре 1750 - 1800°C, характеризуются упорядоченной микроструктурой с относительно крупными удлиненными зернами и относительно малыми равноосными зернами (рис. 1).

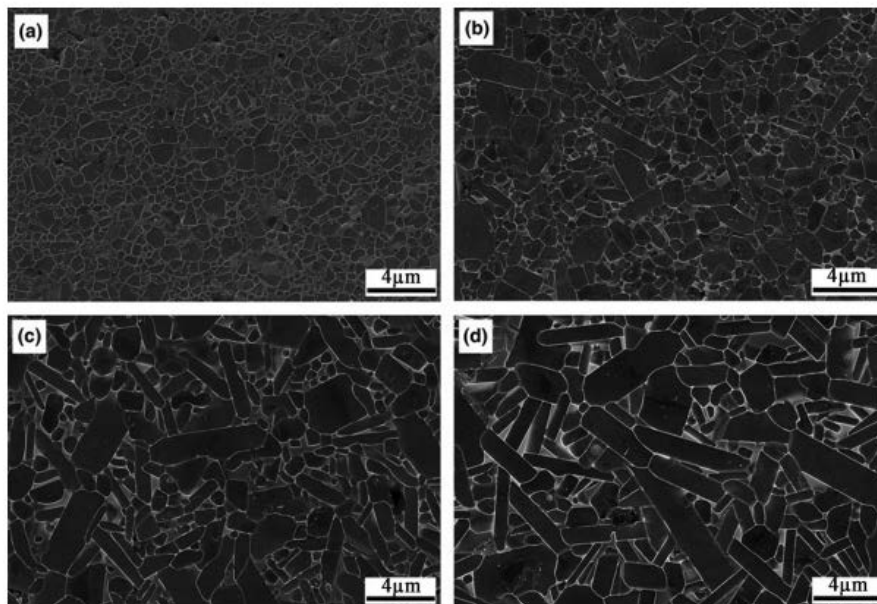


Рис. 1 Микроструктура образцов спеченных при различной температуре в течение 2 часов в аргоне (а) 1750°C, (б) 1800°C, (с) 1850°C, (г) 1900°C.[2]

Достигнутая прочность образцов составила 633 МПа, повышение температуры спекания до 1900°C вызвало резкое падение прочности до 377 МПа. Засчет применения добавки механизм разрушения состоит из транскристаллитного и межкристаллитного, чем также объясняется повышение прочности (рис. 2).

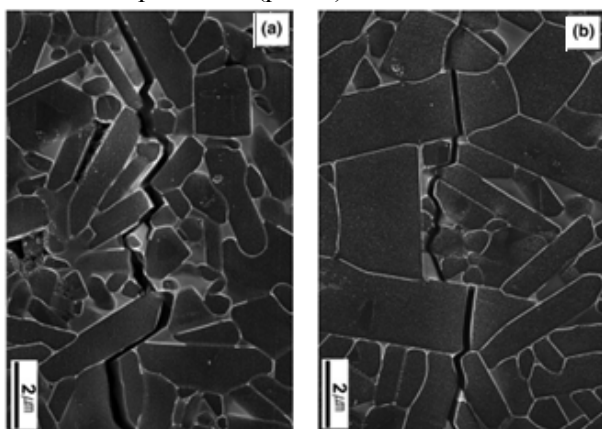


Рис. 2 СЭМ изображения траектории трещины, для материалов при температуре обжига (а) 1850 °C и (б) 1900°C.[2]

Таким образом, применение добавки $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ в количестве 9 мас.% позволяет спекать материалы на основе SiC при температуре 1800°C с

выдержкой в течение 2 часов и достичь прочности 630 МПа.

Добавки на основе Y_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Lu_2O_3 .

Применение добавок без Al_2O_3 позволяет получать материалы, обладающие более высокой теплопроводностью, чем с Al_2O_3 , так как применение оксида алюминия приводит к образованию вакансий по Si, что интенсифицирует диффузию Si в SiC, но вызывает большее рассеяние фононов из – за чего снижается теплопроводность. В связи с этим перспективным является исследование добавок редкоземельных оксидов, обеспечивающих относительно высокую электропроводность и теплопроводность. Авторы работы [3] исследовали влияние добавок $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Re}_2\text{O}_3$ (где Re – Sm, Gd, Lu) в количестве 2 об.% на свойства SiC керамики. В данной работе обжиг проводился при температуре 2000°C в течение 3 часов с приложением давления 40 МПа. Достигнутые плотности для систем с Sm и Gd составили 99,9% от теоретической, в случае Lu достигнута плотность 97,2%.

Для оценки качества спекания была выполнена оценка микроструктуры (рис. 3), как видно из результатов СЭМ, микроструктура материалов представлена крупными и мелкими равноосными зернами SiC. Из размеров зерен делается вывод, что

рост был нормальным, аномального роста зерен не наблюдалось для всех составов.

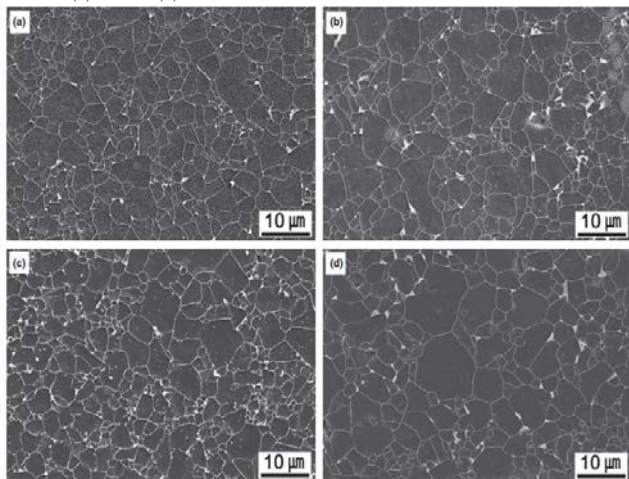


Рис. 3 Микроструктура керамики SiC спеченной с добавками 2 об.%. (а) SY, (б) SYSm, (с) SYGd, (д) SYLu[3].

Усредненный размер зерна составил 4,0; 3,6; 4,1; 4,4 мкм соответственно для SY, SYSm, SYGd, SYLu. Также была выполнена оценка теплопроводности образцов, которая равна 198,2; 176,9; 181,1 Вт/(м*С) для SYSm, SYGd, SYLu соответственно. Из данных результатов можно сделать вывод, что наиболее предпочтительной добавкой для дальнейших исследований является применение $Y_2O_3 - Sm_2O_3$, так как её применение обеспечивает получение плотного материала с более высокой теплопроводностью, что особенно важно для материалов эксплуатирующихся при повышенных температурах.

Заключение

Применение оксидных добавок в технологии SiC материалов даже в незначительных количествах позволяет значительно снизить температуру спекания, повысить теплопроводность. Наиболее предпочтительными добавками для получения высокотемпературной конструкционной керамики являются добавки с $Y_2O_3 - Al_2O_3$ и иными модифицирующими оксидами, а также керамика на основе $Y_2O_3 - Sm_2O_3$. Так добавки на основе $Y_2O_3 - Al_2O_3 - CaO$ позволяют получать плотные материалы при 1800° без использования внешнего давления в процессе обжига.

Список литературы

1. Agnieszka Gubernat, Ludosław Stobierski, Paweł Łabaj Microstructure and mechanical properties of silicon carbide pressureless sintered with oxide additives // Journal of the European Ceramic Society. - 2007. - №27. - С. 781 - 789.
2. Jung-Hye Eom, Yu-Kwang Seo, and Young-Wook Kim Mechanical and Thermal Properties of Pressureless Sintered Silicon Carbide Ceramics with Alumina–Yttria–Calcia // Journal of the American Ceramic Society. - 2016. - №99. - С. 1735 - 1741.
3. Seung Hoon Jang, Young-Wook Kim, Kwang Joo Kim, Seoung-Jae Lee, and Kwang-Young Lim Effects of $Y_2O_3-Re_2O_3$ (Re = Sm, Gd, Lu) Additives on Electrical and Thermal Properties of Silicon Carbide Ceramics // Journal of the American Ceramic Society. - 2016. - №99. - С. 265 -272.

УДК 666.3.046.4

Жарков В.А., Пашков О.Д., Овечкина В.А., Белякова Н.Э., Юрков А.Л.

Исследование процессов фазообразования материалов на основе реакционно спеченного нитрида кремнияЖарков Всеволод Александрович - магистрант 2-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; sevazh.ru@gmail.comПашков Олег Дмитриевич – магистрант 2-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; tip.lipwork@gmail.comОвечкина Виктория Александровна - студентка 1-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров, vikaovechkina55@gmail.comБелякова Ника Эдуардовна - студентка 1-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров, belyakova.nik.03-06@yandex.ruЮрков Андрей Львович - доктор технических наук, профессор кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров, and-yur@mail.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В данной работе выполнено исследование процессов, протекающих при азотирующем обжиге материалов на основе карбида кремния и реакционноспеченного нитрида кремния. Исследован процесс фазообразования, привесы после обжига, прочность и пористость материалов.**Ключевые слова: карбид кремния, плотные материалы, реакционное спекание, нитрид кремния.***INVESTIGATION OF THE PROCESSES OF PHASE FORMATION OF MATERIALS BASED ON REACTIVELY SINTERED SILICON NITRIDE**Zharkov V.A.¹, Pashkov O.D.¹, Ovechkina V.A.¹, Belyakova N.E.¹, Yurkov A.L.¹*In this paper, a study of the processes occurring during nitriding firing of materials based on silicon carbide and reactively sintered silicon nitride is carried out. The process of phase formation, weight gain after firing, strength and porosity of materials are investigated.**Keywords: silicon carbide, dense materials, reaction sintering, silicon nitride.***Введение**

Ежегодно в мировом масштабе выплавляют 60 млн. тонн алюминия, для производства которого необходимы электролитические ванны. Эффективным и широко применяемым огнеупорным материалом для бортовой футеровки таких ванн является карбид кремния. Существует несколько используемых схем кладки, в которых различные по форме плиты установлены в строгой схеме (рис. 1). Материалы на основе карбида кремния остаются

крайне перспективными в качестве огнеупорных, высокотемпературных материалов. Повышенная коррозионная стойкость карбида кремния крайне важна в случае контакта с расплавленными металлами и электролитом. Однако огнеупорный материал из карбида кремния на связке из нитрида кремния работает в электролитической ванне под слоем гарнисажа (намерзшего электролита), и вопросы повышения коррозионной стойкости материалов остаются весьма актуальными.

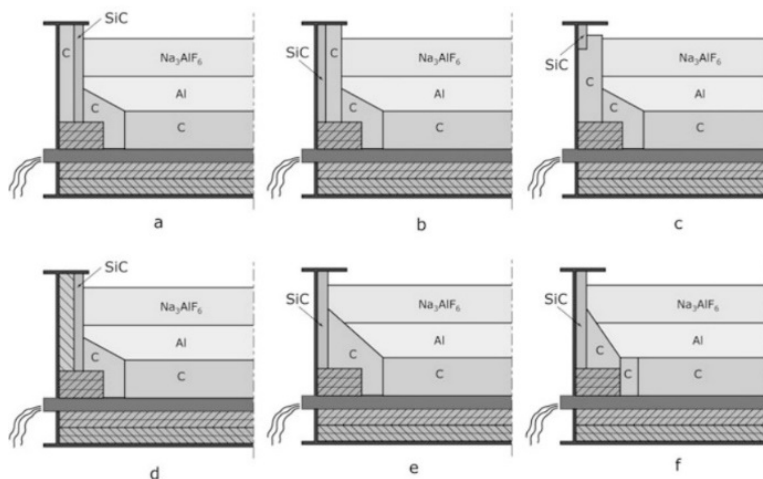


Рис. 1 Схема кладки футеровочных материалов в электролитических ваннах для выплавки алюминия

Материалы на основе нитрида кремния и карбида кремния можно изготавливать различными способами, к таковым относят: горячее прессование, горячее изостатическое прессование, искроплазменный метод, реакционное спекание. Преимущественно материалы на основе карбида кремния и нитрида кремния изготавливают именно реакционным спеканием, так как остальные методы имеют сложное аппаратное оформление и высокую стоимость в сочетании с низкой производительностью. В то же время реакционное спекание карбида кремния на связке из нитрида кремния не требует высоких энергетических затрат и повышенных температур 1800 - 2000°C. Основой данного процесса является экзотермическая реакция кремния с азотом, протекающая с положительными объемными и массовыми эффектами.

В процессе обжига засчет положительного объемного эффекта происходит дополнительное снижение пористости, так как образующаяся фаза заполняет свободное поровое пространство. Положительный массовый эффект обеспечивает увеличение массы образцов, которое можно оценивать в процентах реального привеса к теоретическому, важно отметить, что 100% недостижимо по причине незначительного, но присутствующего испарения свободного кремния. Так как кремний плавится уже при 1410°C, а азотирующий обжиг проводят при температурах 1300 - 1500°C. Реально достижимый процент выхода преимущественно находится в интервале 80 - 85 масс.% от теоретической.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов в работе использовались коммерческий порошок карбида кремния марки M10 (ОАО «Волжский абразивный завод») и кремния кр 0, в качестве временной технологической связки был выбран 5% водный раствор поливинилового спирта. Смешивание компонентов проводилось на планетарной мельнице. Для смешения были использованы мелющие тела из диоксида циркония, соотношение мелющие тела: порошок составляло 1,1:1, длительность смешения составляла 2 минуты.

Фазовый состав образцов устанавливали с помощью рентгеновского дифрактометра Дрон 2. Идентификацию фаз осуществляли с использованием базы данных JCPDS-PDF2. Исследование морфологии и размера частиц в материалах проводили на сканирующем электронном микроскопе марки «JEOL JSM - 6610» с рентгенофлуоресцентным энергодисперсионным спектрометром БРА-135F.

Для исследования процессов фазообразования, протекающих при азотирующем обжиге, были выбраны составы (% масс.) 90% SiC - 10% Si; 85% SiC - 15%; 80% SiC - 20%; 75% SiC - 25%. Обжиг

материалов проводился в атмосфере азота при температурах 1300, 1400, 1450°C.

По результатам СЭМ и РФА установлено, что азотирующий обжиг протекает и поровое пространство заполняется новой образующейся фазой. Нитрид кремния образуется в виде α и β модификаций. Условия, в которых выполняется реакционное спекание, также сильно влияют на конечный продукт синтеза, так обнаружено присутствие дифракционного отражения оксинитрида кремния, что объясняется неполным выжигом связующего. Для образцов термообработанных при 1350°C не обнаружено наличие свободного кремния, что означает о его полном переходе в нитрид и испарении. Из результатов СЭМ можно сделать утверждение, что представленные «усы» это α - Si₃N₄, а изометричные частицы β - Si₃N₄.

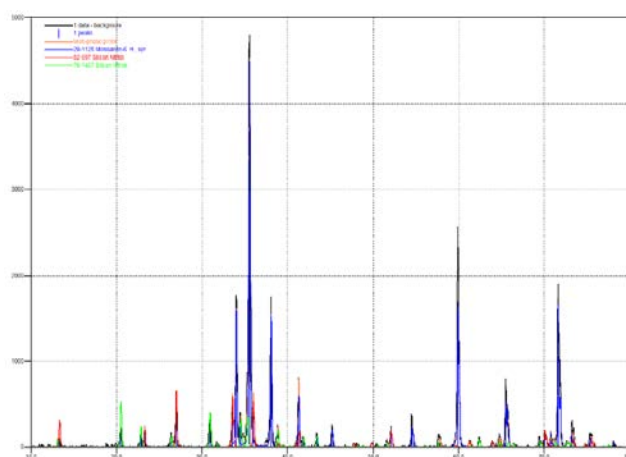


Рис. 2 РФА исследуемых составов

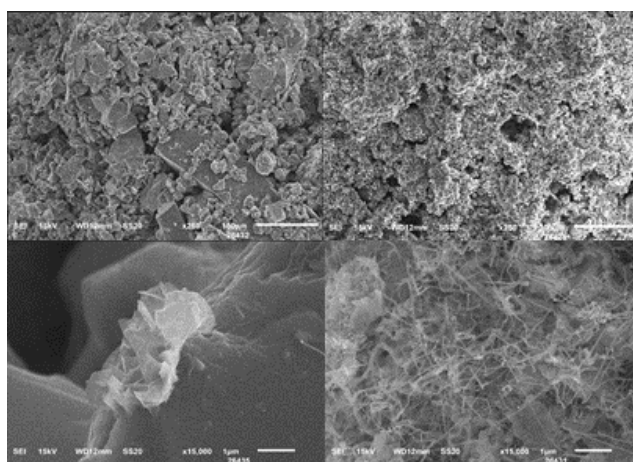


Рис.3 Микрофотографии исследуемых материалов

Исследованные керамические свойства и средний выход позволяют утверждать об успешном протекании реакции азотирования в процессе реакционного спекания. Повышение содержания свободного кремния позволяет снижать пористость образцов.

Таблица 1. Свойства полученных материалов

Состав, % масс.	ρ , г/см ³	Средний выход	Прочность на изгиб, σ МПа
90% SiC – 10% 1450°C	1,75	82,73	18,02
85% SiC – 15% 1450°C	1,80	85,85	20,73
80% SiC – 20% 1450°C	1,82	82,86	22,98
75% SiC – 25% 1450°C	1,85	88,41	23,56
90% SiC – 10% 1400°C	1,59	86,54	16,71
85% SiC – 15% 1400°C	1,62	89,72	17,14
80% SiC – 20% 1400°C	1,64	90,17	19,81
75% SiC – 25% 1400°C	1,63	91,23	21,07
90% SiC – 10% 1350°C	1,81	94,07	16,43
85% SiC – 15% 1350°C	1,82	95,07	17,56
80% SiC – 20% 1350°C	1,88	93,3	18,55
75% SiC – 25% 1350°C	1,95	92,78	19,83

Заключение

По результатам реакционного спекания исследованы свойства полученных материалов. Установлено, что выход по массе составляет 78 – 84%. Применение метода реакционного спекания позволит получить качественные коррозионно – стойкие материалы на основе SiC с Si₃N₄. Важными вопросами, представляющими научный интерес, остаются соотношение α и β модификаций кристаллов, образующегося Si₃N₄, а также форма самих зерен нитрида кремния, которые образуются в процессе азотирующего обжига между частицами карбида кремния.

Список литературы

1. Andrey Yurkov Refractories for Aluminum. - Second-edition - Gewerbestrasse: Springer, 2017. - 276 P.
2. P.S. Grinchuk, M.V. Kiyashko, H.M. Abuhimd, M.S. Alshahrani, M.O. Stepkina, V.V. Toropov, A.A. Khort, D.V. Solovei, A.V. Akulich, M.D. Shashkov, M.Yu Liakh Effect of technological parameters on densification of reaction bonded Si/ SiC ceramics // Journal of the European Ceramic Society. - 2018. - №38. - С. 4815 - 4823.
3. Hidehiko TANAKA Silicon carbide powder and sintered materials // Journal of the Ceramic Society of Japan. - 2011. - №42. - С. 218 - 233.3
4. Agnieszka Gubernat, Ludosław Stobierski, Paweł Łabaj Microstructure and mechanical properties of silicon carbide pressureless sintered with oxide additives // Journal of the European Ceramic Society. - 2007. - №27. - С. 781 - 789.
5. Jung-Hye Eom, Yu-Kwang Seo, and Young-Wook Kim Mechanical and Thermal Properties of Pressureless Sintered Silicon Carbide Ceramics with Alumina–Yttria–Calcium // Journal of the American Ceramic Society. - 2016. - №99. - С. 1735 - 1741.
6. Seung Hoon Jang, Young-Wook Kim, Kwang Joo Kim, Seoung-Jae Lee, and Kwang-Young Lim Effects of Y₂O₃–RE₂O₃ (RE = Sm, Gd, Lu) Additives on Electrical and Thermal Properties of Silicon Carbide Ceramics // Journal of the American Ceramic Society. - 2016. - №99. - С. 265 -272.

УДК: 666.3-121:546.05

Золотцев А.В., Макаров Н.А., Анисимов В.В., Абдурахимова А.У.

Получение диэлектрического материала из тонкодисперсных порошков в системе $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ с введением спекающей добавки La_2O_3 для микроволновой техники

Золотцев Александр Владимирович – магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; zalex97@mail.ru.

Макаров Николай Александрович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Химической технологии керамики и огнеупоров;

Анисимов Валерий Валериевич – ассистент кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

Абдурахимова Азиза Уразалиевна – кандидат технических наук, доцент, декан филиала РХТУ им. Д.И. Менделеева в г. Ташкенте (Республика Узбекистан);

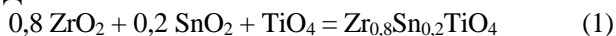
Республика Узбекистан, Ташкент, 100142, Мирзо-Улугбекский район, массив ТТЗ-1, д. 47.

*В статье рассмотрен метод твердофазного синтеза для получения монофазного диэлектрика в системе $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ с введением спекающей добавки La_2O_3 , исследованы интегральные и диэлектрические характеристики материала.**Ключевые слова: диэлектрические резонаторы, твердофазное спекание, спекание без добавок, титанат циркония – олова.***OBTAINING A DIELECTRIC MATERIAL FROM FINE POWDERS IN THE $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ SYSTEM WITH THE INTRODUCTION OF A SINTERING ADDITIVE La_2O_3 FOR MICROWAVE TECHNOLOGY**Zolotsev A.V.¹, Makarov N.A.¹, Anisimov V.V.¹, Abdurahimova A.U.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation*The article considers the solid phase synthesis method for obtaining a single-phase dielectric in the $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ system with the introduction of the sintering additive La_2O_3 , the integral and dielectric characteristics of the material are studied.**Key words: dielectric resonators, solid phase sintering, sintering without additives, zirconium-tin titanate.***Введение**

В современном мире развитие микроволновой техники является одним из ключевых направлений в науке и технологии. Для создания эффективных устройств микроволновой техники необходимо использовать материалы с высокими диэлектрическими характеристиками. В данной статье рассматривается получение диэлектрического материала из тонкодисперсных порошков из $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ с введением спекающей добавки La_2O_3 , которая позволяет улучшить диэлектрические свойства материала. Такая керамика может быть использована для создания компонентов микроволновых устройств, таких как антенны, фильтры, изоляторы и резонаторы [1-8]. В статье представлены результаты исследований по получению и свойствам материала, а также его возможности применения в микроволновой технике.

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов для получения керамики из титаната циркония-олова использовали следующие соединения: оксид циркония ТУ 6-09-1406-76 (ZrO_2), оксид олова (IV) ГОСТ 22516-77 (SnO_2), оксид титана (IV) ТУ 6-09-2166-77 (TiO_2), гексагидрат нитрата лантана (III) ТУ 6-09-4676-83 ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$). Все вещества имели степень чистоты «ЧДА».



Каждый из компонентов подвергали индивидуально помолу на планетарной мельнице в изопропиловом спирте с циркониевыми мелющими

телами. Соотношение порошок-мельющие тела 1:4,5. После помола измеряли удельную поверхность и средний диаметр частиц порошка на приборе ПСХ-11. Стремилась довести удельную поверхность всех компонентов до величины 10000 cm^2/g .

С целью оценки фазовых превращений, происходящих в шихте, предварительно проводили дифференциальный-термический анализ. Результаты приведены на рисунке 1.

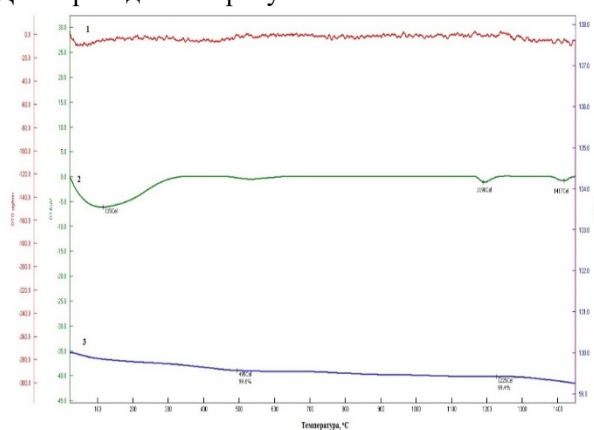


Рис. 1 ДТА смеси оксидов ZrO_2 , TiO_2 и SnO_2 (1 – DTG, 2 – DTA, 3 – TG)

Из результатов ДТА можно сделать вывод о том, что синтез системы $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ проходит через синтез двухкомпонентного соединения системы ZrO_2 - TiO_2 в районе температуры 1190 °C. Трехкомпонентное соединение $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ синтезируется полностью при температуре 1417 °C.

После усреднения удельной поверхности, смесь оксидов подвергали совместному помолу в шаровой мельнице в изопропиловом спирте с корундовыми мелющими телами при соотношении порошок : мелющие тела, равном 1:1,5. Порошок высушивали в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 12 часов.

Синтез основной фазы диэлектрика осуществляли в печи на воздухе при температуре 1400 °С и времени выдержки 2 часа. После прокаливания синтезированный порошок исследовали рентгенофазовым методом. Фазовый состав порошков изучали на рентгеновской установке ДРОН-3М. Излучение – $\text{CuK}\alpha$, детектор – сцинтилляционный счетчик. Для идентификации кристаллических фаз применяли международную картотеку Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Результаты РФА представлены на рисунке 2.

Из результатов рентгенофазового анализа следует, что состав порошка после синтеза монофазный. Присутствует только фаза $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$.

Из синтезированного порошка прессовали диски при давлении 100 МПа с добавкой 5 мас. % раствора поливинилового спирта в качестве связующего, взятого в количестве 15 мас. %. Полученные диски обжигали при температурах 1300, 1350 и 1400 °С с выдержкой 4 часа. Для измерения диэлектрических характеристик полученного материала пористость образцов оказалась слишком высокая, поэтому в

технологическую схему были внесены изменения. Оставшиеся образцы обжигали при температуре 1400 °С с выдержкой в течение 16 часов с целью получения максимально возможного уплотнения материала. Удалось достичь минимальной пористости для монофазного материала $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$ в 13,5 %. Для этих образцов измерены диэлектрические свойства: тангенс угла диэлектрических потерь, добротность и диэлектрическая проницаемость. Результаты исследований представлены в таблице 1.

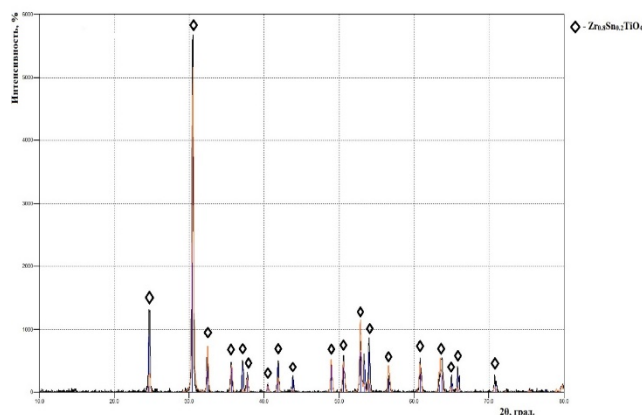


Рис. 2 РФА синтезированного порошка при 1400 °С 2 часа выдержки

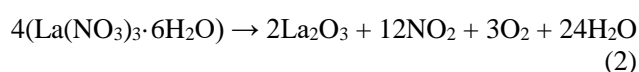
Таблица 1. Интегральные и диэлектрические характеристики материала $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$ при различных температурах

Температура обжига, °С	Линейная усадка, %	Открытая пористость, %	Средняя плотность, г/см^3	Добротность	$\text{tg } \delta \cdot 10^{-3}$	ϵ
1300	0,0	39,4	3,48	-	-	-
1350	4,3	31,5	3,84	-	-	-
1400	8,1	22,7	4,45	-	-	-
1400, 16 часов выдержки	10,4	13,5	4,52	602	1,62	25,6

Среднее значение добротности составило 602, тангенса угла диэлектрических потерь – $1,62 \cdot 10^{-3}$, диэлектрической проницаемости – 25,6.

Очевидно, технология синтеза без добавок не позволяет получить плотного материала.

Для приготовления порошка $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$ с введением добавки использовали аналогичную технологию со смешением всех оксидов. В качестве добавки использовали гексагидрат нитрата лантана ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), который прокаливали при 1000 °С и вводили в виде оксида лантана (La_2O_3) в количестве 4 мас. %:



Фазовый состав порошков изучали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Излучение – $\text{CuK}\alpha$, детектор – сцинтилляционный счетчик. Для идентификации кристаллических фаз применяли международную картотеку Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

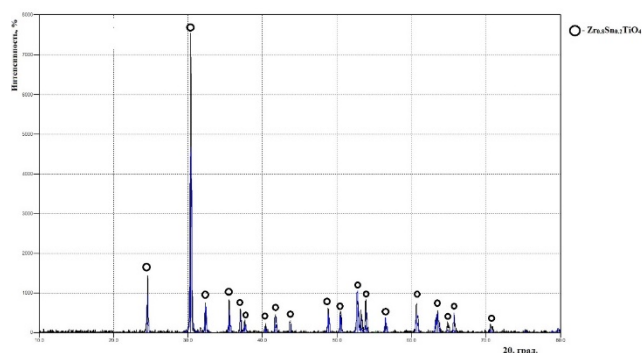


Рис. 3 РФА синтезированного порошка при 1200 °С 2 часа выдержки с введением добавки La_2O_3

Из результатов РФА, представленных на рисунке 3, следует, что оксид олова (IV), оксид циркония (IV) и оксид титана (IV) образовали основную фазу $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$. Оксид лантана, имеющий радиус иона 1,3 Å не мог заменить любой из атомов соединения в кристаллической решетке, так как ионные радиусы олова, титана и циркония равны соответственно 0,55,

0,42 и 0,59 Å. Вероятнее всего, оксид лантана образовал твердый раствор внедрения в междоузлия кристаллической решетки $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$. По этой причине на рентгенограмме его присутствие определить не получилось. После завершения синтеза, полученный порошок подвергали мокрому помолу в изопропиловом спирте в шаровой мельнице с корундовыми мелющими телами. Соотношение порошок – мелющие тела – 1:1,5, время помола составило 12 часов. Суспензию сушили в сушильном шкафу при температуре 80 °С. В порошок вводили пластификатор (5 мас. % поливиниловый спирт) в количестве 15 % от массы полученного порошка. Цилиндрические образцы прессовали на

гидравлическом прессе при давлении 100 МПа. Обжиг проводили в воздушной среде при температурах 1300 – 1400 °С с выдержкой в течение 16 часов. Скорость нагрева поддерживали на уровне 4 °С/мин.

После обжига у образцов были измерены усадка, водопоглощение, открытая пористость и средняя плотность методом гидростатического взвешивания. Диэлектрические свойства дисков были исследованы на образцах с наименьшей открытой пористостью, а именно образцы, полученные при давлении 100 МПа и температуре обжига 1400 °С. Данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Интегральные и диэлектрические характеристики материала $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ при различных температурах с введением добавки La_2O_3

Температура обжига, °С	Линейная усадка, %	Открытая пористость, %	Относительная плотность, г/см ³	Добротность	$tg \delta \cdot 10^{-4}$	ϵ
1300	3,6	35,4	4,09	-	-	-
1350	7,7	27,6	4,47	-	-	-
1400	13,2	10,92	4,89	1237	8,06	19,58

Среднее значение добротности составило 1237, тангенса угла диэлектрических потерь – $8,06 \cdot 10^{-4}$, диэлектрической проницаемости – 19,58.

Благодаря введению спекающей добавки оксида лантана удалось получить более плотную структуру керамического изделия. Диэлектрические характеристики материала превосходят ряд аналоговых соединений для производства резонаторов.

Заключение

Получение диэлектрического материала $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ из тонкодисперсных порошков оксидов с введением добавки La_2O_3 является перспективным направлением для создания эффективных компонентов микроволновой техники. Исследования показали, что такой материал обладает высокими диэлектрическими свойствами, а именно добротностью - 1248, тангенсом угла диэлектрических потерь – $8,0 \cdot 10^{-4}$ и диэлектрической проницаемостью – 19,5. Использование спекающих добавок, в частности оксида лантана, позволяет уплотнить кристаллическую структуру для промышленного производства антенн, фильтров и резонаторов. Более того, данный материал может быть использован в широком диапазоне частот и имеет хорошую термическую стабильность. Главной проблемой использования спекающих добавок – критическая массовая концентрация, превышая которую диэлектрические характеристики материала начнут ухудшаться. Таким образом, разработка диэлектрического материала на основе $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ с добавками La_2O_3 открывает новые возможности для создания эффективных микроволновых устройств,

что может привести к улучшению качества и производительности современной микроволновой техники.

Список литературы

- Fiedziuszko, S.J.; Hunter, I.C.; Itoh, T.; Kaobayashi, Y.; Nishikawa, T.; Wakino, K.; Stitzer, S.N. Dielectric materials, devices, and circuits. IEEE Trans. Microw. Theory Tech. 2002. Pp. 706–720.
- Reaney, I.M.; Iddles, D. Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks. J. Am. Ceram. Soc. 2006. Vol. 89. Pp. 2063–2072.
- Ohsato, H. Functional advances of microwave dielectrics for next generation. Ceram. Int. 2012. Vol. 38. Pp. 141–146.
- Avadanei, O.G.; Banciu, M.G.; Nicolaescu, I.; Nedelcu, L. Superior modes in high permittivity cylindrical dielectric resonator antenna excited by a central rectangular slot. IEEE Trans. Antennas Propag. 2012. Vol. 60. Pp. 5032–5038.
- Cruickshank, D.B. Microwave Material Applications: Device Miniaturization and Integration; Artech House: Norwood, MA, USA. 2016.
- Wang, X.; Li, H.; Zhou, J. Asymmetric transmission in a Mie-based dielectric metamaterial with Fano resonance. Materials. 2019. Vol. 12. P. 1003.
- Dash, S.K.K.; Khan, T. Recent developments in bandwidth improvement of dielectric resonator antennas. Int. J. RF Microw. Comput-Aid. Eng. 2019. Vol. 29. P. 21701.
- Muñoz-Enano, J.; Vélez, P.; Gil, M.; Martín, F. Planar Microwave Resonant Sensors: A Review and Recent Developments. Appl. Sci. 2020. Vol. 10. P. 2615.

УДК666.3.017

Казаков С.А., Чернышев И.А., Макаров Н.А.

Влияние элементного состава концентрата на качество кварцевой керамики

Казаков Сергей Алексеевич, магистр - 2-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; sergey.kazakov.2000@list.ru.

Чернышев Иван Александрович, аспирант 1-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров.

Макаров Николай Александрович – д.т.н., заведующий кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Исследовано влияние кристобалита, оксида железа и оксида алюминия на качество кварцевой керамики. Проведена оценка влияния концентрации добавок и способа их введения на свойства керамических материалов из кварцевой керамики. Описан способ снизить кристаллизацию в кварцевой керамике.

Ключевые слова: Кристобалит, оксид алюминия, кварцевая керамика, кристаллизация

THE EFFECT OF THE ELEMENTAL COMPOSITION OF THE CONCENTRATE ON THE QUALITY OF QUARTZ CERAMICS

Kazakov S.A.¹, Chernyshev I. A¹, Makarov N.A.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The influence of cristobalite, iron oxide and aluminum oxide on the quality of quartz ceramics is investigated. The influence of the concentration of additives and the method of their introduction on the properties of ceramic materials from quartz ceramics was evaluated. A method to reduce crystallization in quartz ceramics is described.

Keywords: Cristobalite, aluminum oxide, quartz ceramics, crystallization

Введение

Кварцевая керамика обладает рядом полезных свойств, например, при термическом воздействии она не претерпевает фазовых превращений с объемными изменениями вплоть до 1100°C. Такая керамика имеет низкий температурный коэффициент линейного расширения, стабильность диэлектрических свойств в широком интервале температур и способность длительное время подвергаться термическому воздействию без разрушения. Из-за совокупности всех этих параметров, кварцевую керамику возможно использовать в качестве радиопрозрачного материала [1].

Основным фактором, ограничивающим область применения керамики из кварцевого стекла, так же, как и плавнелитых кварцевых изделий, является кристаллизация кристобалита, происходящая при температуре около 1100 °C (рис. 1).

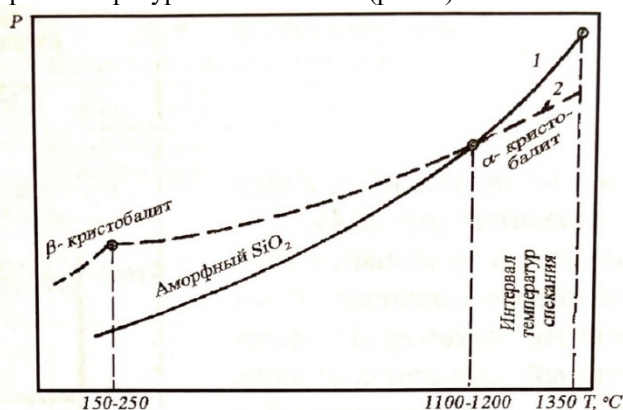


Рис. 1. Схема превращения аморфного кремнезема (кварцевое стекло или синтетический SiO₂) при получении кварцевой керамики (1) и кварцевых огнеупоров (2)[2]

Кристобалит резко снижает термостойкость материала [3]. Однако, если в кварцевой керамике изначально присутствует кристобалит, то это негативно влияет на свойства изделий в ходе нагревания температуры свыше 1100 °C. (рис.1) Снижение прочности материала на рис. 2 объясняется фазовым переходом α ↔ β-кристобалит, который разрыхляет структуру.

Кристаллизация кварцевой керамики является следствием внедрения катионов в структуру, это вызывает ее деформацию. В результате деформации, энергия активации кристаллизации заметно снижается [4]. Чем больше катион, который попадает в структуру, тем больше деформационное воздействие. Именно поэтому кристаллизационная способность увеличивается сильнее при попадании ионов K⁺, Na⁺ и Ba²⁺, если ее сравнить с Sr²⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺.

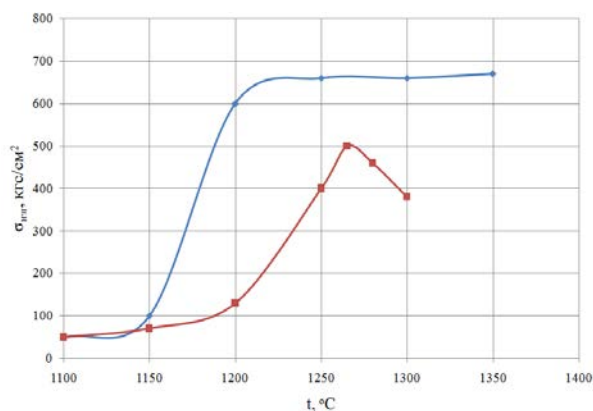


Рис. 2. Зависимость прочности при изгибе от температуры обжига кварцевой керамики, содержащей кристаллические включения (1) и без кристаллических включений (2)[5]

Экспериментальная часть

Для изучения влияния элементного состава концентрата на качество кварцевой керамики в шликер из кварцевого стекла вводили следующие добавки: Al_2O_3 , Fe_2O_3 и кристобалит. Данные добавки изучали в меньшей степени, чем оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, поэтому вызывают наибольший интерес.

Изучение влияния оксида железа на структуру и свойства кварцевой керамики является наиболее перспективным для современной науки. Именно оксид железа способен попасть в кварцевый шликер на любом этапе производства.

Для изучения влияния оксида железа на кристаллизационную способность кварцевой керамики, в шликер вводили Fe_2O_3 . Смешивание осуществляли с помощью валковой мельницы. В барабан загружали кварцевый шликер, а также необходимое количество добавки. Месящими телами выступали шары из кварцевого стекла, это помогает предотвратить загрязнение исходной смеси. Помол происходил в течение 24 часов.

Для проведения эксперимента были получены следующие суспензии:

Без добавки в виде оксида железа, 0,01 мас. % Fe_2O_3 , 0,05 мас. % Fe_2O_3 , 0,1 мас. % Fe_2O_3 , 0,5 мас. % Fe_2O_3 , 1 мас. % Fe_2O_3 .

Методом формования образцов выступало шликерное литье. В качестве формы для литья служат гипсовые заготовки.

Следует отметить, что даже незначительная концентрация оксида железа, введенная в кварцевый шликер, существенно увеличивает вязкость суспензии, и как следствие из этого, повышает время набора в гипсовой форме.

Обжиг производили при температурах 1240, 1250, 1260 и 1270 °С с выдержкой 3 часа. Получены зависимости кажущейся плотности от концентрации введенного оксида железа при различных температурах обжига (рис.3).

Падение плотности при концентрации оксида железа более 0,05 мас. % происходит из-за повышения пористости образцов. Также наблюдается резкое падение прочности материала с повышением концентрации оксида железа.

Кристобалит как нежелательная примесь может попасть в литьевую суспензию из сырья, если изначально в стекле присутствуют включения кристобалита, а также из футеровки шаровых мельниц.

Кристобалит, образовавшийся в процессе обжига, возникает как фаза, кристаллизующаяся на поверхности зерен, и представляет собой единое целое с частицами стекла. В этом случае расширение кристобалита вносит практически аддитивный вклад в эффективное расширение материала. При последующих нагревах происходит частичное

разрушение связи между частицами стекла и кристобалита. Это приводит к гистерезису линейного расширения. Однако сцепление в основном остается прочным, и характер кривой при многократных нагревах воспроизводится.

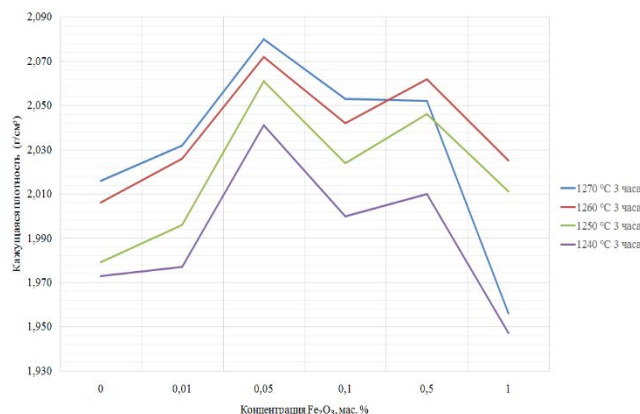


Рис. 3. Зависимость кажущейся плотности от концентрации оксида железа при разных температурах

Принципиально иным образом влияют на линейное расширение частицы кристобалита, вносимого в керамику совместно с сырьем. Для исходного материала до термообработки характерен плотный контакт между частицами плавящегося кварца и включениями кристобалита. В процессе термообработки (при первичном нагреве) полуфабриката, содержащего включения кристобалита, вокруг изолированной кристаллической частицы материал спекается.

Опасность присутствия в исходном плавящем кварце включений кристобалита состоит не только в том, что в процессе первичного нагрева (на начальной стадии обжига) возможно образование трещин в изделиях, но и в том, что при этом значительно снижается температура образования вторичного кристобалита [6].

Кристобалит получали путем обжига трубки из кварцевого стекла при температуре 1280 °С с выдержкой 6 часов. Кристобалит вводили в кварцевый шликер с помощью валковой мельницы. Получены суспензии с концентрацией кристобалита в 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 и 1 мас. %. Формование образцов происходило методом шликерного литья. Наиболее негативное влияние на кварцевую керамику наблюдается при концентрации кристобалита более 0,05 мас. %. На рис. 4 изображена рентгенограмма образца с концентрацией кристобалита 0,1 мас. % и образца без добавления кристобалита.

Проведен анализ ТКЛР образцов. Как следует из рис. 5, повышенное содержание кристобалита негативно влияет на ТКЛР кварцевой керамики, что может привести к невозможности ее эксплуатации.

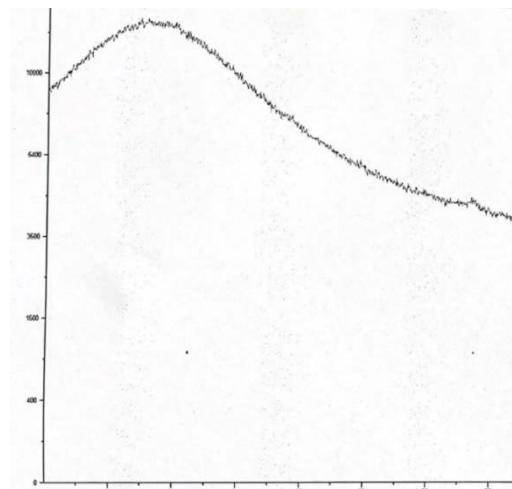
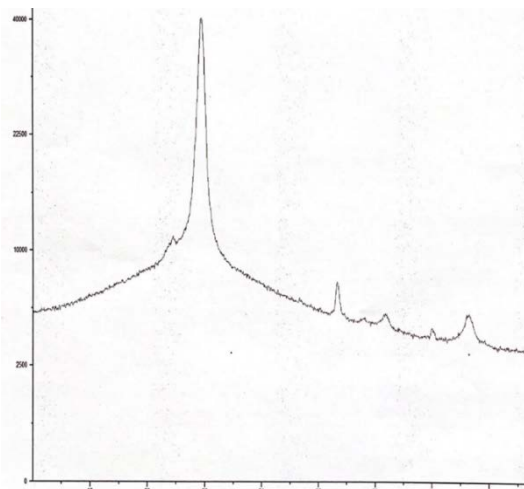


Рис. 4. РФА образца с 0,1 масс. % кристобалита (слева) и образца без добавления кристобалита (справа)

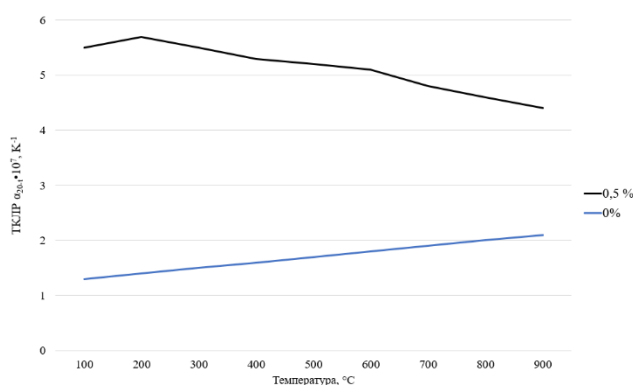


Рис. 5. ТКЛР образцов без кристобалита и с 0,5 масс. % кристобалита

На кристаллизацию кварцевой керамики влияют несколько факторов, в том числе, концентрация щелочных и щелочноземельных металлов. Структура полуфабриката с добавкой оксида алюминия показана на рис. 6. Структура образцов с добавками 0,1, 0,2, 0,5 масс. % Al_2O_3 представляет собой цепочки, связанные между собой и образующие различные фигуры, тогда как кристаллизация с добавками основных оксидов носит чешуйчатый характер. Следует отметить, что образцы кварцевой керамики с добавками щелочных и щелочноземельных оксидов после кристаллизации обладают очень низкой механической прочностью. Добавка Al_2O_3 способна замедлить кристаллизацию. Это объясняется тем, что ион алюминия (Al^{3+}), имеющий шестерную координацию, при определенных условиях может вести себя как стеклообразователь, вступая в пространственную решетку стекла на место четырехвалентного кремнезема. В этом случае для валентного равновесия не хватает одного положительного заряда, который может быть доставлен ионами Na^+ или K^+ . При этом места разрыва, образовавшиеся благодаря присутствию в кварцевом стекле ионов Na^+ или K^+ , снова закрываются. Ион Na^+ или K^+ фиксируется поблизости от иона алюминия без того, чтобы возникало место разрыва. При этом структура упрочняется, кристаллизационная способность понижается. После достижения оптимума ион алюминия остается в шестерной координации, выступая уже не как стеклообразователь.

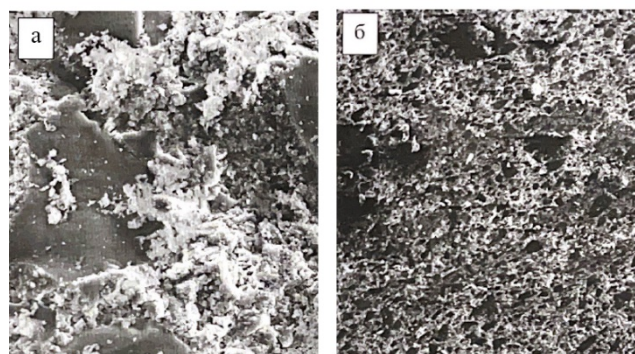


Рис. 6. Фотографии микроструктуры образцов без Al_2O_3 (а), и с 0,05 масс. % Al_2O_3 (б) (увеличение 2500x)

Оксид алюминия в материал вводили также, как оксид железа и кристобалит. Получены следующие суспензии: без добавки оксида алюминия, 0,01 масс. % Al_2O_3 , 0,05 масс. % Al_2O_3 , 0,1 масс. % Al_2O_3 , 0,5 масс. % Al_2O_3 , 1 масс. % Al_2O_3 . Обжиг производили при максимальной температуре 1240, 1250, 1260 и 1270 °C с выдержкой 3 часа. Установлено влияние температуры обжига, а также содержания добавки на плотность керамики (Рис. 7).

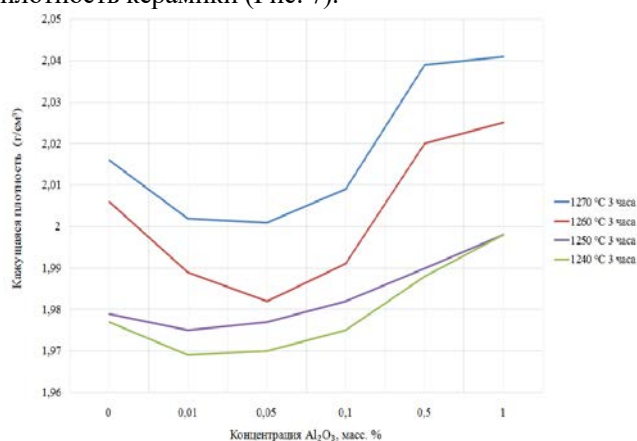


Рис. 7. Зависимость кажущейся плотности образцов от концентрации оксида алюминия

Таким образом, добавка в количестве от 0,01 до 0,1 масс. % замедляет кристаллизацию. Для изучения влияния оксида алюминия на кристаллизацию был проведен рентгенофазовый анализ образцов. (Рис. 8)

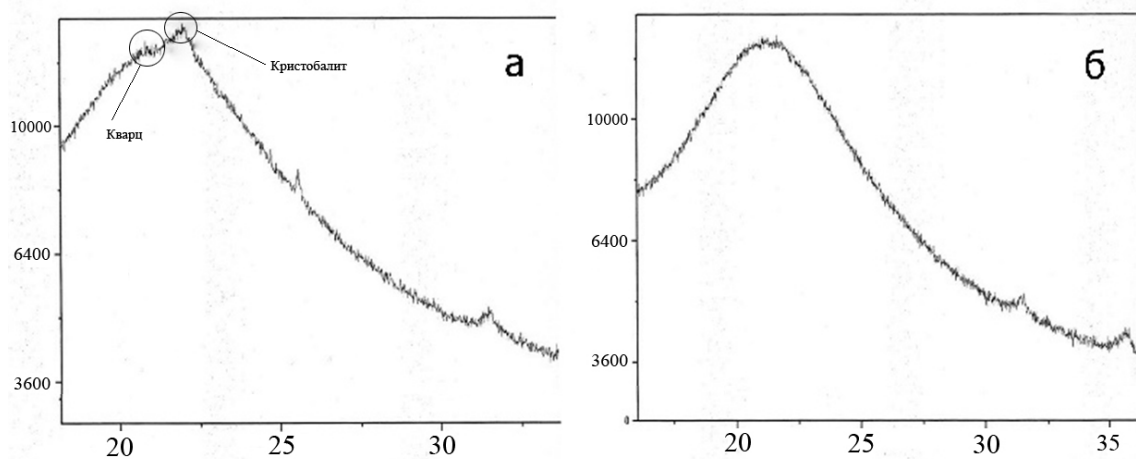


Рис. 8. РФА без Al_2O_3 (а), и с 0,05% Al_2O_3 (б)

Для рентгенофазового анализа выбраны образцы без Al_2O_3 и с 0,05 мас. % Al_2O_3 . Оба образца обжигали при максимальной температуре $1270^\circ C$ с выдержкой 3 часа. Материал без добавки имеет два пика, соответствующие кварцу и кристаллиту. Данные пики отсутствовали на диаграмме образца с введенной добавкой.

Выводы

Введение оксида железа повышают вязкость шликера, что негативно влияет на набор в гипсовые формы. Также заметно повышается пористость, падает кажущаяся плотность, что впоследствии приведет к падению прочности.

При попадании кристаллита в кварцевый шликер на этапе обжига будет наблюдаться разрыв связи стекло – кристаллит. Это приводит к увеличению ТКЛР. Также повышается кристаллизация образцов.

Введение в состав 0,01 – 0,1 мас. % Al_2O_3 замедляет образование кристаллических фаз. Тем самым, целесообразно использовать добавку 0,01 – 0,1 мас. % Al_2O_3 для снижения кристаллизационной способности кварцевой керамики.

Список литературы

1. Харитонов Д.В., Тычинская М.С., Анашкина А.А., Макаров Н.А., Лемешев Д.О. Керамические материалы для авиации и космоса. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. – 274 с.
2. Пивинский Ю.Е., Суздальцев Е.И. Теоретические основы и технологические процессы // Кварцевая керамика и огнеупоры. 2008. – Т. 1. – С. 82 – 86.
3. Ромашин А.Г., Гайдачук В.Е., Карпов Я.С., Русин М.Ю. Радиопрозрачные обтекатели летательных аппаратов. 2003. – 239 с.
4. Будников П.П., Пивинский Ю. Е., Кварцевая керамика // Успехи химии, 1967. – Вып. 3. – 512 с.
5. Пивинский Ю.Е., Ромашин А.Г. Кварцевая керамика. 1974 г. 270 с.
6. Пивинский Ю.Е., Дякин П.В., Колобов А.Ю. Исследования в области получения материалов на основе вквс плавленного кварца. Часть 9. Влияние щелочных добавок на кристаллитизацию и тепловое расширение материалов после неизотермического нагрева// Новые огнеупоры. – 2016. – № 3. – С. 123-128.

Кетлер А.Р., Лемешев Д.О.

Влияние добавок Y_2O_3 , Sc_2O_3 и TiO_2 на свойства керамики на основе диоксида циркония

Кетлер Алина Римовна – магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; alinaketler85@gmail.com;

Лемешев Дмитрий Олегович – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В обзорной статье рассмотрено влияние добавок Y_2O_3 , Sc_2O_3 и TiO_2 на фазовый и гранулометрический состав керамики на основе диоксида циркония, а также влияние стабилизирующих добавок на область подобных материалов.

Ключевые слова: диоксид циркония, оксид иттрия, оксид титана, YSZ, твердотопливные элементы, биокерамика, термостойкая керамика.

THE EFFECT OF ADDITIVES Y_2O_3 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 and TiO_2 ON THE PROPERTIES OF CERAMICS BASED ON ZIRCONIUM DIOXIDE

KetlerA.R., LemeshevD.O.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The review article examines the effect of additives Y_2O_3 , Sc_2O_3 and TiO_2 on the phase and granulometric composition of ceramics based on zirconium dioxide, as well as the effect of stabilizing additives on the field of similar materials.

Key words: zirconium dioxide, yttrium oxide, titanium oxide, YSZ, solid fuel elements, bioceramics, heat-resistant ceramics.

Введение

В современном мире существует множество конструкционных материалов, используемых в различных направлениях. Одним из них является цветная металлургия. Её особенность заключается в необходимости использования устойчивых при высокой температуре химическому воздействию материалов, которые вместе с коррозионной стойкостью обладают и стойкостью к перепадам больших температур.

Возможным решением подобной задачи может стать диоксид циркония ZrO_2 , обладающий тремя хорошо известными модификациями - m- ZrO_2 , t- ZrO_2 , и c- ZrO_2 . Этому благоприятствуют по большей части два фактора: высокая химическая стойкость [1] и высокая огнеупорность. Основной модификацией ZrO_2 является моноклинная, наиболее объёмная и устойчивая из всех фаз, сохраняющаяся вплоть до 1170 °C [2]. Из-за больших объёмных изменений, и, как следствие, внутренних напряжений, керамика на основе диоксида циркония не обладает устойчивостью к термоударам и нуждается в ведении различных добавок - стабилизаторов. Таковыми могут быть различные оксиды и их комбинации. В зависимости от метода синтеза можно получить как наноструктурированную, так и микроструктурированную керамику. Количество добавки определяет фазовый состав материала.

В данном обзоре собраны и проанализированы способы получения керамики на основе диоксида циркония. Описано влияние таких добавок как Y_2O_3 , Sc_2O_3 и TiO_2 на фазовый и гранулометрический состав и, соответственно, применение подобных материалов.

1. Y_2O_3

В настоящее время диоксид циркония, стабилизированный Y_2O_3 (6–8 мас.%) (YSZ) считается хорошим выбором для керамического материала верхнего покрытия благодаря своей превосходной

прочности при термоциклировании, а также обрабатываемости как атмосферным плазменным напылением (APS)), так и электронным луче-физическим осаждением из паровой фазы (EB-PVD). Заводской YSZ ТБС обычно кристаллизуется как не трансформируемая метастабильный тетрагональная фаза и имеет высокую ударную вязкость благодаря ферроупругому упрочнению. Однако YSZ ТБС вряд ли может быть использован для длительного применения при температурах выше 1473 К из-за фазового превращения. Кроме того, YSZ ТБС имеет низкую способность сопротивления спеканию выше 1473 К. Спекание приводит к потере деформационной устойчивости и увеличению теплопроводности, снижая высокотемпературную способность и теплоизоляцию покрытия. [3]

Керамику YZT можно получить множеством способов, выбор которых зависит от конечных свойств изделия. Авторы патента [4] использовали метод совместного соосаждения. Исходными веществами стали 22,3 г $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и 1,7 г $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, осаждаемые в раствор аммиака. Промытый осадок состава $ZrO(OH)_2 \cdot (85-90)H_2O$ (3 мол.% Y_2O_3) был помещён в корундовый тигель и в нём установлен в СВЧ-нагреватель. Процесс сушки и прокаливания имел следующие характеристики: рабочая частота СВЧ-излучения 2450 МГц, непрерывная мощность 3,0 кВт, время 30 минут. Продуктом стал нанопорошок диоксида циркония. Рентгенографический анализ показал наличие нанокристаллитов тетрагональной фазы диоксида циркония t- ZrO_2 с областью когерентного рассеяния (ОКР) 12,8 нм. Удельная поверхность (по БЭТ) составила 39,8 м²/г. Обработка микрофотографии (рис 1.5), полученной на просвечивающем электронном микроскопе, показала наличие небольших агрегатов со средним размером 193

нм (при этом доля агрегатов с размером в диапазоне 1–100 нм составила 37,9%).

Другим примером стабилизации диоксида циркония оксидом иттрия является патент № 2513973 [5]. По аналогии с предыдущей работой количество Y_2O_3 находилось в пределах от 2,5 до 3 мол. %. Порошок получали методом совместного соосаждения с отделением твёрдой фазы с помощью вакуумной фильтрации и контролем влажности массы. Следствием этого становится получение ультрадисперсных, не агломерированных, с узким распределением по размерам (30–40) нм (в агломератах до 1 мкм) порошков. Из-за обжига осаждённых таким образом гидроксидов, и скорости нагрева, появляется высокая активность к спеканию у диоксида циркония даже при использовании традиционных способов формования (одноосного прессования и горячего литья под давлением). По словам автора, продукт спекается до практически теоретической плотности с равномерной структурой в кубическо-тетрагональной кристаллической фазе уже при температуре (1500–1550) °С. При последующем охлаждении (650–750) °С/ч до температуры (900–1100) °С происходит переход кубической фазы в трансформируемую (t') фазу в керамике ZrO_2 , что способствует повышению вязкости разрушения. Авторы обращают внимание на то, что влажность осаждённых гидроксидов (55–60) %, так же как и скорость нагрева термообработки (300–400) °С до максимальной температуры (1000–1100) °С - это необходимые условия, при которых получают порошки с минимальной степенью агломерации и спекающиеся до высокой плотности при температуре (1500–1550) °С с охлаждением (650–750) °С/ч до температуры (900–1100) °С. При этом происходит трансформация кубической фазы в t' -фазу и сохраняется нанокристаллическая структура до 200 нм керамического материала.

В диссертационной работе [6] авторы стремились к стабилизации ZrO_2 в тетрагональной модификации за счет введения различных добавок и методов получения порошков. Один из составов представлял собой легированный 3 мол. % Y_2O_3 коммерческий порошок ZrO_2 . $3Y-ZrO_2$ был прекурсором для системы $Al_2O_3-ZrO_2$, у которой за счёт тетрагональной фазы диоксида циркония повышается трещиностойкость за счет полиморфного превращения ZrO_2 -составляющей в поле растягивающих напряжений, формирующихся в окрестностях трещины. Согласно данным рентгенографического анализа, фазовый состав в образцах, полученных с использованием порошка диоксида циркония, легированного 3 мол. % оксида иттрия, преимущественно представляется смесью фаз t - и $c-ZrO_2$ с незначительной объемной долей фазы $m-ZrO_2$. При нагружении по схеме трёхточечного изгиба влияние легирования диоксида циркония на прочность керамики оценивали на образцах, содержащих 15 об. % ZrO_2 . Установлено, что в общем случае легирование ZrO_2 -составляющей способствует повышению предела прочности керамических материалов. Результаты испытаний свидетельствуют о положительном влиянии диоксида циркония на предел прочности керамики на

основе оксида алюминия. Повышение предела прочности обусловлено совместным влиянием мелкозернистой структуры, низким содержанием технологических дефектов и низкой долей хрупкого моноклинного диоксида циркония. Материал с подобной структурой нашел своё применение в биомедицинском направлении для изготовления эндопротезов тазобедренных и коленных суставов. [7]

В работе [8] основной задачей авторов было получение твёрдых электролитов на основе системы $Y_2O_3-ZrO_2$. Метод синтеза был выбран на основе источника [9], исходными реагентами являлись $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.), $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.) и водный раствор аммиака (х.ч.). Диапазон исследованных концентраций солей составлял 0.01–1.2 М. Объектом исследования являлся итоговый состав (мол. %) $8Y_2O_3-92ZrO_2$, широко используемый в практике. Результаты исследования показали, что дисперсность прекурсоров возрастает с понижением концентрации солей, а температура кристаллизации понижается. Увеличение концентрации солей более 0.6 М приводит к резкому росту среднего размера агломератов. С увеличением размера агломератов в прекурсорах механическая прочность керамики уменьшается.

Подобные материалы в перспективе могут послужить для изготовления электролитических мембран ТОТЭ или, в случае с легированием РЗЭ, стать исходными материалами для твердоотопливных элементов [10].

2. Sc_2O_3

В исследовании [11] использовался нитрат-лизиновый гелевый синтез. В качестве стабилизатора использовали оксид скандия. Основной упор авторы делали на исследование ионной проводимости, в твердых растворах $ZrO_2 - Sc_2O_3$ наблюдается ряд различных фаз (моноклинная, тетрагональная, кубическая и ромбоэдрическая), существующие при комнатной температуре, которые, в должном соотношении, хорошо сказываются на термостойкости конечного продукта. В данной работе нанокристаллические порошки $ZrO_2 - 10, 12$ и 14 мол. % Sc_2O_3 были синтезированы стехиометрическим методом горения геля с использованием лизина в качестве органического топлива. Исходными веществами стали $Zr(NO_3)_4 \cdot 26H_2O$ и $Sc(NO_3)_3 \cdot 34H_2O$, лизин в количестве необходимом для стехиометрического горения.

Образцы $ZrO_2 - Sc_2O_3$, исследованные в данной работе, прокаленные при повышении температуры до 1200 °С, показали средний размер кристаллитов в диапазоне 8,5–110 нм. Образцы размером до 25 нм, были однофазными, проявляя t'' -форму или кубическую структуру. Зёрна с размером больше 25 нм были многофазными. Фазы, идентифицированные для различного содержания Sc_2O_3 и температур прокаливания, изученных в этой работе, их соответствующие массовые доли представлены в таблице ниже.

Один из важнейших выводов данной работы: метастабильная t'' -форма и кубическая фаза могут

сохраняться только для материалов с малым размеров кристаллов, что приводит к критическому размеру около 30–40 нм для диапазона составов, рассматриваемого в данном исследовании. Таким образом материалы постепенно приближаются к поведению, предсказанному равновесной фазовой диаграммой, по мере роста размеров зёрен, в то время как доли фаз зависят от состава.

Во втором примере данного подраздела [12] оксид скандия использовался совместно с оксидом ниобия Nb_2O_5 . Продуктом синтеза стали поликристаллические образцы состава $xNb_2O_5-(11-x)Sc_2O_3-89ZrO_2(xNb(11-x)ScSZ)$, где $x = 1/4, 0, 0.5, 1, 2$. Авторы работы проводили твердофазный синтез.

Результаты: средний размер зерна спеченных образцов варьировался от 3 до 15 мкм. Микроструктура как 11ScSZ, так и 0.5Nb10.5ScSZ показали значительную пористость с некоторыми порами, захваченными внутри зерна и порами на границах зерен. Добавление 0,5 мол. % ниобия снижает пористость.

Рентгенофазовый анализ помог увидеть, что фаза диоксида циркония была полностью стабилизирована для композиций, содержащих <2 мол. % Nb_2O_5 . Однако при более высокой концентрации Nb_2O_5 рентгенограмма спеченных образцов показала дифракционные пики как от тетрагональной, так и моноклинной фазы диоксида циркония. Также, по данным рентгенограммы, полностью растворился используемый оксид ниобия.

В работе [13] для получения исходных порошков авторы использовали метод соосаждения из кристаллогидратов нитратов $Zr(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$, $Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$. Так как исходный порошок был рентгеноаморфным, авторы были вынуждены прибегнуть к термообработке для получения нужной фазы при температурах 700, 1000, 1100 и 1200 °C. Это привело, при номинальном содержании Sc_2O_3 как 5, так 15 мол.%, к кристаллизации две фазы – кубической ($Fm\bar{3}m$) и тетрагональной ($P42/nmc$).

Подобные материалы изучают с целью получения керамики с повышенной анионной проводимостью [14] и для получения твердооксидных топливных элементов.

С целью получения материала для ТОТЭ авторы статьи [15] так же решили стабилизировать диоксид циркония оксидом скандия. Электролит для ТОТЭ должен соответствовать ряду требований: обладать стабильными свойствами (химическими, фазовыми, структурными, размерными) как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах, химической совместимостью с другими компонентами, высокой ионной проводимостью и пренебрежимо малой электронной проводимостью. Кроме того, механические свойства твердого электролита, такие как прочность, твердость, трещиностойкость, должны гарантировать возможность его использования при рабочих условиях ТОТЭ (температуры выше 700 °C, окислительная и восстановительная атмосферы). Твердый раствор ZrO_2 , стабилизированный Sc_2O_3 (ScSZ), отвечает большинству этих требований. В частности, его ионная проводимость в 3 раза превосходит проводимость традиционно

используемого твердого электролита ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 (YSZ), при оптимальном содержании стабилизирующего оксида.

В качестве исходного, авторы использовали нанопорошок ZrO_2 , стабилизированный 10.5 мол. % Sc_2O_3 (10.5ScSZ), полученный методом лазерного испарения. Ввод легирующей добавки (1 мол. %) в состав твердого раствора осуществлялся путём введения в спиртовую суспензию порошка (10.5ScSZ) водный раствор нитрата одного из элементов: Y, Ce, Gd, Er, La, Co, Cu, Mn и Zn. Количество легирующего элемента рассчитывали исходя из предположения, что вводимый металл в равной степени заменит Zr и Sc, а изменение заряда компенсируется за счет изменения количества кислорода.

3. TiO_2

Возможность стабилизации оксида циркония оксидом титана периодически ставится под вопрос, однако существует ряд исследований, доказывающих, что подобное возможно как при помощи золь-гель метода, так и при помощи метода гидротермального синтеза.

В работе [16] были синтезированы наноконкомпозиты TiO_2-ZrO_2 простым и модифицированным золь-гель методом. В типичном процессе синтеза заранее определенное количество $ZrOCl_2$ растворяли в 50 мл метанола и перемешивали в течение 30 минут до образования гомогенного раствора. Затем медленно добавляли 50 мл метанольного раствора ТГР (0,3 М) при интенсивном перемешивании смеси до завершения реакции с образованием полупрозрачного геля. pH реакционной смеси поддерживали на уровне 2,0 с помощью 0,5 М водного раствора HCl. Синтезированный гель сушили при 80 °C для получения аморфного белого твердого вещества, а затем прокаливали при 450 °C в течение 4 часов для получения наноконкомпозитов кристаллической фазы. Молярное процентное соотношение Zr / Ti варьировали, варьируя количество $ZrOCl_2$. В результате была приготовлена серия образцов с молярным соотношением Zr / Ti 3%, 6%, 9%, 12% и 15%. Полученные образцы были обозначены как TMZ-a, TMZ-b, TMZ-c, TMZ-d и TMZ-e соответственно. Чистый TiO_2 был также синтезирован по той же методике без добавления $ZrOCl_2$ и обозначен как TM.

После этого образцы прокаливали при 450 °C в течение 4 ч перед рентгеноструктурным анализом. Тетрагональная природа образцов была подтверждена расчетом параметров ячейки решетки. Чистый TiO_2 показывал смешанные пики, соответствующие фазам анатаза и рутила. Картины XRD TMZ-a и TMZ-b показывали присутствие только фазы анатаза, тогда как диаграмма TMZ-c-e указывала на анатаз со значительным появлением пиков тетрагонального ZrO_2 (t- ZrO_2). Это свидетельствует о вероятном встраивании Zr в решетку TiO_2 .

Гидротермальным синтезом получили керамику авторы исследования [17]. Исходными композициями служили материалы, полученные с помощью метода осаждения из растворов солей ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (чда), $TiCl_4$ (хч)) 12М раствором NH_4OH (осч). Осаждение

осуществлялось двумя путями. Сперва осаждение $ZrO(OH)_2$ проводили в суспензии предварительно синтезированных частиц $TiO_2 \cdot nH_2O$, во втором случае производилось совместное осаждение гидроксидов циркония и титана из смеси растворов солей оксихлорида циркония и тетрахлорида титана. Концентрация раствора хлорида титана варьировалась от концентрированного до разбавленного (0,445 моль/л) раствора. Концентрация циркония оксихлорида была равной 0,5 моль/л и оставалась неизменной.

Полученные составы подвергали гидротермальной обработке в автоклавах с фторопластовым вкладышем объемом 16 см³ при температуре 200 и 240 °С и давлении 70 Мпа с гидротермальной средой представленной дистиллированной водой. Изотермическую выдержку меняли от 2 до 24 ч. По её окончании и после полного остывания образцы были извлечены и высушены до постоянной массы при 100 °С. Термообработка исходников проводилась в муфельной печи в корундовых тиглях при температуре 1100 °С с продолжительностью выдержки от 2 до 6 ч.

Итого, в ходе гидротермальной обработки состава ($T = 200$ °С) в течение двух часов, на дифрактограмме были зафиксированы максимумы, отвечающие TiO_2 со структурой анатаза и размером ОКР 10 нм, и аморфное гало в области 100% пиков, отвечающих диоксиду циркония моноклинной, кубической и тетрагональной модификаций. С увеличением продолжительности обработки до 4 часов на дифрактограмме на фоне аморфного гало появлялся 100%-ый пик, соответствующий тетрагональной и кубической модификации диоксида циркония, а при выдержке в 6 часов определялась и фаза. При увеличении температуры гидротермальной обработки до 230 °С кристаллизация всех вышеуказанных модификаций была замечена при выдержке длиной в два часа, а увеличение гидротермальной обработки до 8 часов практически никак не повлияло ни на размер ОКР полученных оксидов, ни на соотношении t , c - ZrO_2 и m - ZrO_2 .

Список литературы

1. Чижевская С.В. Особенности химии и аналитического определения редких элементов. (Цирконий, гафний, ниобий, тантал, торий): Учебное пособие/ С.В. Чижевская, А.М. Чекмарев. - М.: РХТУ. Издат. центр, 1999. - 79 с: а-ил- Библиогр.: с. 78-79
2. Ахмади Д.М. Разработка технологии получения и компактирования высокодисперсных бинарных оксидов алюминия и циркония: дис. ... канд.техн.наук: 05.17.01. Казань, 2016
3. Зубашенко Р.В. Термостойкость высокоглиноземистых волокнисто-армированных теплоизоляционных изделий на основе стекловолокон систем $Al_2O_3-SiO_2$ и $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$. Новые огнеупоры. 2018;(10):62-64
4. Способ получения нанопорошка диоксида циркония: пат. RU2404125C2 Рос. Федерация / Петрунин Ф.В, Попов В.В., Коровин С.А., Кочетова Н.А., Диденко А.Н.
5. Способ изготовления керамики на основе диоксида циркония : пат. № 2513973 Рос. Федерация / Майзик М.А., Саванина Н.Н., Русин М.Ю., Короблёв Е.Ю., Якушина В.С., Осипова М.Е., - Режим доступа: <https://indpatent.ru/patent/251/2513973.html> (дата обращения: 20.11.2021)
6. Кузьмин, Р. И. Формирование структуры и свойств алюмоциркониевых керамических материалов при реализации различных способов стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония : специальность 2.6.17 – Материаловедение : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Кузьмин Руслан Изатович. – Новосибирск, 2022. – 229 с.
7. Патент № 189195U1 Российская Федерация. Ceramic composition material. опубл. 15.05.2019 / Веселов С. В., Тюрин А. Г., Рахимьянов Х. М. – 10 с.
8. Размеры агломератов в прекурсорах и механическая прочность твёрдых электролитов на основе системы $Y_2O_3-ZrO_2$ / В. Г. Конаков, С. Н. Голубев, Е. Н. Соловьева [и др.] // Materials Physics and Mechanics. – 2011. – № 11. – С. 68-75.
9. И.М. Вассерман, Химическое осаждение из растворов (Наука, Л., 1980).
10. Попова, Н. А. Композиционная керамика из диоксида циркония для твердотопливных элементов / Н. А. Попова, Е. С. Копаева // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. XXX, № 7. – С. 89-90.]
11. Abdala, P. M., Fantini, M. C. A., Craievich, A. F., & Lamas, D. G. (2010). Crystallite size-dependent phases in nanocrystalline $ZrO_2-Sc_2O_3$. Physical Chemistry Chemical Physics, 12(12), 2822.]
12. Kumar, A., Singh, R. P., Singh, S., Jaiswal, A., & Omar, S. (2017). Phase stability and ionic conductivity of cubic $xNb_2O_5 - (11 - x)Sc_2O_3-ZrO_2$ ($0 \leq x \leq 4$). Journal of Alloys and Compounds, 703, 643–651.
13. Синтез и исследования фазового состава поликристаллических порошков в системе $ZrO_2-Sc_2O_3$ / В. П. Данилов, П. В. Стрекалов, М. Н. Маякова, О. Б. Петрова // Успехи в химии и химической технологии. — 2022. — Т. 36, № 4 (253). — С. 22–25.
14. Попова Л.Н. Получение и исследование керамики с повышенной анионной проводимостью в системах $ZrO_2-Sc_2O_3$, $ZrO_2-Yb_2O_3$: Автореф. дис. на соискание учен. степени канд. техн. наук : (350) / Моск. хим.-технол. ин-т им. Д.И. Менделеева. - Москва, 1970. - 22 с. : граф.
15. Микротвердость трещиностойкость твёрдого электролита $ZrO_2-Sc_2O_3$, легированного редкоземельными и переходными металлами / А. В. Никонов, А. С. Кайгородов, К. А. Кутербеков, К. Ж. Бекмырза // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53, № 9. – С. 957-962.
16. Pirzada, B. M., Mir, N. A., Qutub, N., Mehraj, O., Sabir, S., & Muneer, M. (2015). Synthesis, characterization and optimization of photocatalytic activity of TiO_2/ZrO_2 nanocomposite heterostructures. Materials Science and Engineering: B, 193, 137–145. doi:10.1016/j.mseb.2014.12.005
17. А. К. Василевская, О. В. Альмяшева, Особенности фазообразования в системе $ZrO_2 - TiO_2$ в гидротермальных условиях, Наносистемы: физика, химия, математика, 2012, том 3, выпуск 4, 75–81

УДК 621.762.2, 544.478-03

Климова М.А., Пономарев И.В., Трусова Е.А., Вартанян М.А.

Роль графена в формировании каталитической активности Mn-Ce-оксидного композита в окислении CO

Климова Мария Андреевна, студент 4 курса кафедры химической технологии керамики и огнеупоров ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская пл., д. 9; e-mail: maria.klimova@bk.ru;

Пonomarev Иван Васильевич, аспирант 1 года ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук», Россия, Москва, 119334, Ленинский пр-т, д. 49;

Трусова Елена Алексеевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук», Россия, Москва, 119334, Ленинский пр-т, д. 49;

Вартанян Мария Александровна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская пл., д. 9.

Проведено сравнительное исследование каталитической активности композитных систем с графеном и без него в модельной реакции окисления CO и установлено, что модификация поверхности частиц нано-CeO₂ листами бескислородного графена приводит к повышению каталитической активности Mn-оксидных систем, по-видимому, благодаря участию sp²-электронной системы графена в обменных взаимодействиях. Таким образом, синтезированную композицию можно рассматривать как перспективную для дальнейшей оптимизации состава и структуры с целью использования ее для разработки материалов для электротехнических каталитических материалов.

Ключевые слова: гибридные наноструктуры, бескислородный графен, нанопорошки CeO₂, оксиды марганца, окисление CO

THE ROLE OF GRAPHENE IN THE FORMATION OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF Mn-Ce-OXIDE COMPOSITE IN THE OXIDATION OF CO

Klimova M.A.¹, Ponomarev I.V.², Trusova E.A.², Vartanyan M.A.¹

¹ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Moscow, Russian Federation

A comparative study of the catalytic activity of composite systems with and without graphene in a model reaction of CO oxidation was carried out and it was found that the modification of the surface of nano-CeO₂ particles with oxygen-free graphene sheets leads to an increase in the catalytic activity of Mn-oxide systems, apparently due to the participation of the sp²-electron system of graphene in exchange interactions. Thus, the synthesized composition can be considered as promising for further optimization of the composition and structure in order to use it for the development of materials for electrotechnical and catalytic materials.

Keywords: hybrid nanostructures, oxygen-free graphene, CeO₂ nanopowders, manganese oxides, CO oxidation

Введение

Композиты на основе графена и оксидов церия и марганца являются интересными материалами, обладающими комплексом привлекательных физико-химических свойств. Несмотря на то, что они признаны перспективными для разработки на их основе широкого спектра материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, публикации по их синтезу, характеристике и практическому использованию встречаются редко по причине больших трудностей в получении и сохранении графена в виде бескислородных листов. Возможные области использования таких материалов охватывают (фото)катализ, энергетику, экологию, медико-биологическую индустрию [1-3]. Высокая востребованность графенсодержащих материалов обусловлена, прежде всего, уникальными электрическими свойствами графена, способного ускорять обменные взаимодействия в композите. Электродные материалы на основе марганца признаны перспективными для использования в

суперконденсаторах благодаря невысокой стоимости, доступности сырья, морфологическим и электрохимическим характеристикам, высокой теоретической емкости (1370 Ф/г) [4].

По этим причинам оксиды марганца рассматривают как выгодную замену дорогостоящего RuO₂ [5]. Однако невысокие удельная поверхность и электропроводность требуют при создании высокоэффективных электродных материалов введения компонентов, способных нивелировать эти недостатки [6]. Анализ немногочисленных работ, посвященных развитию этого направления, показал, что хорошие перспективы могут быть у композитов, содержащих наноструктурированные оксиды церия и одного из переходных металлов, например, марганца, и графен [7-10].

Ранее на примере синтеза высших спиртов из CO и H₂ было показано, что модифицирование Al₂O₃-носителя бескислородным графеном приводит к существенному повышению селективности и выхода целевого продукта [11]. В представленной работе

проведено сравнительное исследование каталитической активности в окислении CO наноструктурированных систем, полученных нанесением оксидов Mn_xO_y на модифицированный бескислородным графеном нано- CeO_2 . Выбор модельной реакции обусловлен тем, что она представляет фундаментальный интерес и используется в аналогичных исследованиях влияния графена на каталитическую активность композитных систем в последнее десятилетие [1, 12], а также позволяет оценить изменения скорости обменных процессов на поверхности композитных систем, предназначенных для разработки на их основе материалов суперконденсаторов.

Экспериментальная часть

Суспензию бескислородного графена получали разработанным ранее сонохимическим методом, используя в качестве источника углерода синтетический графит с размером частиц 600-800 мкм [13]. Нано- CeO_2 синтезировали золь-гель методом с использованием гексагидрата нитрата церия (III) и додекан-1-амина (додециламина) [14]. Носитель для серии модельных катализаторов получали путем смешивания водно-спиртовых суспензий нанокристаллического CeO_2 (11-13 нм) и бескислородного графена. Каталитически активную фазу Mn_xO_y наносили на графен-модифицированный наноструктурированный носитель (0,6 масс.% графена) из водно-органических зелей.

Исследование фазового состава и морфологии синтезированных композитов проводили с использованием комплекса инструментальных методов: рентгенофазового анализа (РФА, ДРОН-3М с медным источником излучения при использовании картотеки JCPDS для идентификации фаз), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР, JEM 2010 (JEOL Ltd.)), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС, Inca, Oxford Instruments). Содержание углерода в

образцах определяли с использованием прибора фирмы «Лесо», модель CS-600 с ИК-детектором.

Тестирование синтезированных композитов в модельной реакции окисления CO кислородом (1:2, об.) проводили в проточном реакторе с внутренним диаметром 6 мм, оснащенной газовым хроматографом Кристаллюкс 4000М с детектором по теплопроводности (набивная колонка диаметром 2 мм и длиной 2 м с молекулярными ситами 5А). Используемая модельная газовая смесь имела следующий состав (об. %): CO – 1; O₂ – 2; N₂ – баланс.

По данным ПЭМВР (Рис. 1, слева), в полученном тройном композите Mn_xO_y /графен- CeO_2 нанокристаллы оксидов Mn и Ce находятся в непосредственном контакте не только с бескислородным графеном, но и друг с другом. Это выгодно отличает полученную структуру от ранее синтезированных композитов на основе оксидов Mn, Ce и окисленного графена путем декорирования последнего, где отсутствует контакт между всеми частицами [10]. На картине дифракции электронов (рис. 1, вставка) хорошо видны рефлексы соответствующие графену (выделено овалом). Результаты ЭДС (рис. 1, справа) для областей 1 и 2 (рис. 1, слева) позволяют идентифицировать кристаллиты оксидов марганца и церия соответственно.

На Рис. 2 представлена дифрактограмма тройного композита Mn_xO_y /графен- CeO_2 . По данным рентгеновской дифракции, марганец в системе присутствовал в виде Mn_3O_4 (рис. 2, штрихграмма во вставке) с объемно-центрированной кристаллической решеткой (тетрагональная сингония). Средний размер кристаллитов Mn_3O_4 , рассчитанный методом Ритвельда, составлял 12,1 нм, а содержание Mn_3O_4 – 5,6 масс.%. Средний размер кристаллитов CeO_2 – 13,1 нм. Графен по понятным причинам на дифрактограмме не проявляется: он не был представлен 3D фазой.

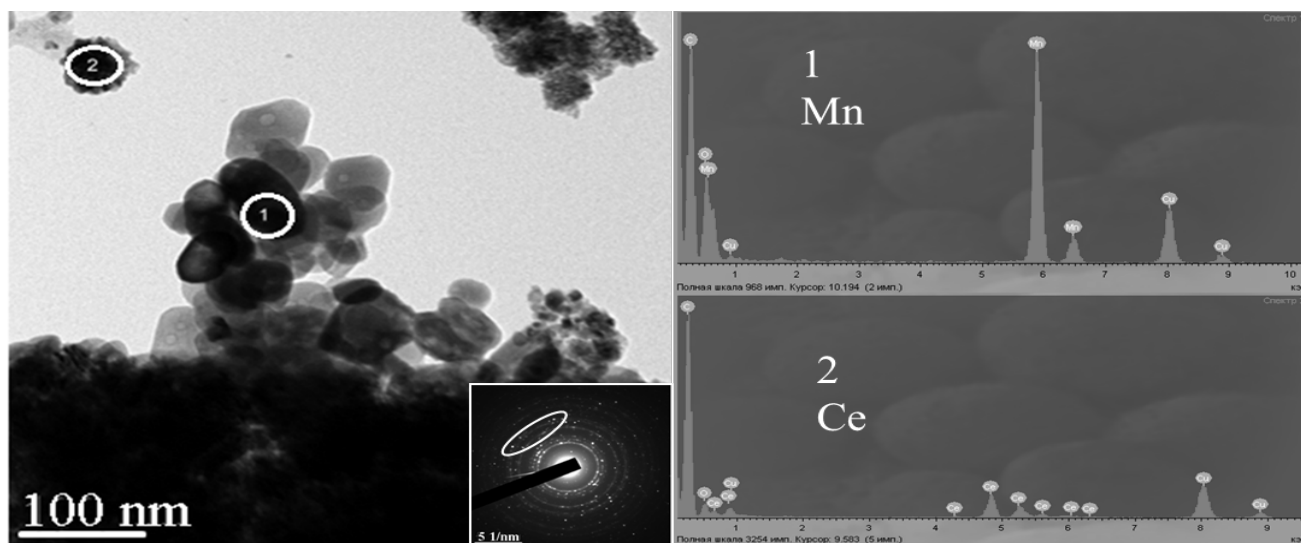


Рис. 1. Данные ПЭМВР для композита Mn_xO_y /графен- CeO_2 . Овалом выделены рефлексы графена на картине дифракции электронов (слева во вставке). Данные ЭДС соответствуют областям 1 и 2 и позволяют идентифицировать кристаллиты Mn- и Ce-оксидов соответственно (справа).

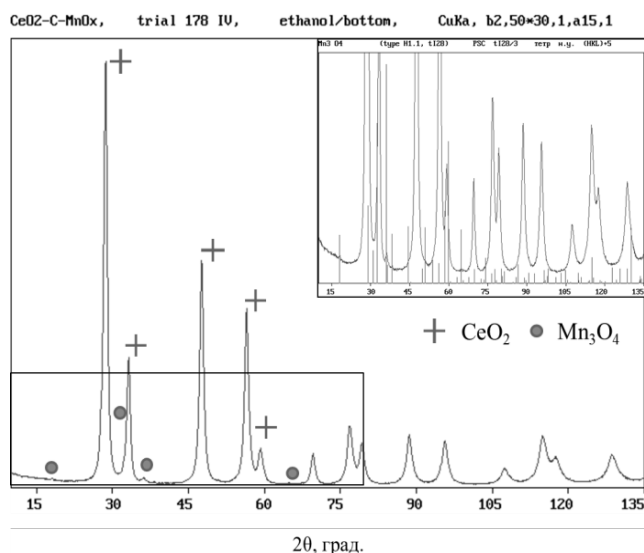


Рис. 2. Данные рентгеновской дифракции для наноструктурированного порошка $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{графен-CeO}_2$. Дифрактограмма композита, наложенная на штрихграмму Mn_3O_4 (вставка).

Проведено сравнительное исследование каталитической активности в окислении CO синтезированных порошков нано- CeO_2 и композитов графен- CeO_2 , $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{CeO}_2$ и $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{графен-CeO}_2$ в интервале температур 100-580°C. Выбор модельной реакции обусловлен тем, что она используется в аналогичных исследованиях влияния графена на каталитическую активность композитных систем и позволяет сравнить скорости обменных процессов на поверхности композитных порошков с графеном и без него [1]. На рис. 3 представлены величины конверсии CO в исследованном интервале температур; их анализ показывает, что присутствие графена в композите приводит к повышению активности катализатора на 10-90% по сравнению с аналогами без графена, особенно ярко этот эффект проявляется при температуре выше 360°C (табл. 1).

Комплексный анализ полученных результатов показывает, что предложенный способ синтеза гибридных наноструктур $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{графен-CeO}_2$, сочетающий в себе золь-гель и сонохимическую техники, позволяет получить материал с равномерным распределением компонентов на наноуровне. По-видимому, в процессе формирования композита реализуется окислительно-восстановительный процесс: исходный Mn^{2+} переходит полностью или частично в состояние Mn^{3+} , скорее всего, за счет частичного восстановления церия до Ce^{3+} или $\text{Ce}^{(4-\delta)+}$. Модификация поверхности частиц нано- CeO_2 листами бескислородного графена приводит к повышению каталитической активности Mn-оксидных систем в окислении CO. Это свидетельствует об увеличении скоростей обменных процессов на поверхности композита в том случае, когда в них вовлекается sp^2 -электронная система бескислородного графена.

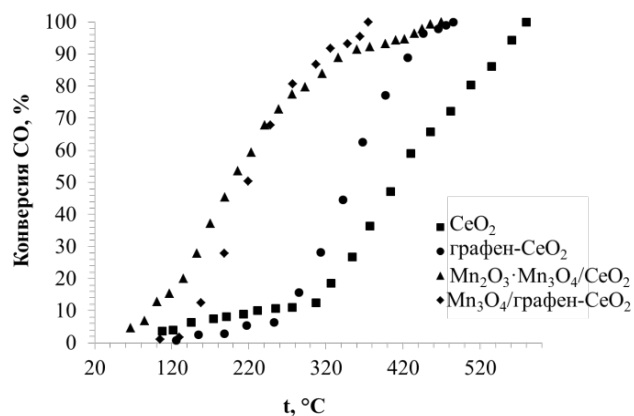


Рис. 3. Конверсия CO на синтезированных порошках.

Таблица 1. Температуры 50-, 75-, 90- и 100%-конверсии CO в окислении на синтезированных порошках

Состав	Конверсия, %			
	50	75	90	100
CeO_2	410	491	548	580
графен- CeO_2	350	393	429	485
$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$	199	267	345	470
$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{графен-CeO}_2$	218	264	320	375

Заключение

Таким образом, полученные результаты показывают, что модификация поверхности нанокристаллического оксида церия листами бескислородного графена способствует повышению каталитической активности Mn-оксидной нанесенной системы в окислении. Синтезированную композицию можно рассматривать как перспективную для дальнейшей оптимизации ее для разработки материалов для электротехнических и каталитических материалов, чья эффективность обусловлена скоростью обменных поверхностных процессов.

Исследование выполнено в ИМЕТ РАН в соответствии с госзаданием 075-01176-23-00.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Шелехову Е.В. (МИСус) за РФА и к.х.н. Загайнову И.В. за проведение каталитического тестирования в окислении CO.

Список литературы

- Lu Y.-H., Zhou M., Zhang C., Feng Y.-P. Metal-embedded graphene: a possible catalyst with high activity // J. Phys. Chem. C. 2009. 113(47). P. 20156-20160.
- Machado B.F., Serp P. Graphene-based materials for catalysis // Catal Sci Technol. 2012. 2(1). P. 54-75.
- Bai S., Shen X. Graphene-inorganic nanocomposites // RSC Adv. 2012. 2(1). P. 64-98.
- Zhang Y., Wang B., Liu F. et al. Full synergistic contribution of electrodeposited three-dimensional $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{MnO}_2$ nanosheet networks electrode for

asymmetric supercapacitors // Nano Energy. 2016. 27. P. 627-637.

5. Sari F.N.I., Lin H.-M., Ting J.-M. Surface modified catalytically grown carbon nanofibers/MnO₂ composites for use in supercapacitor // Thin Solid Films. 2016. V. 620. P. 54-63.

6. Ye K.-H., Liu Z.-Q., Xu C.-W. et al. MnO₂/reduced graphene oxide composite as high-performance electrode for flexible supercapacitors // Inorg. Chem. Commun. 2013. 30. P. 1-4.

7. Ahmad N., Umar A., Kumar R., Alam M. Microwave-assisted synthesis of ZnO doped CeO₂ nanoparticles as potential scaffold for highly sensitive nitroaniline chemical sensor // Ceram. Int. 2016. 42. P. 11562-11567.

8. Park M., Shin H.K., Kim B.-S. et al. Facile preparation of graphene induced from electron-beam irradiated graphite // Mater. Lett. 2013. 105. P. 236-238.

9. Lu X., Li L., Song B. et al. Mechanistic investigation of the graphene functionalization using p-phenylenediamine and its application for supercapacitors // Nano Energy. 2015. 17. P. 160-170.

10. Ojha G.P., Pant B., Park S.-J. et al. Synthesis and characterization of reduced graphene oxide decorated with CeO₂-doped MnO₂ nanorods for supercapacitor applications // J. Coll. Interface Sci. 2017. 494. P. 338-344.

11. Osman M.E., Dipheko T.D., Maximov V.V., Sheshko T.F., Markova E.V., Trusova E.A. et al. Higher alcohols synthesis from syngas and ethanol over KCoMoS₂ – catalysts supported on graphene nanosheets // Chem. Eng. Comm. 2022. 20 p.

12. Jia T.-T., Lu C.-H., Zhang Y.-F., Chen W. A comparative study of CO catalytic oxidation on Pd-anchored graphene oxide and Pd-embedded vacancy graphene // J. Nanopart. Res. 2014. 16(2). P. 1-11.

13. Trusova E.A., Titov D.D., Afzal A.M. et al. Influence of graphene sheets on compaction and sintering properties of nano-zirconia ceramics // Materials. 2022. 15. 20. 7342. 19p.

14. Пономарев И.В., Трусова Е.А., Афзал А.М. Синтез нанокompозита графен-СeO₂ с использованием додециламина // Физика и химия обработки материалов. 2022. 5. С. 53-62.

УДК 666.3

Котов А.Н., Вартанян М.А., Беляков А.В.

Исследование пластичности и чувствительности к сушке некоторых глин российских месторождений для возможности их использования в производстве фарфоро-фаянсовых изделий

Котов Артем Николаевич, аспирант кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; e-mail: rangdang68@icloud.com;

Вартанян Мария Александровна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Беляков Алексей Васильевич, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева), Россия, Москва, 125047, Миусская пл., д. 9.

Данная работа посвящена определению таких основных свойств сырья как число пластичности и чувствительность к сушке некоторых глин российских месторождений. Полученные данные позволяют оценить пригодность исследуемых глин для их использования тем или иным методом формования в фарфоро-фаянсовой промышленности.

Ключевые слова: глина, число пластичности, чувствительность глин к сушке.

Investigation of plasticity and sensitivity to drying of some clays of russian deposits for the possibility of their use in the production of porcelain and faience products

Kotov A.N., Vartanyan M.A., Belyakov A.V.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

This work is devoted to the determination of such basic properties of raw materials as the number of plasticity and sensitivity to drying of some clays of Russian deposits. The data obtained allow us to assess the suitability of the studied clays for their use by one or another molding method in the porcelain and faience industry.

Keywords: clay, plasticity number, sensitivity of clays to drying.

Введение

Последние 30 лет фарфоро-фаянсовая промышленность в России находится в упадке. Всё началось с распада СССР и экономического кризиса 90-х годов. Сильно отразилось на отечественных предприятиях фарфоро-фаянсовых изделий и исчезновение на российском рынке в 2022 году высококачественных глин и каолинов месторождений Донбасса. В связи с этим, руководство малых и крупных предприятий стало искать альтернативу. Малые предприятия перешли на использование белорусских и турецких порошковых керамических масс, заменяя один импорт другим, а крупные заводы перешли на отечественное сырьё. Однако и в том, и в другом случае при использовании отработанных десятилетиями технологических параметров, схем и рецептур заводы столкнулись с высоким количеством брака, который в отдельных случаях достигает 98%. Важным экономическим аспектом является импортозамещение, которое подразумевает переход предприятий на сырьё российских месторождений. Однако качество отечественного сырья значительно уступает импортному, поэтому при его использовании необходимо уделить особое внимание входному контролю. Из-за низкой квалификации персонала и отсутствия соответствующего лабораторного оборудования входной контроль сырья на некоторых предприятиях не осуществляют. Эти же факторы затрудняют подготовку сырья на начальных этапах в технологии производства.

Стоит учитывать, что у каждого вида и марки сырья индивидуальный набор основных свойств, но, к сожалению, многими производителями это не учитывается, что и приводит к высокому проценту брака. При переходе заводов с импортного на отечественное сырьё в первую очередь необходимо знать химический и фазовый состав используемого сырья, изучить ряд основных свойств и технологические характеристики исходных материалов. На основании полученных данных можно составлять рецептуры и подбирать режимы технологических процессов.

Одним из важных этапов технологии тонкой керамики является сушка. При неправильных режимах сушки в заготовках появляются посечки и трещины. Причин появления трещин при подвялке и сушке полуфабрикатов может быть много, например, неравномерная усадка, высокая скорость сушки, неоднородность состава и т.д. При подборе параметров необходимо учитывать чувствительность глин к сушке. Под чувствительностью к сушке понимают склонность полуфабриката из пластичных масс на основе глины к растрескиванию в период усадки. В глинах с высокой чувствительностью трещины образуются даже при малой интенсивности сушки и, наоборот, малочувствительные глины допускают высокие скорости сушки. Чувствительность зависит от минерального состава, дисперсности, пластичности, величины усадки в сушке, размеров и формы заготовки и других факторов. Для оценки сушильных свойств глинистого

сырья используют методы, разработанные З.А. Носовой и А.Ф. Чижским [1].

На практике, сушка на крупных заводах проходит в две стадии. На первой стадии заготовку подсушивают в гипсовых формах только до влажности 13 – 14 %, при которой заканчивается усадка. Эта влажность называется критической. На второй стадии изделия извлекают из форм и перемещают в сушилки, где сушат до влажности 1 – 2 % [2]. Зачастую заготовки слишком рано извлекают из форм и отправляют на вторую стадию до окончания усадки, что чревато возникновением внутренних термических напряжений, которые, превысив предел прочности материала, способствуют появлению трещин.

Известно, что пластичность глинистых материалов зависит от минерального состава и дисперсности частиц. Пластичность глин, содержащих монтмориллонит, выше, чем у каолиновых глин. Это можно объяснить тем, что размер чешуек монтмориллонита меньше, чем у каолинита. Благодаря этому адсорбция воды у монтмориллонита будет выше. С другой стороны, минералы каолиновой группы имеют кристаллическую решетку из двухслойных пакетов, а кристаллическая решетка минералов монтмориллонитовой группы состоит из трёхслойных [3 – 5]. В межпакетное пространство монтмориллонита будет проникать большее количество воды из-за особенностей его строения, соответственно, набухание будет в большей степени и предел текучести будет достигнут при более высокой влажности. Отсюда у монтмориллонитовых глин будет выше значение воздушной усадки, а, значит, выше чувствительность к сушке.

Пластичность - это способность твердого тела деформироваться при воздействии механической нагрузки без нарушения сплошности и сохранять полученную форму после её снятия. Пластичность глин связана с количеством добавленной воды – чем её больше, тем подвижнее масса. Определяя количество воды, необходимое для придания глине пластических свойств, можно оценить пластичность [1].

Метод определения числа пластичности основан на определении интервала влажностей, в пределах которого масса имеет пластическое состояние. Максимальное значение влажности, при котором масса сохраняет приданную форму называют пределом текучести W_T . Нижний предел влажности называется границей раскатывания W_p . Числом пластичности называют разность между абсолютными влажностями предела текучести и границы раскатывания:

$$Пл = W_T - W_p \quad (1)$$

Глины по числу пластичности делят на 5 групп: высокопластичные ($Пл > 25$), среднепластичные ($Пл = 15 - 25$), умереннопластичные ($Пл = 7 - 15$), малопластичные ($Пл < 7$) и непластичные [1].

По числу пластичности можно оценить пригодность глин к пластическому формованию. Так,

например, для формования раскаткой наиболее пригодными массами являются средне- и высокопластичные. Умереннопластичные массы также можно формовать пластическим способом, если в них на этапе массоподготовки вводить пластификаторы. Однако это приводит к удорожанию производства, поэтому умереннопластичные глины целесообразно использовать при формовании литьём, а не пластическим формованием.

Экспериментальная часть

Число пластичности и коэффициент чувствительности к сушке определяли на глинах следующих месторождений и марок: Кумакская (КМ-2), Кыштымская ПГА, Трошковская (С-2), Новоорская (Айвори-5), Нижнеуфельская (НУ-1), Латненские (ЛТ-0, ЛТ-1, ЛТ-2). Для каждой из испытуемых глин был проведён рентгенофазовый анализ для определения их фазового состава.

Предел текучести определяли на приборе Васильева [1]. Каждую из испытуемых глин высушивали до воздушно-сухого состояния, измельчали и готовили массу с начальной влажностью 40%, которую перемещали на установку. Предел текучести считается достигнутым, если масса полностью смыкается после третьего встряхивания. Пробы от каждой достигшей предела текучести глины высушивали в сушильном шкафу при температуре 80 °С до постоянной массы.

Оставшаяся часть глины шла на определение границы раскатывания. Для этого во влажную массу добавляли сухую измельченную глину, перемешивали, проминали и раскатывали в жгут диаметром 3 мм. Предел раскатывания считался достигнутым, если жгут при раскатывании начинает рассыпаться. Раскатанная глина также высушивалась в сушильном шкафу при $T=80^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Результаты представлены в табл. 1.

Определение чувствительности глин к сушке проводили по методу А.Ф. Чижского. Измерение основано на определении влажности глин в условиях нормальной формовочной консистенции – W_n и в момент прекращения усадки (критической влажности) – $W_{кр}$. Состояние глиняной массы, при котором она под давлением руки человека, равным примерно 0,1 – 0,2 МПа, способна изменять свою форму, не прилипая к рукам и металлу, называют нормальной формовочной (рабочей) консистенцией.

Таблица 1. Число пластичности исследуемых глин

Наименование	Пл	Класс пластичности
КМ-2	30,8	Высокопластичная
Кыштымская ПГА	14,39	Умереннопластичная
Трошковская С-2	23,95	Среднепластичная
Новоорская Айвори-5	24,46	Среднепластичная
НУ-1	26,28	Высокопластичная
ЛТ-0	15,48	Среднепластичная
ЛТ-1	14,67	Умереннопластичная
ЛТ-2	14,91	Умереннопластичная

Для малочувствительных глин коэффициент чувствительности по Чижскому меньше 1,2, для среднечувствительных 1,2 — 1,8, для высокочувствительных глин превышает 1,8. Коэффициент чувствительности глин к сушке рассчитывают по формуле [1, 6]:

$$K_c = (W_n - W_{кр}) * W_{кр}^{-1} \quad (2)$$

Определение проводили на параллелепипедах размером 50×20×20 мм, отформованных из масс нормальной формовочной консистенции

пластическим способом в гипсовые формы. Плитки сушили в естественных условиях при температуре 20 – 25 °С, взвешивали через каждые 3 ч с точностью ±0,01 г и определяли усадку. При окончании усадки фиксировали массу, после чего образцы отправляли на досушивание при температуре 105 – 110 °С. После высушивания рассчитывали начальную абсолютную влажность, влажность и усадку при каждом измерении и коэффициент чувствительности (табл. 2).

Таблица 2. Результаты исследования чувствительности глин к сушке по методу Чижского

Наименование	$\Delta l/l_0$, %	K_c	Тип чувствительности
КМ-2	12,65	1,62	Среднечувствительная
Кыштымская ПГА	9,51	1,29	Среднечувствительная
Трошковая С-2	17,07	2,31	Высокочувствительная
Новоорская Айвори-5	10,17	1,14	Малочувствительная
НУ-1	11,24	1,87	Высокочувствительная
ЛТ-0	11,51	1,45	Среднечувствительная
ЛТ-1	9,03	1,31	Среднечувствительная
ЛТ-2	11,04	1,39	Среднечувствительная

Глины КМ-2, Трошковая С-2, Новоорская Айвори-5 и НУ-1 обладают высокой пластичностью, что говорит о целесообразности их использования при составлении рецептур для пластического формования. Трошковскую глину и НУ-1 можно отнести к высокочувствительным по сушильным свойствам, об этом свидетельствует наличие монтмориллонита по данным РФА. Однако, Новоорская глина, имеющая в своем минеральном составе монтмориллонит, имеет весьма высокую пластичность, но низкую чувствительность к сушке. Это говорит о возможности использования глин Айвори-5 не только в пластичных, но и в литейных массах. Высокопластичная и в то же время высокочувствительная к сушке глина НУ-1, имеет довольно низкую воздушную усадку по сравнению с монтмориллонит содержащими глинами.

Глины Латненского месторождения показали среднюю чувствительность к сушке, что говорит о целесообразности их использования для составления рецептур литейных шликеров. Однако четкие зависимости в Латненских глинах не прослеживаются. Связано это с тем, что глина ЛТ-2 содержит в себе грибковые микроорганизмы, которые в результате жизнедеятельности смогли незначительно увеличить коэффициент чувствительности к сушке и число пластичности благодаря снижению границы раскатывания.

Поэтому по определяемым показателям глина ЛТ-2 занимает промежуточное положение между глинами ЛТ-0 и ЛТ-1.

Список литературы

1. Гузман И.Я. Практикум по технологии керамики. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2005. 195 с.
2. Булавин А.А. Технология фарфорового и фаянсового производства. М.: Легкая индустрия, 1975. 448 с.
3. Котельников Д.Д., Конюхов А.И. Глинистые минералы осадочных пород. М.: Недра, 1986. 286 с.
4. Белоусов П.Е., Бочарникова Ю.И., Боева Н.М. Аналитические методы диагностики минерального состава бентонитовых глин // Вестник РУДН. Серия Инженерные исследования. 2015. № 4. С. 94 - 101.
5. Ламберов А.А., Ситникова Е.Ю., Абдулганеева А.Ш. Влияние минералогического и дисперсного состава каолиновых глин различных месторождений на структурно-механические свойства паст на их основе // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 23. – С. 83 - 89.
6. Женжурист И.А. Структура, свойства и технологии керамических материалов. Казань: КГЭУ, 2021. 47 с.

УДК 666.655

Кравченко А.А., Шишканов М.В., Шубабко О.Э., Варганиян М.А.

Анализ влияния добавки оксида марганца (III) на некоторые свойства керамики системы $TiO_2-Al_2O_3-ZrO_2-MgO$

Кравченко Алиса Андреевна, студент 1 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; e-mail: alisadieu@gmail.com;

Шишканов Михаил Витальевич, студент 3 курса бакалавриата кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Шубабко Ольга Эдуардовна, аспирант 2 года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Варганиян Мария Александровна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева), Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, д. 9.

Исследовано влияние спекающей добавки оксида марганца (III) на интегральные структурные характеристики, физико-механические и электрофизические свойства керамических матриц системы $TiO_2-Al_2O_3-ZrO_2-MgO$, проведено сравнение исследованных свойств с матрицей без введения добавки.

Ключевые слова: оксид марганца (III), спекающие добавки, интегральные структурные свойства, прочность при изгибе, электрофизические свойства, пьезокерамика.

THE EFFECT OF MANGANESE OXIDE (III) ADDITIVE ON THE PROPERTIES OF $TiO_2-Al_2O_3-ZrO_2-MgO$ CERAMICS

Kravchenko A.A., Shishkanov M.V., Shubabko O.E., Vartanyan M.A.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The paper discusses the influence of the sintering additives of manganese oxide (III) on the integrated-structural characteristics, mechanical and electrophysical properties of $TiO_2-Al_2O_3-ZrO_2-MgO$ ceramics, the studied properties have been compared with the matrix without the introduction of the sintering additive.

Keywords: manganese oxide (III), sintering aids, integrated-structural properties, flexural strength, electrophysical properties, piezoceramics.

Введение

В современном мире всё большее внимание уделяется экологическим тенденциям и заботе о сохранении окружающей среды. Одной из сфер, где особенно актуальна экологическая проблематика, является производство и применение различных материалов и технологий в промышленности. В этом контексте бессвинцовая пьезокерамика привлекает особое внимание.

Бессвинцовая пьезокерамика – это материал, используемый для создания датчиков и преобразователей, работающих на основе пьезоэлектрического эффекта. Этот материал становится всё более популярным благодаря своим более экологически чистым свойствам и высокой эффективности в сравнении с традиционной свинцовой пьезокерамикой.

Бессвинцовая пьезокерамика находит применение во многих сферах, в том числе в медицине, электронике, автомобилестроении и других отраслях промышленности. Она используется для создания датчиков ультразвукового обследования, звуковых генераторов, акустических систем, пьезоэлектрических двигателей и многих других устройств [1].

Пьезокерамические элементы изготавливают путем полусухого прессования, шликерного литья под давлением, а также горячего литья, экструзии и изостатического прессования с последующим обжигом. Для уменьшения пористости материала обжиг может производиться в среде кислорода [2].

В более ранних исследованиях было установлено, что введение 0,5-2,0 мол. % MnO_2 дает возможность получить керамику с особыми электрофизическими свойствами. Такие материалы обладают пьезоэлектрическими свойствами, причем структура данной пьезокерамики соответствует структуре перовскита и имеет четко выраженное тетрагональное искажение элементарной кристаллической ячейки [3].

В данной статье рассмотрена пьезокерамика системы $TiO_2-Al_2O_3-ZrO_2-MgO$ с добавкой оксида марганца (III), а также матрица без введения спекающих добавок. Были изучены электрофизические свойства образцов до поляризации, что позволяет провести оценку влияния спекающей добавки на характеристики полученного материала.

Экспериментальная часть

При синтезе материала без добавок состава $TiO_2-Al_2O_3-ZrO_2-MgO$ исходными веществами послужили оксид титана (рутил) TiO_2 , гидроксид алюминия $Al(OH)_3$, восьмиводный оксинитрат циркония $ZrO(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$, а также шестиводный хлорид магния $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (все реактивы имели квалификацию не ниже «ЧДА»). Исходным материалом для синтеза добавки является $MnOHCO_3$ квалификации не ниже «Ч». Все исходные материалы прокаливали до оксидов.

Первоначально была подготовлена матрица следующего состава, мас. %: 66 TiO_2 , 13 MgO , 15 ZrO_2 , 6 Al_2O_3 . В данную матрицу сверх 100% вводили по 7,5, 9,0 и 10,5 мас. % Mn_2O_3 .

Массы гомогенизировали в тефлоновых барабанах шарами из ZrO_2 в среде изопропилового спирта в

соотношении 1:4:5 в течение 40 мин. Далее суспензию сушили до постоянной массы при температуре 80 °С. Смесь получалась однородная, конечная суспензия без признаков расслаивания. Измельченный порошок гранулировали через сито 0,1.

Далее образцы оксидного состава прокаливали в свободной засыпке в тиглях из ZrO_2 в лабораторных электрических печах в воздушной среде при температуре 950 °С, скорость нагревания составила 2 град./мин., продолжительность изотермической выдержки 2 ч. Охлаждение образцов осуществляли вместе с печью. Прокаленные образцы повторно измельчали описанным выше способом и гранулировали через сито 0063. В полученные порошки вводили парафин в качестве временной технологической связки в количестве 6 мас.%, и гранулировали полученную массу через сито 05.

Образцы в виде дисков размером 20×1,5 мм формовали методом полусухого прессования в стальной прессформе при давлении 100 МПа. Полученные образцы обжигали при температуре 1300 °С, скорость нагревания составила 2 град./мин., продолжительность изотермической выдержки 2 ч.

Обсуждение результатов

Интегральные структурные характеристики и физико-механические свойства полученных образцов представлены в табл. 1. Электрофизические свойства обожженных образцов до поляризации представлены на рис. 1 – 3.

Таблица 1. Характеристики обожженных образцов

Показатели	Массовое содержание добавки Mn_2O_3 , %			
	0	7,5	9,0	10,5
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,94	3,60	3,78	3,83
Открытая пористость, %	6,82	4,85	3,42	0,45
Водопоглощение, %	1,86	1,37	0,91	0,12
Прочность при изгибе, МПа	41,37	46,36	49,57	51,26
Линейная усадка, %	10,55	12,25	13,04	12,70

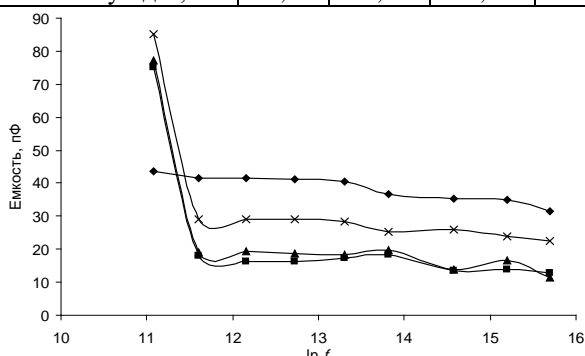


Рисунок 1. Частотная зависимость емкости образцов с различным содержанием добавки (%):

■ – 7,5; ▲ – 9,0; × – 10,5; ◆ – без добавки

Как следует из экспериментальных данных, повышение концентрации спекающей добавки дает возможность повысить прочность образцов при изгибе и плотность, а также снизить их пористость и водопоглощение. За счет получения более плотно спеченных образцов, материал с добавкой имеет более

высокие показатели электрофизических характеристик в низкочастотном диапазоне, но при повышении частоты свойства материала с добавкой начинают ухудшаться относительно материала без добавок.

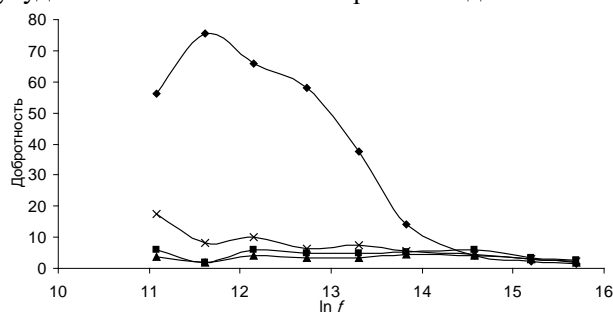


Рисунок 2. Частотная зависимость добротности образцов с различным содержанием добавки (%):

■ – 7,5; ▲ – 9,0; × – 10,5; ◆ – без добавки

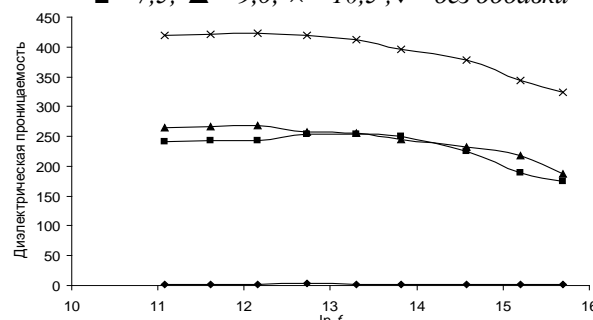


Рисунок 3. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости образцов с различным содержанием добавки (%):

■ – 7,5; ▲ – 9,0; × – 10,5; ◆ – без добавки

Добавка Mn_2O_3 интенсифицирует процесс спекания благодаря тому, что в процессе обжига оксид марганца (III) переходит в Mn_3O_4 , что благоприятно сказывается на процессах уплотнения и упрочнения материала. Добавка также улучшает электрофизические показатели материала в низкочастотном диапазоне.

Заключение

Исследовано влияние добавки оксида марганца (III) на интегральные структурные характеристики, физико-механические и электрофизические свойства керамических матриц системы $TiO_2-Al_2O_3-ZrO_2-MgO$. Показано, что Mn_2O_3 , благодаря интенсификации процессов образования титанатов, цирконатов и тройных соединений, служит лучшей спекающей добавкой для получения плотно спекшегося материала с высоким уровнем свойств.

Список литературы

1. Патент CN100386291C. Lead free piezoelectric ceramics of potassium sodium niobate and preparation thereof / Li Jingfeng, Zhang Boping, Zhang Limin et al. 2004.
2. Климов В.В., Селикова Н.И., Бронников А.Н., Штонда А.С. Исследование пьезокерамики на основе ЦТС с добавками MnO_2 , MgO , Bi_2O_3 , PbF_2 , Fe_2O_3 , SrO , WO_3 // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. 2009. № 1.С. 157-163.
3. В. Jaffe, W. Jr. Cook, H. Jaffe. Piezoelectric Ceramics. Academic Press. New York. 1971.

УДК 691.335, 628.477.7

Кубанская А.С., Анискин М.В., Корчунов И.В.

Влияние золошлаковых отходов на гидратацию цемента в условиях отрицательных температурКубанская Анастасия Сергеевна – бакалавр 4-го курса обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; nastia.kubanskaia.01@mail.ruАнискин Матвей Владимирович – магистрант 1-го курса обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; aniskin-mv@yandex.ruКорчунов Иван Василиевич – ассистент кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; korchunov94@bk.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В данной статье исследуется влияние активных минеральных добавок техногенного происхождения на способность цемента к твердению в условиях отрицательных температурах. Отмечено, что суммарная теплота гидратации вяжущего увеличивается в присутствии золы с 310 до 448 Дж. Установлено, что, при содержании золы до 20 % от массы цемента, прочностные характеристики цементного камня повышаются на 10 %.

Ключевые слова: арктические цементы, композиционные материалы, золошлаки, тепловыделение, зимнее бетонирование

INFLUENCE OF ASH AND SLAG WASTE ON CEMENT HYDRATION UNDER CONDITIONS OF NEGATIVE TEMPERATURES

A.S. Kubanskaya, I.V. Korchunov, M.V. Aniskin

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

This article examines the effect of active mineral additives of technogenic origin on the ability of cement to harden under conditions of negative temperatures. It is noted that the total heat of binder hydration increases in the presence of ash from 310 to 448 J. It has been established that, with an ash content of up to 20% by weight of cement, the strength characteristics of cement stone increase by 10%.

Key words: arctic cements, composite materials, ash and slag, heat release, winter concreting

Введение

Существует много методов реализации технологии зимнего бетонирования, актуальных в наших широтах, к примеру, электропрогрев или устройство тепляков. Их использование существенно увеличивает себестоимость возводимых построек и усложняет технологию процесса бетонирования. Однако, существует альтернативный метод – понижение точки замерзания жидкой фазы и увеличение теплоты гидратации, для обеспечения оптимальных условий твердения цемента при пониженных температурах за счет использования специальных противоморозных добавок [1]. Противоморозные добавки могут быть химического (поташ, нитраты, формиаты и др.) и минерального (нанокремнезем, золошлаковые отходы) происхождения [2]. Из-за стремительного развития электроэнергетической промышленности стало образовываться огромное количества зол и шлаков, которые нашли применение при производстве строительных материалов. Поэтому особый интерес данного исследования представляло изучение минеральных добавок к цементу – зол ТЭЦ с целью

изучения их влияния на тепловыделение и твердение цементного камня.

Экспериментальная часть

Исследование посвящено разработке состава вяжущего, способного твердеть при отрицательных температурах. В качестве сырьевых материалов были использованы минеральные добавки: золы шуровская (ООО «ТЭС» Коломна), далее ЗЩ) и люберецкая (Дзержинская ТЭЦ, далее ЗЛ) в количестве 10, 20 и 30 % от массы цемента. В качестве вяжущего компонента исследовали портландцемент ЦЕМ I 52,5Н ГОСТ 31108-2020 (ПЦ), который использовался как контрольный образец. Химический состав используемых материалов приведен в табл.1.

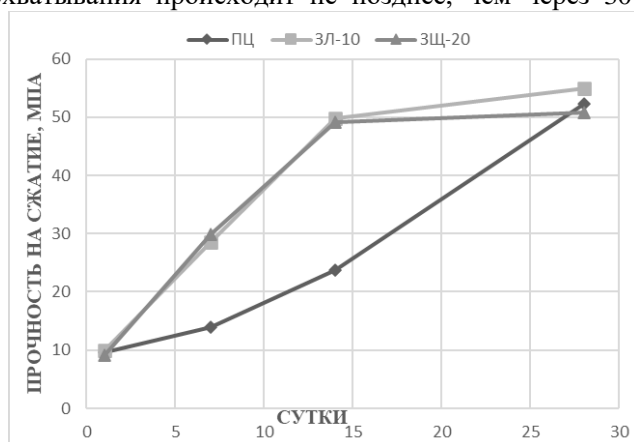
Несмотря на то, что обе золы относятся к типу кислых зол-уноса, их химико-минералогический состав имеет отличия: в люберецкой золе присутствуют: природный ортоклаз, природный альбит и ромбический анортит, которые отсутствуют в шуровской золе. Также в люберецкой золе более явно обнаружено присутствие кальцита ($d = 1,8728; 1,9150; 2,2168; 3,0308 \text{ \AA}$).

Таблица 3. Химический состав исследуемых компонентов

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	ППП
ЗЩ	46,17	17,30	6,55	3,87	0,37	0,39	0,82	23,93
ЗЛ	45,27	21,19	5,50	6,55	1,24	0,39		18,16
ПЦ	20,55	4,95	3,91	63,60	1,15	5,66	0,86	0,76

При увеличении содержания золы свыше 30 % от массы цемента показатели прочности существенно снижаются (более чем на 25 %) в обоих случаях, что связано с увеличением водопотребности цементного теста с добавками зол, что в последствии приводит к увеличению содержания пор в структуре материала и, как следствие – снижению его прочности. Однако, было установлено, что нормальная густота цементного теста при содержании минеральных добавок до 20 %, напротив, снижается, что является существенным плюсом для цемента, твердеющего в условиях отрицательных температур. Таким образом, данный показатель варьируется в диапазоне от 25 % до 31 %.

Изменение сроков схватывания в присутствии добавок техногенного происхождения незначительно. Время уменьшается только на 2-5 минут. Исключением является состав с добавкой 20 % люберецкой золы, где начало схватывания увеличивается на 10 минут. В общем случае, начало схватывания происходит не позднее, чем через 30



минут. Так как при понижении температуры твердение замедляется, то необходимо соблюдать баланс для реализации оптимальных сроков схватывания.

Раздел 1. Твердение цемента при 20 °С

Изучение кинетики твердения модифицированных составов показало, что, если на 1 сутки все составы имеют приблизительно одинаковую прочность на изгиб, то на 14 сутки можно выделить состав с добавкой люберецкой золы в количестве 10 %. По прошествии 28 суток преимущество сохранилось у образца с добавлением люберецкой золы. Самой лучшей прочностью при сжатии обладает состав ПЦ+ЗЛ-10 (55 МПа) (рис. 1,а). Таким образом можно судить о положительном влиянии золы на прочность цементного камня при твердении в условиях положительных температур. Это вероятно связано с образованием кристаллов этtringита, которые имеют игольчатое строение и выполняют армирующее действие при твердении цементного камня в присутствии зол.

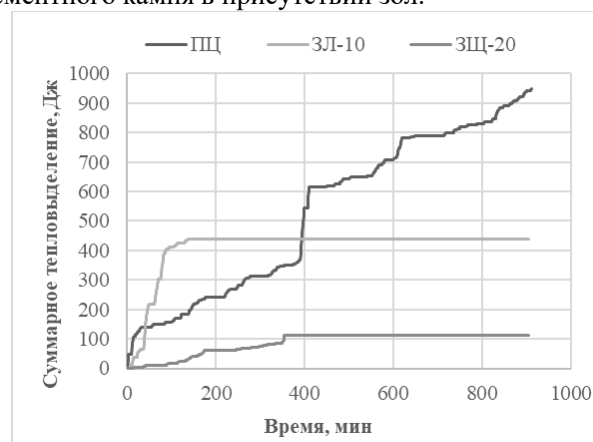


Рис. 1 – Прочность на сжатие (а) и тепловыделение (б) исследуемых составов при положительной температуре

Следующим этапом исследования стало определение тепловыделения составов, так как гипотезой было выдвинуто, что при добавлении данных минеральных добавок увеличивается выделение тепла (рис. 1, б).

Экзотермический характер гидратации цемента обусловлен образованием безводных минералов с высоким запасом внутренней энергии при обжиге клинкера. При контакте с водой эти минералы вступают в реакцию и выделяют при этом тепло. Таким образом, эта реакция приводит к выделению тепла для цемента. Реакция гидратации оксида кальция в золе приводит к выделению значительного количества тепла: при образовании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ выделяется 1155 Дж/кг. Этот тепловой процесс способен повлиять на общее тепловыделение цемента с добавками.

При исследовании суммарного тепловыделения с разной концентрацией данных техногенных добавок были получены следующие результаты (рис. 1,б). На графике наблюдается повышенное тепловыделение у образца, в котором отсутствуют минеральные добавки. Можно предположить, что сравнительно пониженная гидравлическая активность золы

снижает тепловыделение. Данный фактор позволяет использовать добавку золы в цемент для возведения массивных сооружений.

Раздел 2. Твердение при -5 °С

Те же составы были протестированы в аналогичном эксперименте при отрицательных температурах. Для того, чтобы вода изначально не замерзала в порах цементного камня, была использована добавка MasterGlenium ACE 430.

Для исследования прочностных характеристик на данном этапе - цементное тесто после формовки было помещено в условия отрицательных температур. На графике можно наблюдать снижение прочностей (рис. 2,а) на 14, 21 и 28 сутки твердения. Можно сделать предположение о том, что такое снижение связано с малым содержанием золы или полностью ее отсутствием. На 28 сутки контрольный образец показал падение прочности практически на 70% по сравнению с результатами, полученными при положительной температуре.

Самые лучшие прочностные характеристики при сжатии показал цемент с содержанием щуровской золы 20%.

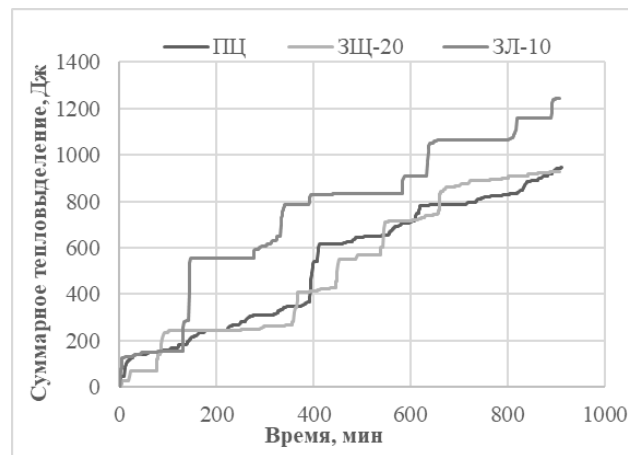
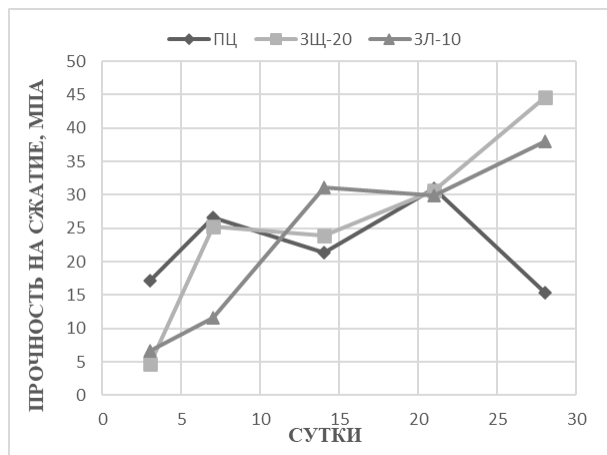


Рис.2 – Прочность на сжатие (а) и тепловыделение (б) исследуемых составов при отрицательной температуре

Не смотря на то, что суммарное тепловыделение составов, содержащих золы при положительной температуре оказались довольно низкими, на графике видно (рис.2,б), что оба состава превосходят в показании контрольный образец. Так, максимальная температура при твердении портландцемента с добавлением люберецкой золы в количестве 10% составляла 29°C в то время, как для бездобавочного состава максимальная температура варьировалась в районе 26°C.

Заключение

Таким образом, можно отметить, что минеральные добавки снижают водопотребность: чем ниже содержание золы, тем меньше нормальная плотность цементного теста. Так, у контрольного образца наблюдалась нормальная плотность 29 %. С добавлением 10 % люберецкой золы, показатель падает до 25 %, а при добавлении щуровской до 27,5 %. И наоборот, увеличение состава добавок приводит к повышению содержания воды, что является неблагоприятным признаком для смесей, застывающих при низких температурах.

Также, положительное влияние золы оказали на прочностные характеристики. Состав ЗЛ-10 превышал показатели прочности бездобавочного образца на 2,5 МПа, а состав ЗЛ-20 на 1,5 МПа в условиях твердения при положительной температуре.

В условиях отрицательной температуры показатели были ниже, однако, все равно превышали контрольный образец: ЗЛ-10 на 7 МПа, а ЗЛ-20 на 14 МПа. При введении в цемент щуровской золы до 20 % от массы цемента, прочностные характеристики цементного камня повышаются на 10 %.

Состав ПЦ превосходил показания тепловыделения при температуре +20°C. Однако, при понижении температуры до -5 °C тепловыделение состава, содержащего люберецкую золу, превысило бездобавочный образец и составило 1300 Дж, в то время как у контрольного образца максимум находится в районе 950 Дж. Это свидетельствует о положительном влиянии золы на теплоту гидратации цемента в условиях отрицательных температур.

Список литературы

1. Колчеданцев Л.М., Васин А.П., Осипенкова И.Г., Ступакова О.Г. Технологические основы монолитного бетона. Зимнее бетонирование. //СПб: изд-во Лань. 2018. 280 с.
2. Ружинский С. И. Противоморозные добавки (Из серии “Эффективное строительство. Секреты мастерства”) Редактор Л. А. Кузьменко 2003.
3. Сулейменов С. Т. Физико-химические процессы структурообразования в строительных материалах из минеральных отходов промышленности.– М.: «Манускрипт», 1996.– 298 с.
4. Голик В.И., Дмитрак Ю.В., Качурин Н.М., Стась Г.В. Параметры активации золы уноса в качестве вяжущего при изготовлении бетонов// Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2019. Т. 330. № 8. 173–179.
5. Калашников В. И., Москвин Р. Н., Белякова Е. А., Белякова В. С. Тепловыделение и реакционная активность зол-уноса в цементно-зольных вяжущих // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе. – 2014. – № 2 (10). – С. 163–170

УДК666.3.046.4

Кучеряев К.А., Демаков А.М., Антонова О.С., Попова Н.А.

Синтез порошкового гидроксиапатита в среде поливинилпирролидона

Кучеряев Кирилл Алексеевич – студент 4-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; k_kucheryaev@mail.ru

Демаков Алексей Михайлович – студент 4-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; demakov01@mail.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Антонова Ольга Станиславовна – научный сотрудник лаборатории керамических композиционных материалов; oantonova@imet.ac.ru

ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН», Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект, 49.

Попова Нелля Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; popova.n.a@muctr.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Успешно получены составы ультрадисперсного, мезопористого гидроксиапатита (ГА) методом соосаждения с использованием поливинилпирролидона (ПВП) в качестве шаблона. Удельная площадь поверхности полученных порошков достигает 196 м²/г. Исследовано влияние концентрации ПВП и времени старения осадка на свойства ГА.

Ключевые слова: гидроксиапатит, шаблонирующие агенты, химическое соосаждение, старение в маточном растворе, мезопористые материалы, удельная площадь поверхности, объем пор.

SYNTHESIS OF POWDER HYDROXYAPATITE IN POLYVINYLPIRROLIDONE MEDIUM

Kucheryaev K.A.1, Demakov A.M.1, Antonova O.S.2, Popova N.A.1

1D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

2A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Successfully obtained compositions of ultradisperse, mesoporous hydroxyapatite (HA) by co-precipitation using polyvinylpyrrolidone (PVP) as a template. The specific surface area of the obtained powders reaches 196 m²/g. The influence of PVP concentration and precipitation ripening time on HA properties was investigated.

Keywords: hydroxyapatite, templating agents, chemical coprecipitation, ripening in the mother solution; mesoporous materials, specific surface area, pore volume.

Введение

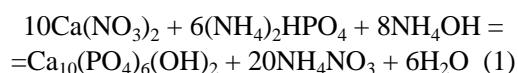
Мезопористые неорганические материалы благодаря своей развитой пористой структуре являются многообещающими для применения в качестве катализаторов, сорбентов, мембран и медицинских имплантов. Мезопористый гидроксиапатит (ГА) из-за своей низкой растворимости в физиологической среде организма может быть использован в качестве носителя для местной доставки лекарств и различных фармацевтических соединений [1]. Формирование мезопористой структуры в ГА повышает способности к поглощению лекарств, что объясняется его большой площадью поверхности и большим объемом пор. Последние достижения в области получения ГА с заданными свойствами, делают процесс доставки лекарств более эффективным и обещают решить многие сложные медицинские проблемы. В связи с этим возникает большая потребность в исследованиях и разработках технологий синтеза наноструктурированного ГА, в особенности получение мезопористого ультрадисперсного порошкового материала. Особо перспективным в данный момент способом контроля над формой и

размером частиц материала является использование полимерных шаблонов во время проведения синтеза [2].

Целью настоящей работы было исследование влияния водного раствора поливинилпирролидона (ПВП) различной концентрации на синтез порошка ГА.

Экспериментальная часть

Синтез порошка ГА проводили методом химического соосаждения на воздухе при комнатной температуре в соответствии с реакцией:



В качестве прекурсоров использовались водные растворы на основе 4-хводного нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., ООО «Химмед», Россия) и 2-замещенного фосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (х.ч., ООО «ХимСити», Россия). В качестве шаблонирующего агента использовались растворы ПВП различной концентрации (0; 2,5; 5; 10 масс.%). Раствор ПВП смешивали с водным

раствором нитрата кальция. Синтез происходил через покапельное введение фосфата аммония в смесь нитрата кальция и ПВП при постоянном перемешивании и контроле значений pH на уровне 9-12, для чего использовали 20 % аммиак (ос.ч., ООО «ТекХим», Россия). После окончания прикапывания полученную суспензию продолжали перемешивать в течение 1 часа. Сразу после окончания перемешивания, не давая суспензии осесть, синтез делили на 2 равные части и подвергали операции старения в маточном растворе в течение 0 и 7 суток, после чего фильтровали. Далее порошки сушили при 60 °С. Также, предварительно были получены порошки ГА с ПВП с концентрацией 0 масс.%, которые были приняты как контрольные. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили для всех составов, подвергнутых термообработке при 900 °С,

на приборе Shimadzu 6000 (Shimadzu, Япония) в монохроматическом излучении $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ в диапазоне углов 2θ 10-60°. ИК-спектроскопию проводили на Avatar-330 (Thermo Nicolet, Великобритания) в диапазоне 400–4000 см^{-1} . Исследование удельной площади поверхности методом Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ) с распределением пор в соответствии с моделью Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ) проводили на непрокаленных образцах на приборе TriStar 3000 (Micrometrics, США).

Согласно данным РФА все полученные составы являются однофазными и все пики принадлежат фазе гидроксипатита (ICDD 09-0432).

ИК-Фурье спектры подтверждают образование структуры ГА (рис.1).

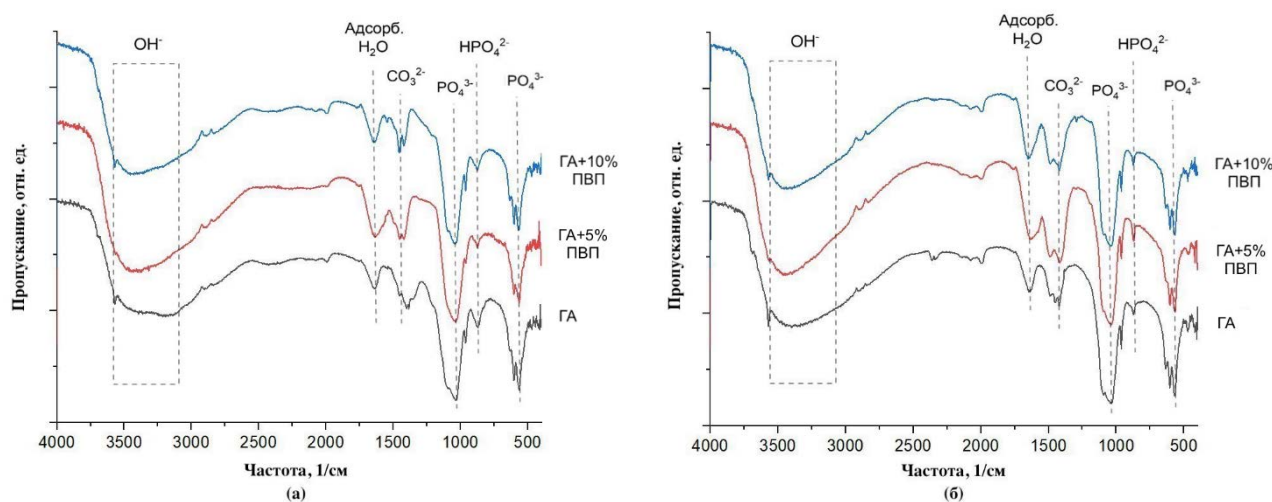


Рис.1 ИК-Фурье спектры синтезированных порошков ГА, состаренных в течение 0 (а) и 7 (б) суток.

Пики ν_{OH} (3569 см^{-1}) и δ_{OH} (632 см^{-1}) соответствуют колебаниям гидроксил иона [3]. Высокая интенсивность полос в интервале от 3500 до 2700 см^{-1} , а также пик при 1650 см^{-1} вызваны присутствием адсорбированной на поверхности частиц воды [3]. Режим асимметричных растягивающих колебаний $\nu_3\text{PO}_4$ наблюдался при $976 - 1190 \text{ см}^{-1}$; режим симметричных растягивающих колебаний $\nu_1\text{PO}_4$ присутствовал при 962 см^{-1} ; изгиб $\nu_4\text{O-P-O}$ характеризовался полосами при 602 и 567 см^{-1} ; а режим двойного изгиба $\nu_2\text{PO}_4$ наблюдался при 472 см^{-1} [3,4]. Полоса поглощения при 875 см^{-1} связана с присутствием групп HPO_4 [3]. Полоса $\sim 1420 \text{ см}^{-1}$

(рис.1) отнесена к колебаниям карбонатных групп. Ионы CO_3^{2-} не вводили в реакцию смесь, однако они по данным ИК-спектроскопии входят в состав образца. Молекулы CO_2 могли войти в структуру порошка из газа, растворенного в воде. Наблюдение полос поглощения CO_3^{2-} групп в ИК-спектре связано с отсутствием прокаливания. На основе проведенных анализов ИК-спектров можно сделать вывод, что полученные порошки обладают фосфатными и гидроксильными группами, что характерно для соединений со структурой ГА.

На рис.2 представлены изотермы адсорбции и десорбции азота для полученных порошков ГА.

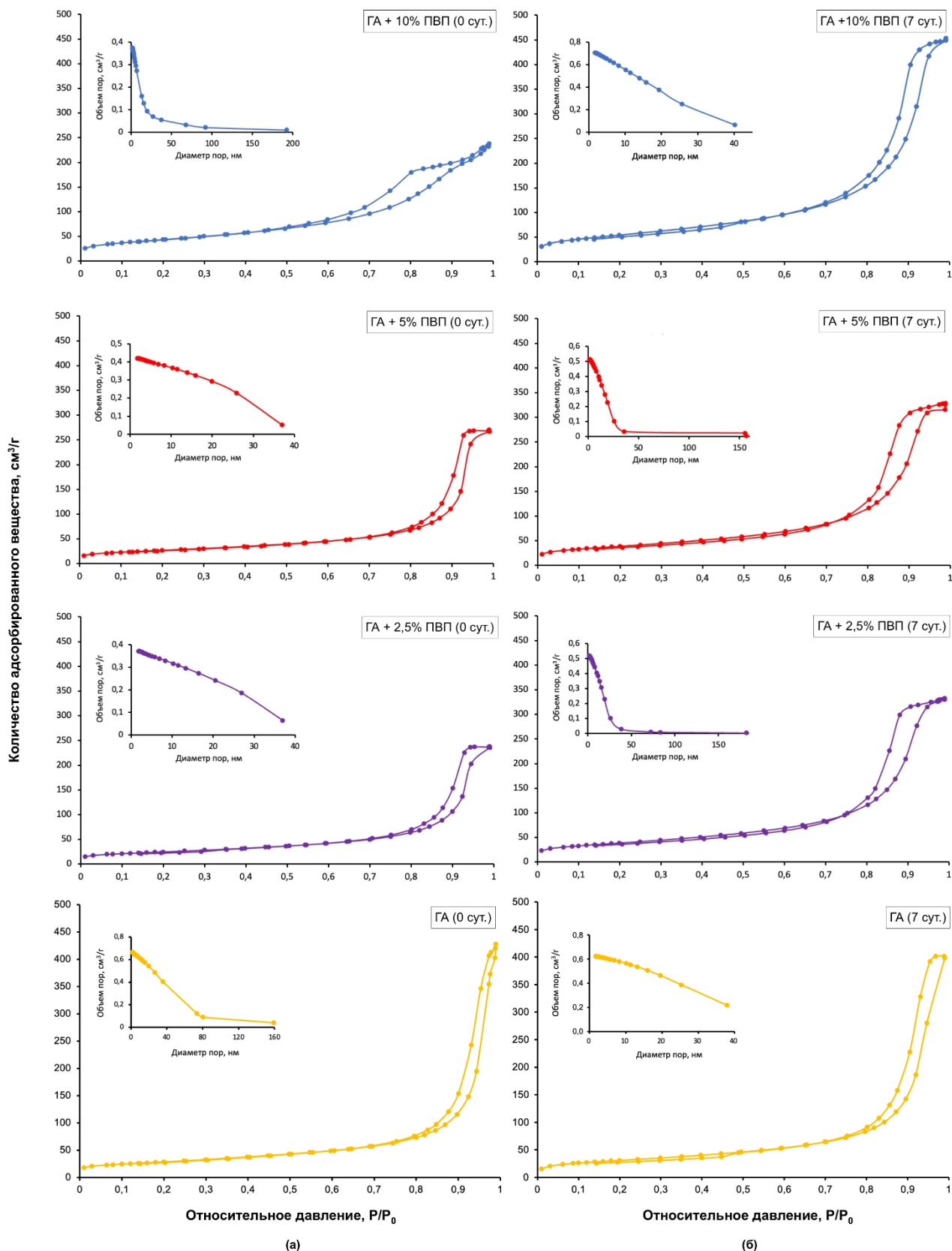


Рис.2 Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам порошков ГА, синтезированных в среде 0; 2,5; 5; 10 масс.% ПВП и состаренных в течение 0 (а) и 7 (б) суток.

Изотермы демонстрируют кривую IV типа с петлей гистерезиса [5,6]. Такая кривая характерна для материалов, обладающих мезопористостью с цилиндрической формой пор. Удельная площадь поверхности мезопористого ГА была рассчитана на основе уравнения БЭТ. Распределение пор по

размерам было рассчитано на основе модели БДХ (табл.1). Средний диаметр частиц рассчитывался по уравнению взаимосвязи с удельной площадью поверхности ($S_{уд}$):

$$d = \frac{6}{S_{уд} \cdot \rho} \quad (2)$$

где, ρ – плотность твердого тела г/см³.

Синтез в среде ПВП и процесс старения осадка способствуют увеличению удельной площади поверхности и уменьшению размеров частиц. Можно отметить, что с увеличением концентрации ПВП наблюдается рост $S_{уд}$. Ее максимальное значение (196 м²/г), соответствует составу, синтезированному в среде 10 %-го раствора ПВП и состаренному в

течение 7 суток. Объем пор контрольных образцов, в процессе старения уменьшился, тогда как для серий, содержащих ПВП, наоборот вырос. Причем для максимальной концентрации ПВП это изменение было наиболее заметным. Средний размер пор для серии с 10% ПВП в результате старения увеличился, тогда как для всех остальных серий уменьшился.

Таблица 1. Значения удельной площади поверхности, объема и размера пор порошков ГА

Состав	Удельная площадь поверхности, м ² /г		Размер частиц, нм		Объем пор, см ³ /г		Размер пор, нм	
	0 сут.	7 сут.	0 сут.	7 сут.	0 сут.	7 сут.	0 сут.	7 сут.
ГА	101	112	20	18	0,66	0,62	23	19
ГА + 2,5% ПВП	88	139	23	14	0,37	0,52	15	12
ГА + 5% ПВП	95	139	21	14	0,42	0,51	16	12
ГА + 10% ПВП	158	196	13	10	0,37	0,71	8	12

Заключение

В результате работы были сделаны следующие выводы. Были получены мезопористые наноразмерные порошки ГА в растворах ПВП с концентрацией 0; 2,5; 5 и 10 мас.%. Было показано, что присутствие ПВП и процесс старения в маточном растворе способствуют увеличению удельной площади поверхности и уменьшению размеров частиц, причем увеличение концентрации ПВП приводит к росту значения БЭТ.

Авторы выражают благодарность к.т.н. Коновалову А.А. за проведение исследований РФА и БЭТ, к.т.н. Фомину А.С. за помощь в проведении ИК-спектроскопии.

Список литературы

1. Mondal S., Dorozhkin S. V., Pal U. Recent progress on fabrication and drug delivery applications of nanostructured hydroxyapatite //Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology. – 2018. – Т. 10. – №. 4. – С. e1504;
2. Molino G. et al. Biomimetic and mesoporous nano-hydroxyapatite for bone tissue application: A short review //Biomedical Materials. – 2020. – Т. 15. – №. 2. – С. 022001;
3. Cacciotti I., Bianco A. High thermally stable Mg-substituted tricalcium phosphate via precipitation //Ceramics International. – 2011. – Т. 37. – №. 1. – С. 127-137;
4. Kolmas J. et al. Alpha-tricalcium phosphate synthesized by two different routes: Structural and spectroscopic characterization //Ceramics international. – 2015. – Т. 41. – №. 4. – С. 5727-5733;
5. Wang H. et al. Preparation of irregular mesoporous hydroxyapatite //Materials Research Bulletin. – 2008. – Т. 43. – №. 6. – С. 1607-1614;
6. Гаврилова Н. Н., Назаров В. В. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных. – 2015.

Лемешев Д.О., Губарев В.И.

Исследование добавок в корундовую керамику и их влияния на свойства получаемого материала. (Обзор)

Лемешев Дмитрий Олегович – к.т.н., доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Губарев Валентин Игоревич - студент 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: vi.gubarev01@gmail.com

В данной статье рассматриваются основные добавки используемые в технологии производства керамики на основе α - Al_2O_3 , а также оценивается влияние добавок на микроструктуру и свойства спеченного материала.

Ключевые слова: корунд, высокотемпературный керамический материал, оксид магния, оксид кальция, диоксид титана, диоксид марганца, диоксид циркония.

Study of additives in corundum ceramics and their effect on the properties of the obtained material.

Lemeshev D.O., Gubarev V.I.

D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

In this article the main additives used in the technology of production of ceramics based on α - Al_2O_3 and the influence of additives on the microstructure and properties of the sintered material are considered.

Keywords: corundum, high-temperature ceramic materials, magnesium oxide, calcium oxide, titanium dioxide, manganese dioxide, zirconia.

Введение

Корундовая керамика - многоцелевой материал, чьи свойства востребованы в промышленности. Ее уникальные деформационно-механические и термические характеристики обеспечивают широкий спектр применения. Однако, чистая керамика на основе α - Al_2O_3 оказывается в некотором отставании от конкурентов, таких как, например, карбид кремниевые материалы. Чтобы расширить возможности и усовершенствовать корундовую керамику, необходимо исследование и оптимизация добавок.

В рамках данной работы мы рассматриваем разнообразные аспекты добавок твердофазного спекания для керамики на основе α - Al_2O_3 , а также ее композитов. Результатом применения такого рода добавок является усовершенствование микроструктуры и улучшение свойств керамики. Так же в данной работе мы рассмотрим и результаты, которые были достигнуты благодаря внесению таких добавок. По сравнению с исходным материалом были существенно повышены прочность, трещиностойкость, твердость и термостойкость корундового материала.

Добавка оксида магния MgO – один из важных компонентов в технологии не только керамики, но и стекла. В контексте керамики, добавка оксида магния используется для влияния на рост и размер зерен, механическую прочность, плотность и пористость. Влиянию на свойства корундовой керамики добавки оксида магния уделяется особое внимание в различных исследовательских статьях, так в работе [1] было исследовано, что незначительное добавление этой добавки – 0,25 мас. % в порошок Al_2O_3 повышает плотность спеченного материала и вместе с этим снижает пористость. Кроме того, в работе исследовалась микроструктура спеченных образцов без добавки и с добавкой. Сравнение микроструктуры двух образцов показало, что структура образца, допированного MgO, отличается лучшей однородностью в связи гладкой укладкой частиц, что указывает на более лучший процесс диффузии, по сравнению с образцом без добавки (рис.1).

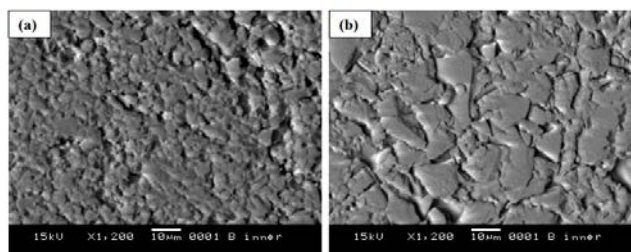


Рис.1. Развитие микроструктуры Al_2O_3 (а) без добавки, и (б) с добавкой 0,25 мас. % MgO [1]

Повышение коэффициента диффузии улучшает процессы спекания и понижает его температуру [2]. В работе [3] экспериментально установлено, что добавка MgO ингибирует рост зерен корундовой керамики. Что сказывается на плотности и прочности спеченного образца. Механизм работы добавки заключается в образовании на границах зерен алюмомагнезиальной шпинели, что увеличивает дефектность и коэффициент диффузии [4]. Оптимальные концентрации добавки обычно находятся в небольших пределах. Замечено, что повышение концентрации сверх 0,2 мас. % ведет к снижению прочности из – за снижения вязкости разрушения образцов [5].

Добавка диоксида TiO₂ – считается одной из наиболее эффективных добавок, снижающих температуру спекания корундовой керамики. Снижение температуры спекания происходит за счет образования твердого раствора титана в Al_2O_3 . Часто добавка TiO₂ применяется совместно с добавкой MnO₂ что будет рассмотрено в этой работе позже. Влияние добавки TiO₂ в керамику на основе α - Al_2O_3 широко изучается до сих пор, и результаты показывают, что добавка может оказывать различное влияние на свойства керамики в зависимости от концентрации добавки. Оптимальная концентрация TiO₂ варьируется в зависимости от желаемых свойств керамики:

- Установлено, что наиболее эффективной добавкой, способствующей росту зерна, является содержание титана до 0,2 мас.%. Легирование диоксидом титана приводит к достижению теоретической плотности при 1400 °C. [6]

• Было определено, что оптимальная концентрация для получения плотной корундовой керамики с высокой твердостью для использования в качестве изолятора находится в диапазоне от 0,05 до 1,0 мас. % TiO_2 . [7].

В целом оптимальная концентрация добавки TiO_2 для улучшения свойств керамики Al_2O_3 находится в диапазоне от 0,05 до 1,0 мас.%. Однако точная концентрация зависит от желаемых конкретных свойств. Важно отметить, что добавление TiO_2 также может влиять на другие свойства керамики Al_2O_3 , такие как химическая стабильность и термостойкость, что в целом вызвано ростом зерен [8].

Добавка оксида кальция CaO – обычно не применяется как единственная добавка в керамический материал и выступает в роли плавня (флюса). Она образует жидкую фазу, что снижает температуру спекания корундовой керамики. Из экономических соображений это полезно, однако необходимо понимать, что с понижением температуры спекания понижаются и рабочие температуры получаемого материала, что может ограничивать области применения такой керамики. Чаще всего эту добавку используют совместно с SiO_2 и TiO_2 . Система добавок $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ способствует образованию более плотной структуры. Вместе с этим добавка улучшает прочность на сжатие и твердость материала, что может быть полезным для абразивных материалов. Данная система добавок воздействует на морфологию зерен [9]. Увеличение содержания TiO_2 и SiO_2 приводило к образованию игольчатых и стержнеобразных анизотропных зерен. Умеренное содержание CaO способствовало образованию равноосных зерен, а чрезмерное добавление CaO давало аномальный рост зерен (рис. 2).

В зависимости от требований, предъявляемых к материалу могут быть полезны как игольчатые анизотропные, так и равноосные зерна: анизотропные зерна повышают прочность отдельных частиц, а то время как равноосные зерна положительно воздействуют на плотность и твердость образца. Образцы с наилучшей морфологией и эксплуатационными характеристиками были получены при добавлении $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ в молярном соотношении 3:4:9. Добавка CaO может применяться для устранения видимых дефектов, образованных прозрачными порами в шпинелевой керамике [10].

Добавка диоксида циркония ZrO_2 активно изучается в настоящее время в контексте корундовой керамики. Влияние этой добавки неоднозначно – добавление ZrO_2 к керамике на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ может оказывать как положительное, так и отрицательное воздействие на ее свойства. Было замечено, что добавка диоксида циркония снижает подвижность зерен и теплопроводность, что влияет на их рост. В работе [11] средние размеры зерен составили 100 мкм, 23 мкм и 18 мкм для образцов из чистого Al_2O_3 , а также с содержанием 5 мас. % и 10 мас. % соответственно. Однако добавление легирующих добавок на основе диоксида циркония увеличило пористость и изменило распределение пор по размеру, что может являться

негативным воздействием. Введение диоксида циркония благоприятно сказывается на механических свойствах корундовой керамики благодаря механизму упрочнения при фазовом превращении [12]. С уменьшением размера зерен уменьшается и критический размер дефекта, что существенно повысило прочность на изгиб образцов с 58 МПа для образцов из чистого Al_2O_3 до 208 МПа для образцов с добавкой 10 мас. %. Добавление ZrO_2 так же существенно повышает вязкость разрушения.

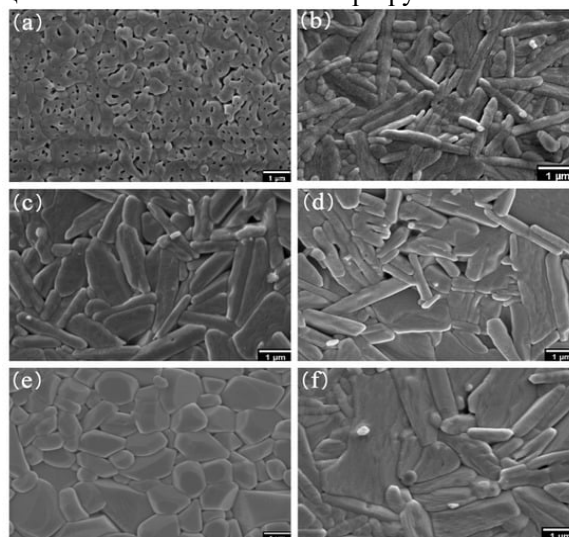


Рис 2. СЭМ-микрофотографии образцов: (a) без добавки (b,c,d) игольчатые и стержнеобразные зерна (e) равноосные зерна (f) аномальный рост зерен [9]

Добавка диоксида марганца MnO_2 используется для снижения температуры спекания корундовой керамики. Оптимальное количество MnO_2 для добавления в корундовую керамику для улучшения механических свойств зависит от нескольких факторов, таких как условия спекания, наличие других добавок – добавку MnO_2 часто применяют совместно с TiO_2 , и конкретные механические свойства.

Согласно исследованию [13], когда содержание спекающей добавки MnO_2 составляет от 0 до 2,4 мас. %, это может повысить качество получаемой при низкотемпературном спекании керамики: 1300-1400 °С. При температуре же 1350 °С в работе были получены наилучшие характеристики, а зерна керамики имели однородную структуру. Аномальный рост кристаллов наблюдается при температуре 1400 °С (рис. 3).

В исследовании пористой керамики на основе оксида алюминия [14] электрическое сопротивление керамики было адаптировано путем регулирования количества MnO_2 с фиксированным количеством TiO_2 на соответствующем уровне. Результаты показали, что электрическое сопротивление керамики уменьшалось с увеличением содержания MnO_2 . Происходило это за счет образования вторичных фаз MnTiO и MnAlO из-за их низкого электрического сопротивления. Это в целом подтверждает возможность получения пористого материала из оксида алюминия имеющего низкое объемное электрическое сопротивление. Вместе с этим повышалась и прочность образцов: максимальная прочность на изгиб получалась у образцов с содержанием 10 мас. % MnO_2 и 2 мас. % TiO_2 , и составляла 36МПа.

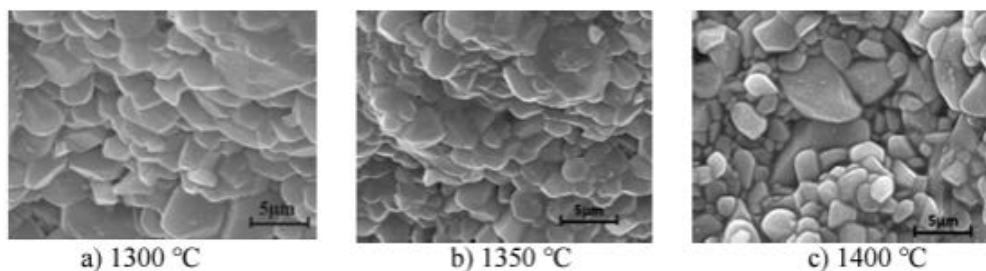


Рис. 3. Развитие микроструктуры корундовой керамики с добавкой MnO_2 , спеченной при различных температурах [13]

Повышение прочности и механических свойств при добавке введением двойной системы добавок TiO_2 - MnO_2 подтверждается и в другом [15] исследовании: изучалось влияние совместного легирования диоксида титана и оксида марганца в различных массовых процентах (0,5–5 мас. %) на поведение при спекании и механические свойства оксида алюминия. Результаты показали, что механические свойства алюмооксидной керамики улучшались с увеличением содержания MnO_2 до определенного момента, после чего свойства снижались. Так, наилучшие свойства были получены при введении 1-2 мас. % добавки и спекании при температуре 1250 °C. При введении добавки в количестве 5 мас. % наблюдается значительное снижение механических характеристик, что может быть связано с избыточным образованием вторичных фаз. При этом дальнейшее повышение температуры спекания так же приводит к ухудшению физико-механических характеристик, что связывается с аномальным ростом кристаллов. Следовательно, оптимальное количество MnO_2 для добавления в алюмооксидную керамику для улучшения механических свойств зависит от конкретного применения и желаемых механических свойств. Важно учитывать условия спекания, наличие других добавок и конкретные механические свойства.

В целом, добавление MnO_2 в алюмооксидную керамику может улучшить их механические свойства, такие как твердость, износостойкость и прочность.

Список литературы

- 1) Harun Z., Farhani N., Badarulzaman N. A. Effect of MgO Additive on Microstructure of Al_2O_3 / N.F. Ismail // *Advanced Materials Research*. 2012. №488-489. С.335-339.
- 2) Heuer, A. The Role of MgO in the Sintering of Alumina / A. Heuer // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. – Т. 5-6, № 62. – С. 317-318.
- 3) Pristinский Y., Smirnov A., Solis Pinargote N.W. The effect of MgO addition on the microstructure and mechanical properties of alumina ceramic obtained by spark plasma sintering / Y. Pristinский // *Materials today: proceedings*. – 2019. – Т. 19, № 5. – С. 1990-1993.
- 4) Ahmad, A.Z. XRD investigation of the Effect of MgO Additives on ZTA- TiO_2 Ceramic Composites / A.Z. Ahmad, M. Hanisah, A. Mohd // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. Т.290, № 1. С.1-4
- 5) Effect of MgO Addition on the Mechanical and Dynamic Properties of Zirconia Toughened Alumina (ZTA)

Ceramics / A. Arab, Q. Zhou, P. Chen // *Materials: electronic journal*. – URL: <https://www.mdpi.com/journal/materials>.

6) Murugesan, S. Influence of MnO and TiO_2 additives on density, microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 / S. Murugesan // *Ceramics International*. – 2002. – Т. 2, № 28. – С. 195-200.

7) Effect of added TiO_2 on the mechanical properties of sintered Al_2O_3 insulator / R.J. Kim, H.G. Jeong, Y.J. Son, S.K. Ko // *Korean Journal of Metals and Materials*. – 2023. – Т. 61, № 5. – С. 330-337.

8) an, Z. Influence of TiO_2 on Chemical Stability, High Temperature and Electrochemical Properties of Alumina Ceramics based on η - Al_2O_3 / Z. Yan // *International Journal of Electrochemical Science: electronic journal*. – URL: <http://www.electrochemsci.org/list21.htm>. – 30.06.2021.

9) Zhao, Q. Effect of CaO - TiO_2 - SiO_2 on the Microstructure and Mechanical Properties of Ceramic Corundum Abrasives / Q. Zhao, Z. Li, Y. Zhu // *Inorganics: electronic journal*. – URL: <https://www.mdpi.com/2304-6740/11/5/187>. – 26.04.2023.

10) Effect of CaO on the optical quality and microstructure of transparent $MgO \cdot 1.5Al_2O_3$ spinel ceramics prepared by reactive sintering / D. Han, J. Zhang, P. Liu, G. Li // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Т. 38, № 9. – С. 3261-3267.

11) J. M. Pappas, Aditya R. Thakur, Xiangyang Dong, J.M. Effects of zirconia doping on additively manufactured alumina ceramics by laser direct deposition / J.M. John M. Pappas, Aditya R. Thakur, Xiangyang Dong, A.R. Thakur, X. Dong // *Materials & Design*. – 2020. – Т. 192, № 1. – С. 1-12.

12) Influence of Additives on Microstructure and Mechanical Properties of Alumina Ceramics / W. Wang, J. Chen, X. Sun, G. Sun // *Materials: electronic journal*. – URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/8/2956>.

13) Wu, Z. Effect of MnO_2 on Low-Temperature Sintered Al_2O_3 Ceramics / Z. Wu, X. Lang, M. Wu // *Journal of Physics: Conference Series* : *electronic journal* – URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/2263/1/012005>. – 2022.

14) The Effect of MnO_2 Content on the Permeability and Electrical Resistance of Porous Alumina-Based Ceramics / J. Kim, J. Ha, J. Lee, I. Song // *Journal of the Korean Ceramic Society*. – 2017. – Т. 54, № 4. – С.331-339.

15) Effect of co-doping manganese oxide and titania on sintering behaviour and mechanical properties of alumina / C.L. Gnanasagaran, K. Ramachandran, S. Ramesh, S. Ubenthiran // *Ceramics International*. – 2023. – Т. 49, № 3. – С. 5110-5118.

УДК 666.32/36

Малахова А.Э., Андреев Д.В., Попова Н.А.

Гидротермальный синтез диоксида циркония в водных растворах аммиака и карбамида

Малахова Алина Эдуардовна – бакалавр 4-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; lina.malakhova.01@bk.ru

Андреев Дмитрий Вадимович – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Попова Нелля Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В данной работе исследован гидротермальный синтез диоксида циркония в водных растворах аммиака и карбамида. В качестве исходного материала использовался оксинитрат циркония $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Эксперименты проводились с различными условиями синтеза, включая применение щелочной среды и добавку карбамида. Использование раствора аммиака приводит к формированию преимущественно тетрагональной фазы ZrO_2 с размером кристаллитов 12 нм, а добавка карбамида приводит к формированию моноклинной фазы ZrO_2 с размером кристаллитов 40 нм.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, диоксид циркония, щелочная среда, карбамид, тетрагональная фаза.

Hydrothermal synthesis of zirconium dioxide in aqueous solutions of ammonia and urea

Malakhova A.E.¹, Andreev D.V.¹, Popova N.A.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The present study investigates the hydrothermal synthesis of zirconium dioxide in aqueous solutions of ammonia and urea. Zirconium oxy-nitrate $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ was used as the starting material. Experiments were conducted under different synthesis conditions, including the use of alkaline medium and the addition of urea. The use of an ammonia solution leads to the formation of a predominantly tetragonal ZrO_2 phase with a crystallite size of 12 nm, and the addition of carbamide leads to the formation of a monoclinic ZrO_2 phase with a crystallite size of 40 nm.

Key words: Hydrothermal synthesis, zirconium dioxide, alkaline medium, ammonia, tetragonal phase.

Введение

Гидротермальный синтез – совокупность способов получения высокодисперсных порошков, которые заключаются в проведении гетерогенных химических реакций, как правило, в водном растворе при давлении, выше атмосферного и температуре, выше кипения растворителя.

Среди методов получения наноразмерных порошков диоксида циркония (ZrO_2), таких как золь-гель метод, совместное осаждение, микроволновой синтез, гидротермальный метод является более перспективным и предпочтительным [1], поскольку с его помощью можно получать порошки с высокой степенью дисперсности, равномерным распределением и контролируемым размером частиц, а также управляемой фазовой структурой. Также все большее применение находит микроволновой гидротермальный синтез [2], так как его преимуществами являются низкая температура синтеза и высокая скорость реакции.

В процессе гидротермальной обработки на фазовую структуру конечного материала (ZrO_2) оказывают влияние многие факторы, такие как температура [3], прекурсор диоксида циркония, давление в реакторе, pH среды [4], в которой протекает реакция, времени выдержки, наличие минерализаторов, катализаторов [5].

Взаимное превращение и кристаллизация фаз диоксида циркония в гидротермальном синтезе широко исследованы и определяются такими процессами, как растворение/осаждение, структурная перестройка

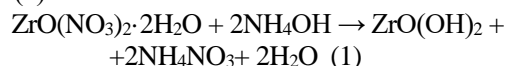
тетрагональной фазы или одновременное зарождение моноклинной и тетрагональной фаз.

Для промышленных объемов наибольший интерес представляет синтез диоксида циркония из $ZrO(NO_3)_2$; Целью данной работы является исследование влияния добавок водных растворов аммиака и карбамида на выход тетрагональной фазы диоксида циркония и ее морфологии.

Экспериментальная часть

Из прекурсора оксинитрата циркония $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (Чепецкого механического завода) был приготовлен 1М раствор.

В первом синтезе к 1М раствору прекурсора капельно приливали концентрированный водный раствор аммиака (NH_4OH) для получения щелочной среды. В результате обменной реакции образуется маточный раствор, что описывается уравнением реакции (1):



Осадок был промыт дистиллированной водой, а затем концентрированным раствором аммиака и доведен до pH 12 с концентрацией 0,4М. Полученным маточным раствором в объеме 25 мл заполняли фторопластовый картридж, состоящий из корпуса (30 мл) и крышки, который установили в стальной стакан автоклава, наполненный водой, для проведения гидротермальной обработки по следующему режиму: температура синтеза 300 °С, выдержка 5 ч, давление в

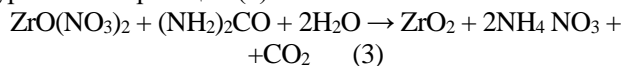
системе 85 бар. После гидротермальной обработки значение pH в картридже установилось на уровне 9.

Гидротермальный синтез диоксида циркония при данных условиях можно описать уравнением реакции (2):



Во втором синтезе к 1М раствору прекурсора капельно приливали концентрированный водный раствор аммиака (NH_4OH) для получения щелочной среды. Осадок был промыт дистиллированной водой, затем на объем состава 25 мл было добавлено 1,5 г карбамида. Полученным маточным раствором в объеме 25 мл заполняли фторопластовый картридж, состоящий из корпуса (30 мл) и крышки, который установили в стальной стакан автоклава, наполненный водой, для проведения гидротермальной обработки по следующему режиму: температура синтеза 300 °С, выдержка 5 ч, давление в системе 85 бар. После гидротермальной обработки значение pH в картридже установилось на уровне 14.

Гидротермальный синтез диоксида циркония при данных условиях можно описать следующим уравнением реакции (3):



Были проведены рентгенофазовый и петрографический анализы с целью определения фазового состава и морфологии полученных порошков.

Размер кристаллитов приблизительно вычисляли по области когерентного рассеяния, используя уравнение Селякова – Шеррера (4):

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (4)$$

где β – полуширина пика на дифрактограмме [рад]; k – множитель, зависящий от формы частиц; λ – длина волны используемого излучения [нм], θ – угловое положение максимума [рад].

Полученные дифрактограммы показали, что в порошке 1-го синтеза (рис.1) присутствовала тетрагональная и моноклиновая фаза ZrO_2 , в то время как в порошке, полученном в ходе 2-го синтеза (рис.2), с добавлением карбамида, присутствует моноклиновая.

Размер кристаллитов (D) тетрагональной фазы порошка 1-го синтеза составил 12 нм, а моноклиновой фазы – 14 нм. Для порошка 2-го синтеза размер кристаллитов моноклиновой фазы составил 40 нм.

По данным петрографического анализа, порошок, синтезированный с NH_4OH , обладал совершенной, стабильной кристаллической структурой частиц, присутствовала только тетрагональная фаза, а моноклиновая не обнаруживалась. Кристаллиты частиц имели изометричную форму, с прямыми кристаллографическими гранями, кристаллиты были объединены в агрегаты размером до 1,0 мкм.

Для порошка, синтезированного с добавкой карбамида, была также обнаружена кристаллическая структура, присутствовала моноклиновая фаза. Морфология частиц моноклиновой фазы характеризовалась вытянутой короткопризматической формой.

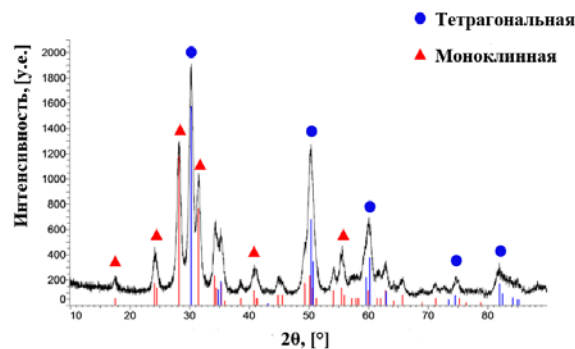


Рис.1 Дифрактограмма порошка, синтезированного с добавкой NH_4OH .

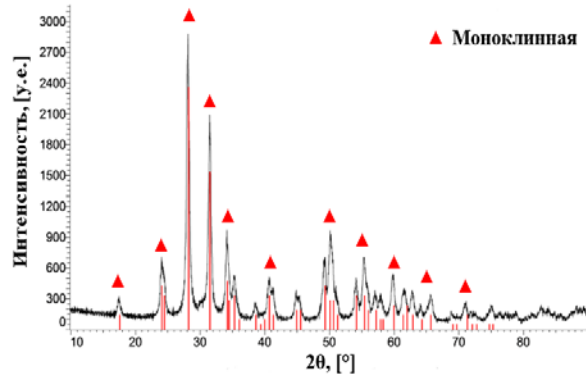


Рис.2 Дифрактограмма порошка, синтезированного с добавкой карбамида.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали преимущества использования раствора аммиака в гидротермальном синтезе диоксида циркония, где достигается максимальное содержание тетрагональной фазы и минимальный размер кристаллитов (12–14 нм).

Список литературы

1. J.A. Darr, J. Zhang, N.M. Makwana, X. Weng. Continuous hydrothermal synthesis of inorganic nanoparticles: applications and future directions // Chem. Rev. V.117. 2017. P.11125 - 11238.
2. Y. Zhao, L. Xu, M. Guo, Z. Li, T. Wang, Z. Xu, J. Ye, S. Wei. Effect of triethanolamine on the crystallization behavior and kinetics of nano t-ZrO₂ synthesized by microwave-assisted hydrothermal method // Ceram. Int. V. 47. 2021. P.26197-26204.
3. R.R. Piticescu, C. Monty, D. Taloi, A. Motoc, S. Axinte. Hydrothermal synthesis of zirconia nanomaterials // J. Eur. Ceram. Soc. V. 21. 2001. P. 2057–2060.
4. O. Haibo, L. Cuiyan, L. Kezhi, L. Hejun, Z. Yule // Effect of pH on Crystallization of Nanocrystalline Zirconia in a Microwave-hydrothermal Process // J. Wuhan University of Technology-Mater. 2016. V.31 №1. P. 68-73.
5. T. Caillot, Z. Salama, N. Chanut, F.J. Cadete Santos Aires, S. Bennici, A. Auroux. Hydrothermal synthesis and characterization of zirconia based catalysts // J. Sol.St. Chem. V. 203. 2013. P. 79 - 85.
6. S. Ramesh, K.Y. Sara Lee, C.Y. Tan. A review on the hydrothermal ageing behaviour of Y-TZP ceramics // Ceram. Int. V. 44. 2018. P. 20620–20634.

УДК 666.266.6:66.047.72:620.22

Наумов А.С., Веселов И.А., Липатьев А.С., Федотов С.С., Шахгильдян Г.Ю., Сигаев В.Н.

Фемтосекундная лазерная запись волноводных структур в объеме термостабильного ситалла

Наумов Андрей Сергеевич – аспирант 4 года обучения кафедры химической технологии стекла и ситаллов; e-mail: naumov.a.s@muctr.ru

Веселов Иван Анатольевич – магистрант 1 года обучения кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Липатьев Алексей Сергеевич – к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Федотов Сергей Сергеевич – к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Шахгильдян Георгий Юрьевич – к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Сигаев Владимир Николаевич – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

Продемонстрирована возможность фемтосекундной лазерной записи волноводных структур в объеме термостабильного ситалла на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Метод основан на лазерно-индуцированном локальном уменьшении показателя преломления, предположительно обусловленном плавлением кристаллической фазы в результате лазерной микрообработки. Минимальные потери на распространение света на длине волны 1064 нм в сформированных одномодовых волноводах не превышают 2,4 дБ/см. Полученные результаты представляют интерес в создании научных основ и моделей процесса лазерного микромодифицирования стеклокристаллических сред и записи в их объеме функциональных элементов фотоники.

Ключевые слова: литиевоалюмосиликатный ситалл, волноводы, температурный коэффициент линейного расширения, фемтосекундный лазер, лазерная аморфизация.

FEMTOSECOND LASER WRITING OF WAVEGUIDES STRUCTURES IN THE VOLUME OF THERMOSTABLE GLASS-CERAMIC

Naumov A.S., Veselov I.A., Lipatiev A.S., Fedotov S.S., Shakhgildyan G.Yu., Sigaev V.N.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

The possibility of direct femtosecond laser writing of depressed-cladding optical waveguides in the volume of extremely low expansion glass-ceramic based on the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system was demonstrated. The method based on the laser-induced local decrease of the refractive index, presumably due to the melting of the crystalline phase as a result of laser micromachining. The minimal propagation losses at a wavelength of 1064 nm in the formed single-mode waveguides do not exceed 2.4 dB/cm. The results obtained are of interest in creating scientific foundations and models of the process laser micromodification of glass-ceramics and recording functional elements of photonics in their volume.

Keywords: lithium-aluminosilicate glass-ceramic, waveguides, coefficient of thermal expansion, femtosecond laser, laser amorphization.

Исследованию лазерного микромодифицирования структуры различных стекол и кристаллов пучком фемтосекундного (ФС) лазера посвящено множество публикаций, однако исследования воздействия ультракоротких лазерных импульсов на структуру прозрачных ситаллов пока единичны [1–2]. Непрерывный поиск путей улучшения физико-химических свойств или придания новых функциональных свойств прозрачным ситаллам путем легирования исходного стекла активаторами люминесценции, оптимизации условий зарождения и роста кристаллов, а также использование последующей лазерной микрообработки открывает большие перспективы для их будущих применений. Ввиду тенденций к миниатюризации оптоэлектронных устройств аэрокосмического базирования, испытывающих сильные механические нагрузки и большие перепады температур, прозрачные ситаллы на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с экстремально низким значением температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) являются перспективной средой для разработки методов прямой лазерной записи интегральных волноводов.

Ранее нами было показано, что воздействие лазерных импульсов на объем прозрачных литиевоалюмосиликатных (ЛАС) ситаллов приводит к локальному уменьшению показателя преломления, что вероятно обусловлено аморфизацией кристаллической фазы в результате лазерной микрообработки [3]. Согласно основам методов лазерной записи волноводов, в объеме прозрачных диэлектриков, при наблюдаемом характере изменения показателя преломления, в ЛАС ситалле может быть реализована запись волноводных структур II и III типа, где оболочка световедущего канала должна быть представлена модифицированным лазером областями с пониженным показателем преломления, а сердцевина – немодифицированным объемом ситалла [4]. Однако для разработки методов записи канальных волноводов в объеме термостабильной стеклокристаллической матрицы пучком ФС лазера необходимо проведение детальных исследований оптических характеристик аморфных оболочек со сниженным показателем преломления.

Для исследований лазерной микрообработки ситалла было синтезировано многокомпонентное

стекло на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с добавками оксидов P_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , MgO , BaO , CaO , As_2O_3 , Sb_2O_3 . Сырьевые компоненты шихты категорий чистоты ОСЧ и ХЧ тщательно перемешивали в расчете на химический состав (мол.%): 61,1 SiO_2 ; 15,9 Al_2O_3 ; 11,1 Li_2O ; 4,9 P_2O_5 ; 2,1 TiO_2 ; 0,9 ZrO_2 ; 0,4 ZnO ; 2,0 MgO ; 0,8 BaO ; 0,4 CaO ; 0,2 As_2O_3 ; 0,2 Sb_2O_3 . Данный состав стекла воспроизведен из работы [5], в которой была показана возможность получения из него ситалла с ультранизким значением ТКЛР. Стекло варили в корундовом тигле объемом 600 мл при температуре 1600 °С с выработкой расплава в блок на разогретую стальную пластину в форму. После отжига ситаллизацию образцов производили в муфельной печи по двухстадийному режиму термообработки, что позволяло разделить этапы зарождения и роста кристаллов и прецизионно регулировать их размер и количество а, следовательно, и конечные свойства материала. Прозрачные образцы ЛАС ситалла содержали нанокристаллы β -эвкрипитоподобных твердых растворов и характеризовались средним значением ТКЛР $-1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур от -50 до +200 °С.

Эксперименты по лазерному микромодифицированию ситаллов проводили на установке прямой лазерной записи FemtoLab (Workshop of Photonics) на основе ФС лазера Pharos SP (Light Conversion Ltd), излучающего импульсы длительностью 180 фс на длине волны 1030 нм. Лазерное микромодифицирование образцов ситаллов выполнялось пучком с частотой следования импульсов 10 кГц, что обеспечивало атермический характер лазерного воздействия. Прецизионное позиционирование и перемещение образцов относительно лазерного пучка проводилось с помощью трехкоординатного моторизованного столика ABL1000-Aerotech с линейными позиционерами на воздушной подушке. В ходе экспериментов фокусировка лазерного луча осуществлялась при помощи объектива Olympus LCPLN IR 50x (N.A. = 0.65) с изменением глубины от прохода к проходу, что позволяло формировать сердцевину волновода с почти

круглым поперечным сечением, центрированным на глубине 150 мкм под поверхностью образца. Запись треков проводилась при энергии импульсов 100–300 нДж и скорости сканирования 200 мкм/с, что обеспечивало уменьшение показателя преломления на величину $\Delta n = -0,0035$ [3].

Расстояние между треками, образующими оболочку световедущего канала, варьировалось в зависимости от диаметра сердцевины волновода. После записи серии оболочек с различными геометрическими параметрами образец ЛАС ситалла был отполирован с торцов таким образом, чтобы оба конца волновода были видны на поверхности граней. Общая длина образца с записанными волноводами составила 17,3 мм.

В ходе работы была записана серия волноводов с аморфными оболочками в образце термостабильного ЛАС ситалла, варьируя энергию лазерных импульсов и диаметр сердцевины. Запись протяженных волноводных структур в рационально проводить при энергии импульсов не более 300 нДж, что позволяет снизить локальные напряжения в сердцевине световедущих каналов. Согласно оптическим снимкам торцов волноводов их сердцевина имеет эллиптическую форму с главной осью, сонаправленной с распространением лазерного пучка (рис. 1).

Отклонение от круглого сечения, вероятно, связано с неполной коррекцией положения фокуса в соответствии с показателем преломления ЛАС ситалла. Наблюдаемое потемнение сердцевины волновода предположительно обусловлено оптическим артефактом, возникающим при отклонении от параллельности оси волновода относительно оптического пути микроскопа. Поскольку запись оболочки производилась в атермическом режиме лазерного воздействия и теплопередача из фокальных областей лазерного воздействия была незначительной, сердцевину волновода можно условно считать состоящей из немодифицированной ситалловой матрицы.

Для наглядности геометрические характеристики сформированных каналных волноводов и режимы записи аморфных оболочек приведены в таблице 1.

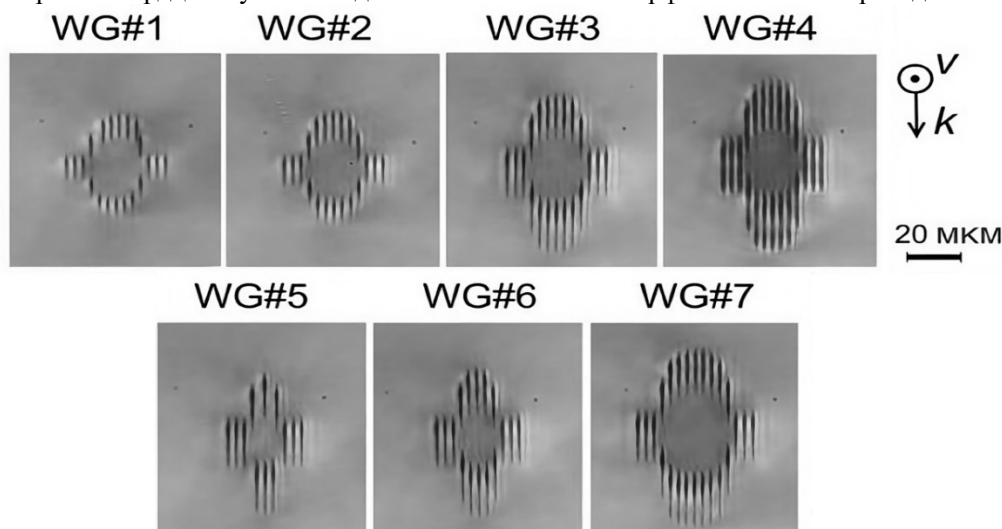


Рис. 1. Оптические микрофотографии поперечного сечения волноводов с различным диаметром сердцевины, записанных в ЛАС ситалле. Векторами k и v показаны направления распространения лазерного луча и сканирования лазерным пучком соответственно.

Таблица 1 – Режимы записи и геометрические характеристики волноводных структуры

Волновод, №	Энергия записывающих импульсов, нДж	Диаметр сердцевины, мкм	Количество треков, формирующих аморфную оболочку	Размер сердцевины, мкм	
				горизонтальный	вертикальный
WG#1	100	18	20	17,7	24,2
WG#2	140	18	20	17,5	22,9
WG#3	200	18	20	18,5	25,6
WG#4	300	18	20	17,8	25,0
WG#5	200	9	12	11,1	16,8
WG#6	200	12	16	13,6	18,8
WG#7	200	24	24	24,9	33,3

Аморфная оболочка WG#1, записанная лазерным пучком с энергией импульсов 100 нДж, не обеспечивает волноводного эффекта, вероятно, из-за малого и недостаточного изменения показателя преломления. Анализ профилей дальнего поля волноводов позволяет говорить, что волноводы WG#3, WG#4, WG#7 обеспечивают одномодовую проводимость. Волноводы WG#5 и WG#6, записанные при тех же условиях, но с меньшим диаметром 9 и 12 мкм, оказались многомодовыми, что расходится с мнением, что чем меньше диаметр сердцевины, тем меньше число мод, распространяющихся по волноводу. Вероятно, наблюдаемый эффект обусловлен тем, что при меньшем диаметре сечения световедущего канала, напряжения, возникающие в процессе записи отдельных треков, формирующих оболочку, оказывают большее влияние на волноводные свойства.

Оценку оптических потерь в сформированных волноводах проводили согласно методике, подробно описанной в работе [6]. В качестве источника излучения использовали ФС лазерную систему ТЕТА-100 (длина волны 1030 нм) при частоте следования импульсов не более 10 кГц и длительности импульса не менее 600 фс. Исследуемый канальный волновод выходил обоими концами на полированную поверхность торцов образца. Входной сигнал от источника излучения фокусировался непосредственно на торец волновода. Для регистрации интерференционной картины мод, распространяющихся в волноводе, выходящее из волновода излучение коллимировали с помощью линзы и направляли на анализатор профиля пучка Spiricon SP620U.

Потери на распространение света в многомодовых волноводах были сравнительно высокими и превышали 5 дБ/см. Наилучшие результаты были получены для одномодового волновода WG#7, пропускная способность которого имела величину 2,7 и 2,4 дБ/см для горизонтальной и вертикальной поляризации света соответственно. Предположительно, снижение потерь в световедущих каналах может быть достигнуто как путем оптимизации геометрии оболочки световедущих каналов, так и за счет оптимизации нанокристаллической структуры прозрачного ситалла,

поскольку уменьшение светорассеяния и повышение прозрачности не рассматривались в качестве основного фактора при разработке термостабильной ситалловой матрицы. Следует отметить, что стабильность геометрических характеристик ЛАС ситаллов в широком диапазоне температур в сочетании с их высокой термостабильностью и разработанные методы ФС лазерной микрообработки их структуры открывают путь к развитию технологий создания интегральных и фотонных устройств с чрезвычайной стабильностью геометрических характеристик в широком температурном диапазоне.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 19-19-00613-П).

Список литературы

1. Guan J. Femtosecond-laser-written integrated photonics in bulk glass-ceramics Zerodur // *Ceramics International*. 2021. V. 47. No. 7. P. 10189-10192.
2. Ferreira P. H. D., Fabris D. C. N., Boas M. V. et al. Transparent glass-ceramic waveguides made by femtosecond laser writing // *Optics & Laser Technology*. 2021. V. 136. P. 106742.
3. Наумов А.С., Лотарев С.В., Липатев А.С. и др. Лазерная аморфизация кристаллической фазы в объеме термостабильного литиевоалюмосиликатного ситалла // *Неорганические материалы*. 2023. Т. 59. № 4. С. 419–424.
4. Sugioka K. et al. Three-dimensional femtosecond laser processing for lab-on-a-chip applications. *Nanophotonics*. 2018. V. 7. No. 3. P. 613-634.
5. Sigaev V.N., Savinkov V.I., Shakhgil'dyan G. Yu. et al. On the possibility of precision control of the linear thermal expansion coefficient of transparent lithium-aluminum-silicate sitals near zero values // *Glass and Ceramics*. 2020. V. 76. No. 11. P. 446–450.
6. Lipatiev A.S., Lipatieva T.O., Lotarev S.V. et al. Direct laser writing of LaBGeO₅ crystal-in-glass waveguide enabling frequency conversion // *Crystal Growth & Design*. 2017. V. 17. No. 9. P. 4670-4675.

УДК 666.266.6:66.047.72:620.22

Наумов А.С., Липатьев А.С., Федотов С.С., Веселов И.А., Шахгильдян Г.Ю., Сигаев В.Н.

Пространственно-селективная аморфизация оптических ситаллов системы ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ под действием лазерного излучения

Наумов Андрей Сергеевич – аспирант 4 года обучения кафедры химической технологии стекла и ситаллов; e-mail: naumov.a.s@muctr.ru

Липатьев Алексей Сергеевич – к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Федотов Сергей Сергеевич – к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Веселов Иван Алексеевич – магистрант 1 года обучения кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Шахгильдян Георгий Юрьевич – к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Сигаев Владимир Николаевич – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

Работа посвящена исследованию влияния лазерной обработки оптического ситалла системы ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ на процесс аморфизации кристаллической фазы и записи в объеме материала протяженных структур (треков). С использованием методов спектроскопии комбинационного рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показано, что под действием лазерных импульсов происходит пространственно-селективная аморфизация кристаллической фазы (ганита). Методом количественной фазовой микроскопии была проведена оценка изменения показателя преломления в записанных треках. Установлено, что полная аморфизация кристаллической фазы в области лазерной обработки в объеме ситалла приводит к увеличению показателя преломления. Полученные результаты расширяют потенциальные области применения прозрачных ситаллов с повышенными прочностными характеристиками и открывают возможность формирования волноводных структур в их объеме методом прямой лазерной записи.

Ключевые слова: оптический ситалл, показатель преломления, фемтосекундный лазер, лазерная аморфизация.

SPACE-SELECTIVE AMORPHIZATION OF OPTICAL GLASS-CERAMICS IN THE ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ SYSTEM INDUCED BY LASER IRRADIATION

Naumov A.S., Lipatiev A.S., Fedotov S.S., Veselov I.A., Shakhgildyan G.Yu., Sigaev V.N.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

This work is devoted to the study of the effect of laser irradiation of an optical glass-ceramic of the ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system on the process of amorphization of the crystalline phase and the recording tracks in the bulk. Using the Raman spectroscopy and high-resolution transmission electron microscopy, it is shown that under the action of laser pulses, a space-selective amorphization of the crystalline phase (ganite) occurs. Quantitative phase microscopy was used to evaluate the change in the refractive index in the written tracks. It has been established that the complete amorphization of the crystalline phase in the region of laser irradiation in the bulk leads to an increase in the refractive index. The results obtained expand the potential areas of application of transparent glass-ceramics with increased strength characteristics and open up the possibility of forming waveguide structures in their bulk by direct laser writing.

Keywords: optical glass-ceramic, refractive index, femtosecond laser, laser amorphization.

Разработка и развитие лазерных систем, генерирующих ультракороткие импульсы длительностью от фемтосекунды (ФС) до нескольких пикосекунд, открыли возможность обширных исследований взаимодействия веществ с излучением сверхвысокой интенсивности. За последние несколько десятилетий исследования в области лазерной микрообработки материалов продемонстрировали беспрецедентные возможности создания различных видов микро- и наномодификаций структуры в прозрачных диэлектриках [1]. Уже сегодня, опираясь на полученный опыт, разработано множество методик прямой лазерной записи сверхкороткими импульсами, с помощью которых в объеме оксидных стекол формируют нанопериодические структуры, квантовые точки, нелинейно-оптические кристаллические фазы, Брэгговские решетки, волноводы и др. Однако несмотря на обилие публикаций по ФС-лазерному модифицированию различных стекол и кристаллов, лишь несколько работ посвящены исследованию

воздействия ФС-лазерного излучения на структуру прозрачных стеклокристаллических матриц – ситаллов [2, 3].

Многолетний опыт развития технологии ситаллов позволил создать материалы с уникальным сочетанием свойств, а именно: высокой механической прочностью и износостойкостью, химстойкостью, термостойкостью при сохранении высокой степени прозрачности и технологичности их синтеза. Хорошо изученной и коммерчески значимой ситаллообразующей системой является кордиеритовая система [4, 5]. На ее основе разработан ряд составов ситалловых стекол, в том числе с добавками оксида цинка, которые характеризуются повышенной механической прочностью и твердостью. Ситаллы на основе системы ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (ЦМАС) благодаря своим характеристикам имеют большой потенциал для применения в фотонике и интегральной оптике.

Тенденции исследований взаимодействия лазерного излучения с прозрачными стеклокристаллическими

матрицами связаны с разработкой способов записи канальных волноводов в их объеме [2–3]. Методика записи волноводов основывается на локальном изменении показателя преломления в области лазерного воздействия, предположительно, обусловленном тем, что пространственно-селективный нагрев сфокусированным ФС-лазерным пучком может вызывать частичную или полную аморфизацию кристаллических микроструктур [6]. Однако только детальные данные о процессах изменения химического и фазового состава в модифицированных областях ситаллов могут помочь спрогнозировать знак измененного показателя преломления материала, что необходимо для выбора способа записи волновода, а именно чем должна быть лазерно-модифицированная область – оболочкой или сердцевиной волновода.

В настоящей работе впервые фазовые и структурные изменения, возникающие в высокопрочном ЦМАС-ситалле под воздействием ФС-лазерных импульсов. Нами исследовано многокомпонентное ситаллообразующее стекло состава, идентичного составу, исследованному в работе [5]. Варка стекла осуществлялась в электрической печи в корундовом тигле объемом 600 мл при температуре 1620 °С. Гомогенизированный и осветленный расплав стекла выработывался на разогретую стальную пластину в форму. Для снятия остаточных напряжений блок стекла отжигался в муфельной печи при температуре 620 °С в течение 6 ч. Кристаллизацию стекла осуществляли по разработанному ранее двухступенчатому режиму [5]. В результате были получены прозрачные образцы ситалла на основе цинковой шпинели (ганита).

Для лазерной микрообработки образцов ЦМАС-ситалла использовали установку прямой лазерной записи FemtoLab на основе ФС-лазера Pharos SP (Light Conversion Ltd), с длиной волны генерации 1030 нм и длительностью импульса 180 фс, которая была синхронизирована с трехкоординатным трансляционным столиком Aerotech ABL1000 и оптическим аттенуатором Altechna WattPilot. Энергия

импульсов варьировалась в диапазоне 100 – 500 нДж. Лазерную запись треков осуществляли при частоте следования импульсов 10 кГц (обеспечивающий атермический режим воздействия) и 500 кГц (режим аккумуляции теплоты). Лазерный пучок фокусировался объективом Olympus LCPLN IR 50x (числовая апертура Ч.А. = 0,65) на глубину 100·n мкм, где n – показатель преломления ЦМАС-ситалла. Перемещение образца относительно лазерного пучка осуществлялось с фиксированной скоростью 200 мкм/с.

Для изучения локальных структурных преобразований, происходящих под воздействием ФС-лазерных импульсов, применялся конфокальный КР-спектрометр Nanofinder в составе зондовой нанолaborатории NTEGRA Spectra (NT-MDT). Возбуждение комбинационного рассеяния осуществлялось посредством аргон-ионного лазера с длиной волны 488 нм. Лазерный луч фокусировался объективом микроскопа Mitutoyo MPlan 100X в пятно диаметром ~0,8 мкм.

Непосредственное наблюдение и исследование структуры модифицированных областей ситаллов в наномасштабе выполнялось на просвечивающем электронном микроскопе Titan 80-300 (Thermo Fisher Scientific, США), оборудованном корректором сферических аберраций. Исследования проводились при ускоряющем напряжении 300 кВ. Прибор оснащен высокоугловым кольцевым детектором темного поля (High-Angle Annular Dark-Field detector) (Fischione) и системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа Ametek Octane Plus (EDAX).

Оптический снимок торца трека, записанного лазерными импульсами с энергией 500 нДж и частотой следования импульсов 500 кГц, приведен на рис. 1а. На спектре КР (рис. 1б) полоса при ~420 см⁻¹ обусловлена присутствием ганита, в то время как пик при ~800 см⁻¹ имеет более сложную природу: полоса, связанная с колебаниями тетраэдров [SiO₄], перекрывается полосой, обусловленной колебаниями связей Ti–O в полиэдрах [TiO₅] и [TiO₆], которые могли образоваться в процессе разделения фаз.

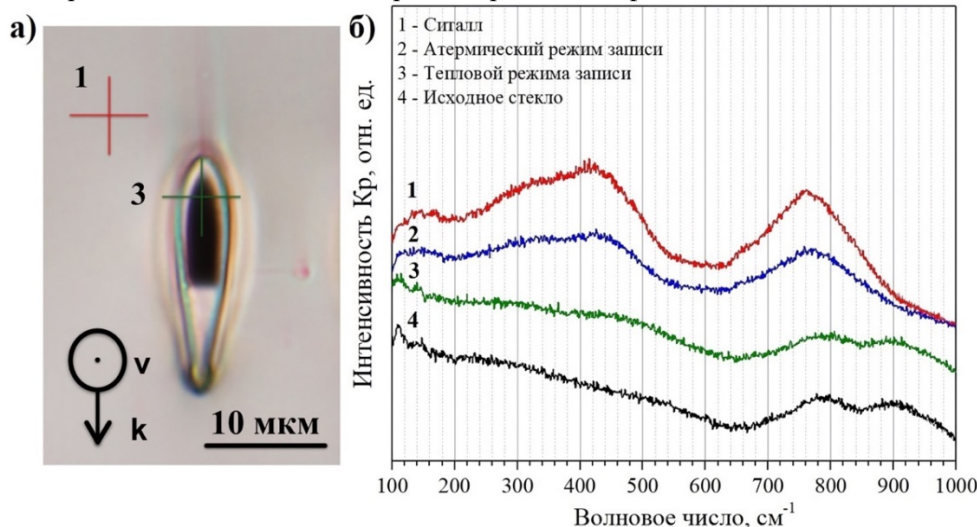


Рис. 1. а) Оптическая микрофотография торца трека, записанного при частоте следования импульсов 500 кГц, энергии 500 нДж и скорости 200 мкм/с; б) спектры КР исходного ситалла (1), записанного трека в атермическом (2) и тепловом (3) режимах, исходного стекла (4).

Прямое подтверждение лазерной аморфизации кристаллической фазы в исследуемом ситалле дают изображения модифицированных лазером областей, приведенные на рис. 2. Исчезновение нанокристаллов в треках хорошо коррелирует с дифракционными картинками, записанными в области воздействия лазерного пучка и за пределами этой области: внутри трека Брэгговские рефлексы отсутствуют, тогда как на дифракционной картине области за пределами зоны действия лазерного пучка наблюдаются четкие точечные рефлексы от кристаллических частиц и гало вокруг центрального рефлекса от аморфной матрицы. Таким образом, данные ПЭМ и дифракции электронов наглядно показывают, что в треке

кристаллы исчезают полностью, а зона аморфизации имеет резкую границу, за которой в случае работы в тепловом режиме наблюдается увеличение размеров нанокристаллов до 60 нм (рис. 2а). Последнее, возможно, связано с тем, что у границ трека температура не достигает точки плавления кристаллов или достигает ее на недостаточное для плавления время, но при этом время пребывания кристаллов в температурном диапазоне максимальной скорости роста оказывается достаточным для увеличения их размеров или агрегации соседних нанокристаллов в кристаллы увеличенных размеров.

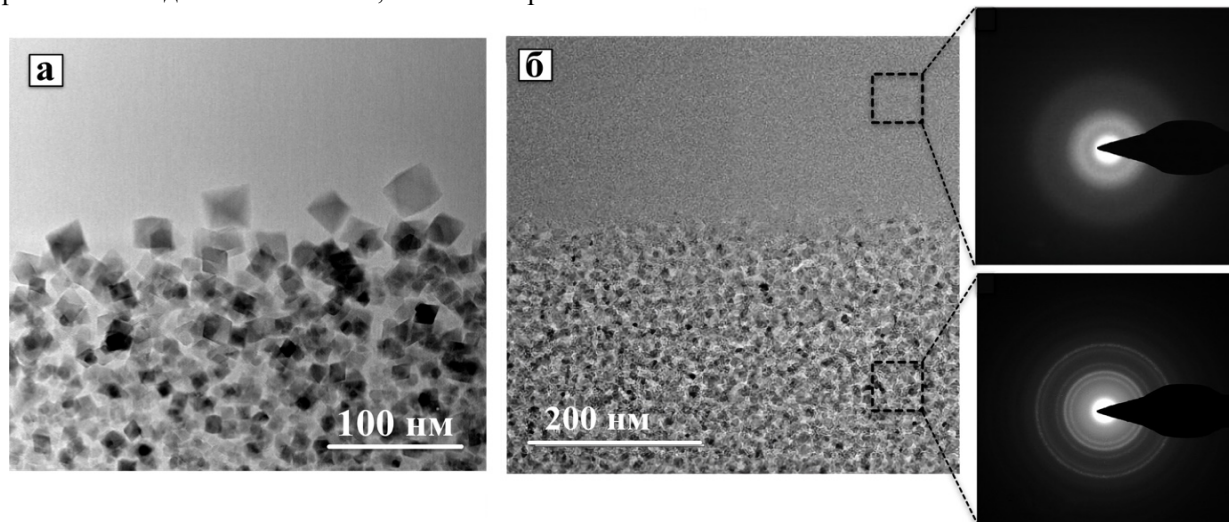


Рис. 2. ПЭМ-изображения границы треков, записанных в ситалле в тепловом (а) и в атермическом (б) режимах ФС-лазерным пучком с частотой следования импульсов 500 и 10 кГц соответственно, энергией 500 нДж при скорости 200 мкм/с. Вставки – изображения дифракции электронов от выделенных областей

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность прямой лазерной аморфизации наноразмерных кристаллов ганита в оптическом ситалле. По данным ПЭМ и анализа дифракции электронов даже в атермическом режиме воздействия ФС-лазерных импульсов с частотой следования 10 кГц происходит полная аморфизация ситалла, приводящая к увеличению показателя преломления в локальной области лазерной обработки. Ввиду того что сердцевина трека имеет показатель преломления, превышающий показатель преломления окружающей среды, есть все основания предполагать, что записанные треки в объеме ЦМАС-ситалла обладают световедущими свойствами.

Полученные данные представляют интерес для разработки научных основ и моделей процесса лазерного модифицирования стеклокристаллических сред и записи в них функциональных элементов фотоники. Однако при разработке технологии записи волноводов в ситаллах сложных составов необходимо учитывать все многообразие физико-химических процессов, которые происходят под воздействием лазерного пучка и могут конкурировать между собой в процессе локального модифицирования показателя преломления.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 19-19-00613-П).

Список литературы

1. Tan D., Zhang B., Qiu J. Ultrafast laser direct writing in glass: thermal accumulation engineering and applications // *Laser Photonics Rev.* 2021. V. 15. No. 9. P. 2000455.
2. Guan J. Femtosecond-laser-written integrated photonics in bulk glass-ceramics Zerodur // *Ceram.* 2021. V. 47, No. 7. P. 10189–10192.
3. Ferreira P. H. D., Fabris D. C. N., Boas M. V., et al. Transparent glass-ceramic waveguides made by femtosecond laser writing // *Opt. Laser Technol.* 2021. V. 136. P. 106742.
4. Dymshits O., Shepilov, M., Zhilin A. Transparent glass-ceramics for optical applications // *MRS Bull.* 2017. V. 42. P. 200–205.
5. Шахгильдян Г. Ю., Савинков В. И., Шахгильдян А. Ю. и др. Влияние условий ситаллизации на твердость прозрачных ситаллов в системе ZnO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ // *Стекло и керамика.* 2020. № 11. С. 24–27.
6. Lotarev S. V., Lipatiev A. S., Lipateva T. O., et al. Ultrafast-laser vitrification of laser-written crystalline tracks in oxide glasses // *J. Non Cryst. Solids.* 2019. V. 516. P. 1–8.

УДК 542.06

Никитина Д.М., Лукин Е.С., Попова Н.А., Петухова Е.О., Пашков О.Д., Жуков А.В.

Влияние ZrO_2 на дисперсность, морфологию и фазовый состав порошка гидроксиапатита, полученного осаждением из водных растворов

Никитина Дарья Михайловна, магистрант 1 года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, dashanikitina8@gmail.com

Лукин Евгений Степанович – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; lukin.e.s@muctr.ru

Попова Нелля Александровна кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; popova.n.a@muctr.ru

Петухова Екатерина Олеговна, магистрант 1 года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, katerina.petuhova24@gmail.com

Пашков Олег Дмитриевич - магистрант 2 года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; tip.lipwork@gmail.com

Жуков Александр Васильевич кандидат химических наук, доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, zhukov.a.v@muctr.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье представлены результаты исследования влияния диоксида циркония на дисперсность, морфологию и фазовый состав порошка гидроксиапатита, полученного осаждением из водных растворов. Установлено, что добавка диоксид циркония позволяет получать ГА с размером частиц от 15 до 40 нм при этом морфология изменяется от игольчатой до изометричной. Изучено влияние диоксида циркония на фазовый состав порошка гидроксиапатита от температуры термической обработки.

Ключевые слова: гидроксиапатит, морфология, термическая обработка, синтез, структура

EFFECT OF ZrO_2 ON THE DISPERSION, MORPHOLOGY AND PHASE COMPOSITION OF HYDROXYAPATITE POWDER OBTAINED BY PRECIPITATION FROM AQUEOUS SOLUTIONS Nikitina D.M., Lukin E.S., Popova N.A., Petukhova E.O., Pashkov O.D.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article presents the results of a study of the effect of zirconium dioxide on the fineness, morphology and phase composition of hydroxyapatite powder obtained by precipitation from aqueous solutions. It has been established that the addition of zirconium dioxide makes it possible to obtain HA with a particle size of 15 to 40 nm, while the morphology changes from needle-like to isometric. The effect of zirconium dioxide on the phase composition of hydroxyapatite powder as a function of the heat treatment temperature has been studied.

Keywords: hydroxyapatite, morphology, heat treatment, synthesis, structure

Введение

Из синтетических материалов гидроксиапатит признан как один из кальцийфосфатов как остеотропный получивший широкое распространение в ортопедии и стоматологии. Биоматериалы на основе гидроксиапатита благодаря отсутствию местной и общей токсичной реакции привлекательны и способны связываться с костью, постепенно биодеградируя [1-2]. Хотя гидроксиапатит химически подобен неорганической части кости, он не может быть использован в качестве материала для имплантатов, несущих нагрузку, из-за его низких механических характеристик, таких как ударная вязкость и предел пластичности. В качестве одного из подходов для достижения высокопрочного состояния ГА-керамических материалов рассматривается переход от микро- к нано структурированности. Вторым подходом для увеличения прочности и предел пластичности в состав ГА-керамики вводят армирующие добавки [3-5]. Наиболее часто в качестве последних используются оксиды титана и циркония. Упрочняющие добавки значительно улучшают свойства полученного композита, которые, с одной стороны, являются

биологически совместимы, а с другой – имеет повышенные значения механической прочности.

Целью данной работы является изучение влияния диоксида циркония на дисперсность, морфологию и фазовый состав порошка гидроксиапатита, полученного совместным осаждением водных растворов нитрата кальция в качестве источника ионов кальция, гидрофосфата аммония в качестве источника фосфат ионов и оксихлорида циркония в качестве источника ионов циркония, являющейся модифицирующей добавкой.

Экспериментальная часть

Гидроксиапатит, содержащий модифицирующую добавку диоксида циркония получали методом соосаждения из водных растворов 4-х водного нитрата кальция, фосфорнокислого аммония 2-замещенного и 8-ми водного оксихлорида циркония (с учетом п.п.п 15 мас.%, 30 мас.% и 50 мас.% ZrO_2) с поддержанием pH > 11-12 при введении 25%-ного водного раствора аммиака. Осадок подвергали старению в маточном растворе в течение 24 часов, затем фильтровали и протирали через сито с размерами ячейки 63 мкм.

Продукт синтеза при всех концентрациях диоксида циркония представляет собой тонкодисперсный порошок белого цвета, состоящий из частиц размером менее 1 мкм. Результаты СЭМ продуктов синтеза приведены на рис. 1. Порошок, не содержащий добавку диоксида циркония, состоит из рыхлых агрегатов частицы, имеют призматическую форму около 60 нм в ширину и 100 нм в длину. Добавка диоксида циркония приводит к изменению формы частиц гидроксиапатит и их среднего размера. Частицы приобретают форму пирамиды гексагонального сечения с размером при 15 мас.% ZrO₂ – 20±25 нм; при 30 мас.% ZrO₂ – 15±18 нм и при 50 мас.% ZrO₂ – 10±12 нм.(рис.1, б,в,г).

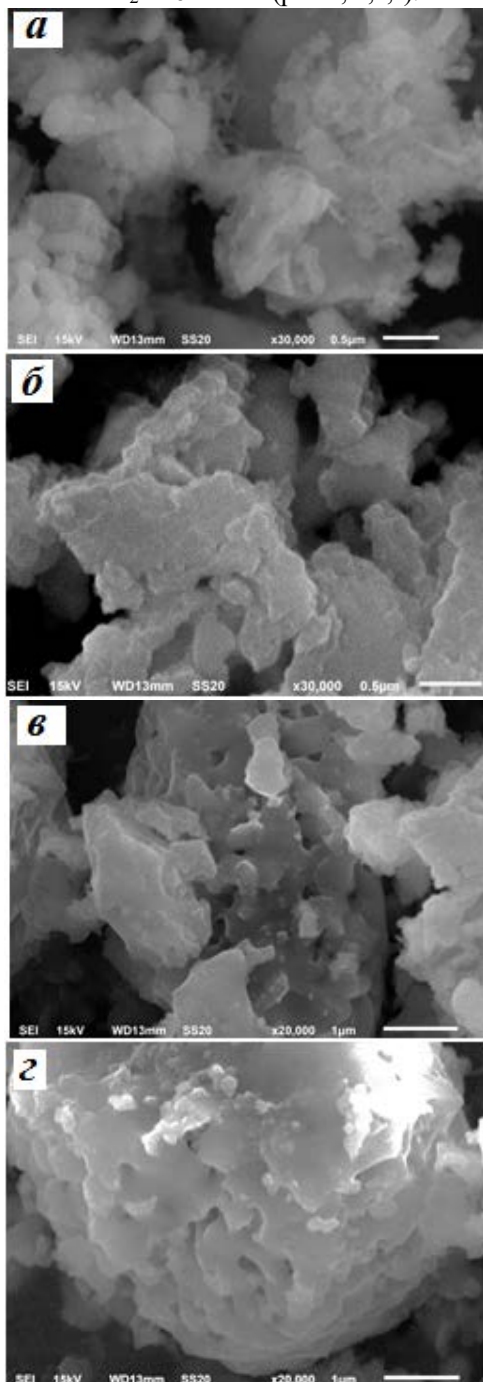


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии порошков ГА, полученных соосаждением из растворов и содержащие диоксид циркония: а – без ZrO₂; б – 15 мас.%; в – 30 мас.%; г – 50 мас.%

Согласно данным РФА, кристаллической фазой продуктов синтеза при различных концентрациях диоксида циркония, является гидроксиапатит Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, диоксид циркония представлен рентген аморфной фазой гидроксида циркония Zr(OH)₄ (рис.2).

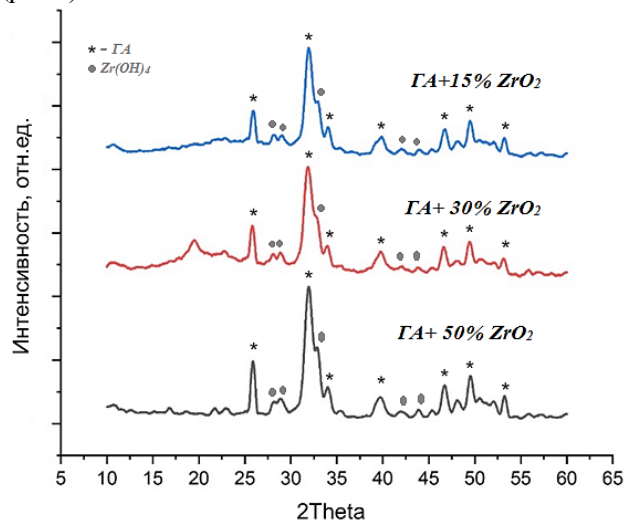


Рис. 2. Рентгенограммы порошков ГА, полученных соосаждением из растворов и содержащие диоксид циркония

Результаты измерения удельной поверхности, оценки среднего размера ОКР приведены в таблице 1. Рассчитанный по площади удельной поверхности средний размер частиц уменьшается от 60 до 10 нм с увеличением концентрация диоксида циркония. Данные по размеру частиц, рассчитанные по удельной поверхности и рентгенофазовому анализу (размер ОКР), в целом согласуются между собой, что указывает на низкую степень агломерированности порошков.

Таблица 1. Результаты измерения удельной поверхности ГА, модифицированного диоксидом циркония

Концентрация ZrO ₂ , мас.%	0	15	30	50
Удельная поверхность, ±0,5, м ² /г	52	85	110	140
Средний размер частиц по удельной поверхности, ±2, нм	60	25	16	12
Средний размер ОКР, ±10%, нм	64	21	15	10

Термообработку порошков проводили при 500 и 900°С, со скоростью нагрева 10°С/мин и выдержкой 1 час. Данные удельной поверхности модифицированных порошков ГА, среднего размера частиц и ОКР представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики порошков ГА+ ZrO₂, прокаленных при различных температурах

Температура прокаливания, °С	500			900		
Концентрация ZrO ₂ , мас. %	15	30	50	15	30	50
Удельная поверхность, ±0,5, м ² /г	46	55	65	7	12	16
Средний размер частиц по удельной поверхности, ±2, нм	40	32	25	300	245	200
Средний размер ОКР, ±10%, нм	17	14	12	59	49	28

Порошки, прокаленные при 900°С, состоят из рыхлых агломератов размером до 1 мкм, поверхность которых сложена мелкими частицами, при чем с ростом концентрации диоксида циркония доля мелких частиц увеличивается. По-видимому, диоксид циркония ограничивает зернограничную диффузии ГА.

РФА прокаленных при различных температурах композитных порошков ГА, содержащих диоксид циркония выявил три кристаллические фазы: гидроксиапатит, t- ZrO₂ и m- ZrO₂. Интенсивность пиков основных отражений возрастает с повышением температуры обработки, что свидетельствует о росте степени кристалличности порошков и укрупнению частиц (рис.3.)

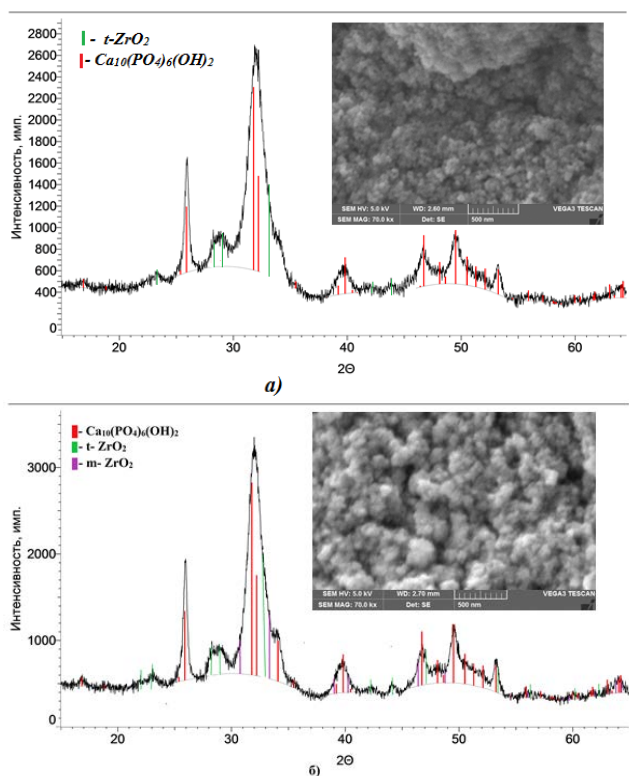


Рис.3 Рентгенограммы порошков ГА+15мас.% ZrO₂ прокаленных при температуре: а)- 500°С; б)- 900°С

Средний размер ОКР увеличивается от 17; 14; 12 нм при содержании ZrO₂ 15мас%; 30мас%; 30мас.% соответственно при температуре термообработки 500°С до 59; 49; 28 нм соответственно при температуре 900°С.

Заключение

Таким образом, соосаждением из водных растворов, с последующей термообработкой были получены композитные порошки ГА, модифицированные диоксидом циркония различной дисперсности и морфологии. При температуре обработки 500°С порошки представляют собой агломераты, частицы характеризуются гексагональной формой и средним размером до 40 нм, обработка при температуре 900°С приводит к укрупнению кристаллов до 100 нм. По фазовому составу они представляют гидроксиапатит и моноклинный и тетрагональный диоксид циркония.

Список литературы

1. Строганова Е.Е. Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине // Стекло и керамика. 2008. № 1. С. 36-38
2. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 204 с.
3. Оковитый В.А., Пантелеенко Ф.И. Процесс получения композиционного порошка на основе гидроксиапатита и диоксида циркония для нанесения плазменных биокерамических покрытий // Наука и техника. 2013. № 1. С. 31-38.
4. Navarro M., Michiardi A., Castano O., Pianeil J.A. Biomaterials in orthopaedics// JR Soc Interface. 2008. Vol.5.P.1137-1158
5. Данильчик С.Н. Структура и свойства апатитов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения (обзор)// Вестник СумДУ. Серия физика, математика, механика. 2021. № 2. С.33-59.

УДК: 661.657.5; 539.87; 539.89; 620.178.152.341.3

Павлов С.С., Юрков А.Л., Андрианов М.А.

Измерение микротвердости композиционного материала на основе кубического нитрида бора с керамическим связующим

Павлов Степан Сергеевич – аспирант 2-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; stepanpahome@gmail.com

Юрков Андрей Львович – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; ФГБОУ ВУ “Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева”, Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Андрианов Михаил Александрович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник; ООО «Микробор», Россия, Москва, 109316, пр-кт Волгоградский, дом 42, корп 5.

В статье рассмотрена зависимость твердости/микротвердости от нагрузки (Indentation Size Effect) для композиционных материалов на основе кубического нитрида бора. Также проведена оценка трещиностойкости материалов по классическим уравнениям оценки трещиностойкости при индентировании. Рассчитана кажущаяся плотность и открытая пористость изделия. Сделаны снимки структуры готового композита на электронном микроскопе. Оценка твердости по Виккерсу и коэффициент интенсивности напряжения проводили при нагрузках 2, 2,5 и 5 кгс и фиксировали на оптическом микроскопе. Ключевые слова: кубический нитрид бора; твердость по Виккерсу; трещиностойкость

MEASUREMENT OF MICROHARDNESS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON CUBIC BORON NITRIDE WITH CERAMIC BINDERS

Pavlov S.S.¹, Yurkov A.L.¹, Andrianov M.A.²

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²“Microbor” LLC, Moscow, Russian Federation

The article considers the dependence of hardness/microhardness on load (Indentation Size Effect) for composite materials based on cubic boron nitride. Also, an assessment of the crack resistance of materials was carried out according to the classical equations for assessing the crack resistance during indentation. The apparent density and open porosity of the product are calculated. Photographs of the structure of the finished composite were taken using an electron microscope. Vickers hardness assessment and stress intensity factor were performed at loads of 2, 2.5, and 5 kgf and recorded with an optical microscope.

Key words: cubic boron nitride; Vickers hardness; crack resistance

Введение

Кубический нитрид бора (далее cBN) является вторым по твердости материалом после алмаза [1]. Он является предпочтительным материалом для широкого спектра технических применений – от высокотемпературной электроники до механической обработки (точения, фрезерования, шлифования) в зависимости от типа применяемого инструмента [2].

За счет того, что атомы cBN связаны между собой высокопрочными ковалентными связями, как в алмазе, температура спекания поликристаллических соединений составляет более 2000 °С и требуется давление при спекании выше 7 ГПа [3]. Сверхтвердый режущий материал, как правило, получают при всестороннем сжатии при высоком давлении и температуре (метод НТНР). Добавляемые к порошкам кубического нитрида бора добавки должны обеспечить высокие физические и механические свойства спеченных горячим прессованием материалов, и в некоторой степени они же определяют область применения и режимы точения пластинами из cBN. Для того, чтобы добиться удовлетворительных эксплуатационных свойств режущих материалов при их промышленном изготовлении, производства всего мира пытаются

снизить затраты энергии при их синтезе, путем добавления более легкоплавких связующих.

При анализе научных статей, посвященных разработкам в области cBN, а также продукции компаний-производителей можно заметить, что для обработки закаленных сталей применяются в основном составы с относительно низким содержанием cBN (ниже 70 об. %) (группа BL по ГОСТ Р ИСО 513—2019 для нитрида бора), а в качестве матричной фазы основной выбор падает на смеси керамических и металлических связующих (Al, TiN, TiC, TiCN). Это, в свою очередь, позволяет достичь баланса между ударопрочностью и износостойкостью.

На предприятии ООО «Микробор» налажен промышленный выпуск режущих материалов и изделий из них на основе cBN со связками на основе Al, TiN, TiC и еще некоторых микродобавок. Ассортимент серийно выпускаемых режущих материалов в настоящее время не удовлетворяет все возрастающие потребности отечественной металлообрабатывающей промышленности. Остро стоит вопрос импортозамещения режущего инструмента, которые поставлялись ранее ведущими мировыми лидерами на Российский рынок. Замещению подлежат изделия таких производителей

как “Sumitomo”, “Element Six”, “Seco Tools”, “Mitsubishi” и другие.

Целью работы было получение режущего материала на основе кубического нитрида бора на керамической связке с дальнейшим измерением твердости (ГПа) и трещиностойкости ($\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) готового композита, путем введения индетора Викакса при нагрузках от 2 до 5 кгс.

Экспериментальная часть

Исходная шихта состояла из порошка кубического нитрида бора (1 – 3 мкм, КНР) – около 65 об. % и дополнительных компонентов (около 35 об. %) – нитрид титана (100 – 200 нм, КНР), карбид титана (40 – 60 нм, КНР) и чешуйчатого алюминия (2,5 – 5 мкм, РФ), вводимых в качестве связующих агентов.

Порошки смешивали в среде петролейного эфира с парафиновым связующим при ультразвуковом воздействии. Сушку полученного шликера, проводили в распылительной сушилке в среде азота, для получения агрегативно – устойчивых сферических частиц (гранул), пригодных для полусухого прессования. Смесь порошков односно прессовали в таблетки диаметром 36 мм при давлении 400 МПа в стальной прессформе с твердосплавной вставкой. Для спекания изделий использовали шестипуансонный кубический гидравлический пресс шарнирного типа для синтеза алмазов 6х42000кН (Тип: CS-X1). При подаче масла под сверхвысоким давлением 80 МПа в каждый из цилиндров создается максимальное рабочее усилие в 42000 кН, которое передается на сдавливаемый куб при помощи шести твердосплавных вставок. В качестве загрузочного контейнера, для спекания заготовок $d=32$ мм, был использован пиррофиллитовый куб. Горячее прессование материалов на основе cBN производилось при рабочем давлении 4,5 ГПа и 1450 °С, с выдержкой не более 5 минут.

Определение керамических свойств спеченного материала было проведено методом гидростатического взвешивания, на образцах размером R0603, вырезанных из центральной и периферийной зоны бланка. Их помещали в керосин и выдерживали в вакууме, после производили измерения массы. Материал имеет кажущуюся плотность $4,18 \text{ г/см}^3$ и открытую пористость 2,26 %.

Синтезированные образцы были отполированы до ровной зеркальной поверхности с помощью аппарата плоского шлифования при использовании алмазных паст с размером алмаза 3 – 5 мкм. Были сделаны снимки микроструктуры экспериментального образца на электронно-ионном микроскопе Helios NanoLab 650, FEI (США) с помощью кольцевого

детектора обратно отраженных электронов (BSE) с контрастом по атомному номеру при ускоряющем напряжении (HV) равном 20 КВт, увеличение 12500 \times . Как видно на рисунке 1, структура материала представляет собой композит, примерно состоящий из 65 об. % темных зерен cBN размером от 700 нм до 2,5 мкм и оставшихся темно-серых и белых областей матрицы.

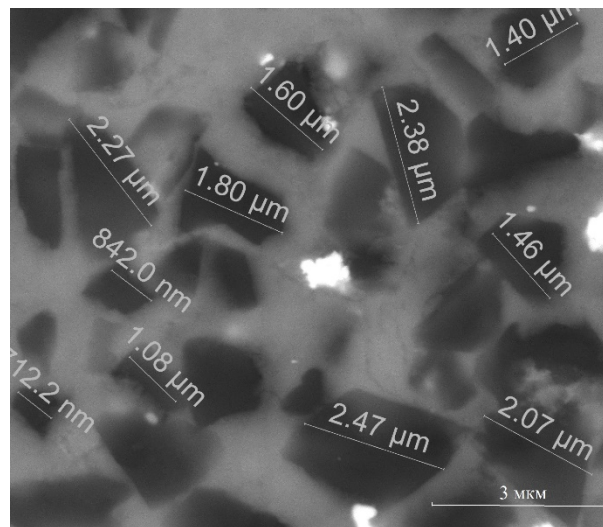


Рис. 1 Микроструктура экспериментального изделия на основе cBN. Увеличение 12500 \times

Для определения микротвердости был подготовлен образец $d = 25$ мм и $h = 3,15$ мм. Зону с отпечатком после индентирования фиксировали при помощи оптического микроскопа “OLYMPUS BX51” при увеличении 50 \times . Измерения твердости по Викаксу (H_v / ГПа) выполнены в соответствии с международным стандартом ASTM E384. Твердость рассчитывали по формуле 1:

$$H_v = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad (1)$$

где, P — приложенная нагрузка (Н);

d — среднее значение длины двух диагоналей для вдавливания по Викаксу (мкм).

Измерения проводили при нагрузках 2, 2,5 и 5 кгс на микротвердомере (Durascan g20) на индеторе Викакса с углом при вершине четырехгранной пирамиды 136° в течении 15 с (рисунок 2). Просматривается так называемый «масштабный эффект при вдавливании» (indentation size effect), когда при малых нагрузках наблюдается существенная зависимость твердости от нагрузки (при повышении нагрузки твердость уменьшается, зависимость постепенно выходит на плато) [4]. В нашем случае твердость уменьшается от 54 ГПа (при нагрузке 2 кгс) и 47 ГПа (при нагрузке 2,5 кгс) до 25 ГПа (при нагрузке 5 кгс).

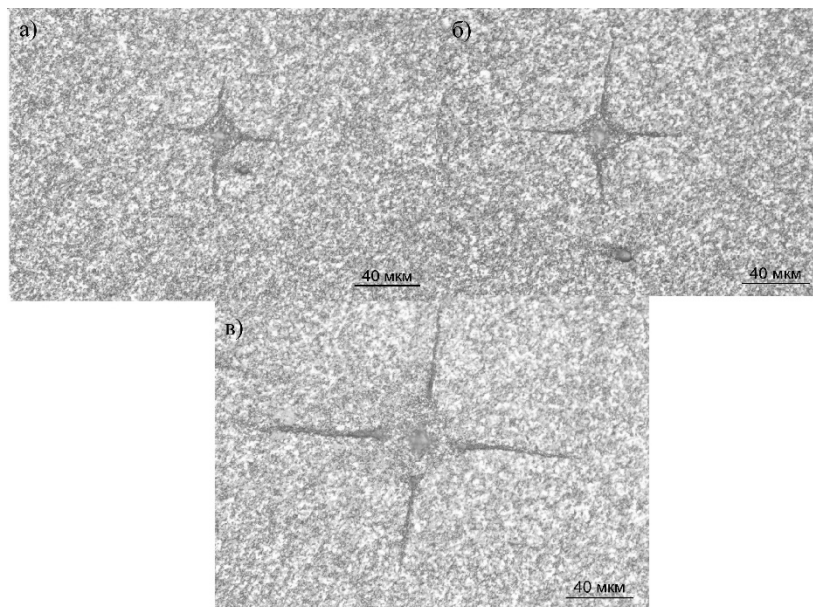


Рис. 2 Снимки микроструктуры материала после индентирования пирамидой Виккерса:
а) 2 кгс; б) 2,5 кгс; в) 5 кгс. Увеличение 50^x

K_{Ic} (МПа·м^{1/2}) рассчитывали по уравнению 2 по полудлине трещины c (мкм), образовавшихся по углам отпечатков [5, 6]:

$$K_{Ic} = 0.016 \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}} \quad (2)$$

где, E — модуль упругости материала на основе сВN (ГПа) [7];

c — средняя полудлина трещин (мкм).

Значение трещиностойкости полученного материала составляет 3,27 – 3,8 МПа*м^{0.5}. В отличие от твердости, трещиностойкости, рассчитанная по уравнению Ниихара [8], в первом приближении не зависит от нагрузки на индентор и может измеряться при любых нагрузках в диапазоне от 2 кгс до 5 кгс.

Заключение

В данной работе, было проанализировано влияния степени нагрузки на твердость композита на основе кубического нитрида бора. Было отмечено, что твердость материала уменьшается с ростом степени нагрузки индентора Виккерса на материал. Наличие трещин, исходящих из углов отпечатка, позволило рассчитать значения трещиностойкости для готового изделия. Исходя из полученных значений твердости и трещиностойкости, можно сделать вывод, что данный материал является перспективным для широкого спектра технологических применений.

Список литературы

1. Solozhenko V.L. Mechanical properties of cubic BC₂N, a new superhard phase / V.L. Solozhenko, S.N.

Dub, N.V Novikov. // Diamond Relat. Mater. V. 10. N. 12. 2001. P. 2228-2231.

2. Monteiro S.N. Cubic boron nitride competing with diamond as a superhard engineering material – an overview / S.N. Monteiro, A.L.D. Skury, M.G. Azevedo, and G.S. Bobrovnichii // J. Mater. Res. Technol. V. 2. 2013. P. 68-74.
3. Yin S. Microstructure and sintering mechanism of sintered cubic boron nitride materials / S. Yin, H.Y. Lai, X.C. Cheng // Chin. Ceram. Soc. 1984. V. 12 (4). P. 450–455.
4. Karsten Durst, Björn Backes, Oliver Franke, Mathias Göken. Indentation size effect in metallic materials: Modeling strength from pop-in to macroscopic hardness using geometrically necessary dislocations // Acta Materialia. V. 54, I. 9, 2006, P. 2547-2555
5. Lawn B.R. Equilibrium penny-like cracks in indentation fracture / B.R. Lawn, E.R. Fuller // Journal of Materials Science. V. 10 (12). 1975. P. 2016–2024.
6. Tanaka K., Elastic/plastic indentation hardness and indentation fracture toughness: the inclusion core model // Journal of Materials Science. V. 22 (4). 1987. P. 1501–1508.
7. Klimczyk P. Cubic boron nitride based composites for cutting applications / P. Figiel, I. Petrusza, A. Olszyna // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. V. 44. 2011. P. 198-204.
8. Niihara K. Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios / K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman // Journal of Materials Science. V. 1. 1982. P. 13-16.

УДК 666.7

Перкин Ю.А., Пимкин Р.А., Конкина К.А.

Интенсификация метода шликерного литья при получении специальных огнеупоров из волластонитовой керамики

Перкин Юрий Алексеевич- студент 1-го курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева perkin.09032000@mail.ru

Пимкин Роман Александрович- студент 1-го курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева

Конкина Ксения Андреевна - студентка 4-го курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева

ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина, г.Обнинск, Россия, Киевское ш.15,

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

В данной статье исследован вариант интенсификации метода формования керамики на основе волластонита.

Формование происходит с применение внешнего давления. Достигнут уровень оптимизации получения изделий за счет сокращения времени формования и отсутствия механической обработки изделий

Ключевые слова: керамика, волластонит, элемент алюмопровода, формование под давлением

INTENSIFICATION OF THE METHOD OF SLICK CASTING IN THE PRODUCTION OF SPECIAL REFRACTORIES FROM WOLLASTONITE CERAMICS

Perkin Y.A., Pimkin R.A., Konkina K.A.

MUCTR them. DI. Mendeleev, Moscow, Russia

JSC ONPP Tekhnologiya im. A. G. Romashina, Obninsk, Russia

In this article, a variant of intensifying the method of molding ceramics based on wollastonite has been studied. Molding occurs with the application of external pressure. A level of optimization of the production of products has been achieved by reducing the molding time and the absence of mechanical processing of products

Key words: ceramics, wollastonite, aluminum wire element, pressure molding

Для эффективного развития производства алюминиевых конструкций необходимо внедрение новых технологий, совершенствование технологической базы литейного оборудования и использование новых материалов, которые обладают более высокими показателями прочности и устойчивостью к высоким температурам и химическим воздействиям.

В настоящее время глобальный рынок алюминия находится в состоянии жесткой конкуренции. Чтобы успешно конкурировать на этом рынке, наша компания должна оптимизировать процессы литья, снизить цены на алюминиевый профиль и обеспечить экологическую безопасность производства.

Одним из ключевых факторов, влияющих на качество и стоимость продукции, являются материалы, используемые для производства. За рубежом на сегодняшний день активно разрабатываются новые огнеупорные материалы, которые обладают более высокими показателями прочности и устойчивостью к высоким температурам и химическим воздействиям, чем традиционные материалы. Эти новые материалы уже широко применяются во всем мире и являются необходимым условием для повышения качества продукции и снижения затрат на производство.

Одним из основных материалов для изготовления новых огнеупоров является волластонит ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Благодаря своим уникальным свойствам, волластонит является одним из наиболее востребованных материалов для изготовления огнеупорных материалов. Он обладает высокой устойчивостью к высоким температурам и химическим воздействиям, что делает

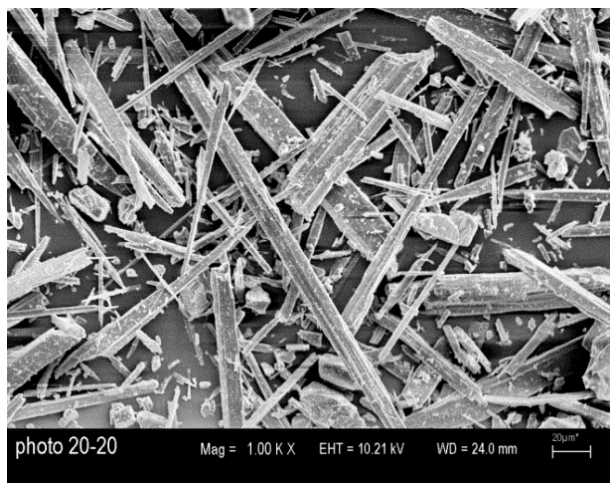
его идеальным материалом для использования в литейном производстве алюминия.

При модернизации процессов литья алюминия объем потребления специальных огнеупоров постоянно растет. Введение новых технологий и материалов для производства огнеупорных материалов является необходимым условием для развития производства алюминиевых конструкций, повышения качества продукции и конкурентоспособности на мировом рынке.

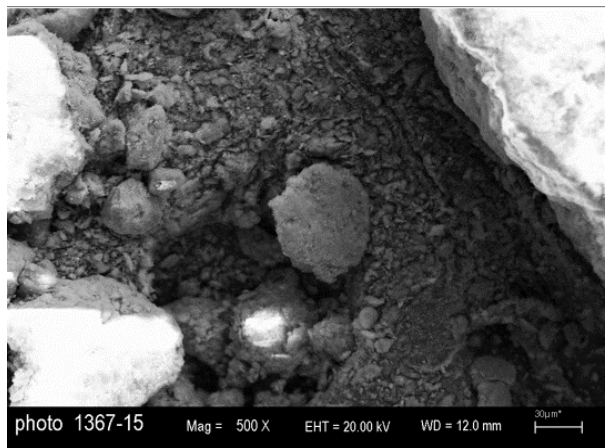
В производстве цветных металлов широко применяется волластонит в качестве керамических комплектующих. Волластонит обладает высокой термостойкостью и инертностью к расплаву алюминия. Он используется для различных целей, включая замену асбеста.

Волластонит существует в двух кристаллических формах (модификациях)– α -псевдоволластонит, устойчивый при температуре выше 1120°C и β -собственно волластонит. Температура полиморфного превращения чистого волластонита в псевдоволластонит $1125 \pm 10^\circ\text{C}$. Превращение сопровождается небольшим объемным эффектом (плотность $2,905\text{ г/см}^3$ и $2,919\text{ г/см}^3$ соответственно) и некоторым изменением коэффициента термического расширения. На термограммах волластонита имеется один эндотермический эффект около 1250°C , соответствующий α -превращению. Скорость инверсии очень мала и сильно зависит от температуры. Изоморфное замещение ионов в кристаллической решетке волластонита повышает температуру инверсии. [8].

Структура волластонита характеризуется повторяющимися, переплетенными тройными четырехгранниками. Цепочки, формируемые кварцевыми четырехгранниками, соединены через кальций, образуя восьмигранники [2]. Благодаря такому строению, волластонит сохраняет структуру при расщеплении (измельчении).



а)



б)

Рисунок 1 – Микроструктура порошка волластонита ВП-25 (а) и «белой» глины (б)

Структура волластонита наглядно иллюстрируется микрофотографиями, полученными на сканирующем электронном микроскопе (рис.1). Основную массу составляют зерна удлиненной формы размером от 10 до 100 мкм.

В производстве изделий из волластонита получили развитие классические методы керамической технологии, основанные на формовании заготовок из порошков природного волластонита с последующим их спеканием и механической обработкой.

Для формования фасонных и крупногабаритных изделий удобным и перспективным является метод водного шликерного литья в гипсовые формы. Способ технологически прост, не требует специального оборудования, предполагает использование недорогих и несложных в изготовлении гипсовых форм.

Благодаря результатам рентгенофазового анализа удалось заключить, что основной кристаллической фазой является волластонит с нарушенным соотношением интенсивностей основных линий, что, вероятно, свидетельствует от наличия заметного

количества гидратированной формы – ксонатлита. Удельная поверхность порошков волластонита, определенная методом ПСХ, находится в пределах 2500 - 4000 см²/г.

Для адаптации шликера к формованию в его состав вводятся пластичные компоненты [3]. Как правило, это алюмосиликаты – каолин и глина огнеупорная, основным минералом которых является каолинит и близкие к нему минералы с общей формулой $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Каолинит при нагреве в интервале температур 500–600°C переходит в метакаолинит с потерей до 15 % мас химически связанной воды.

Дисперсные частицы каолинита удерживают на поверхности сольватную оболочку, состоящую из множества слоев воды. Сила, с которой внешние слои воды удерживаются дисперсными частицами, уменьшается по мере удаления от поверхности. Снижение вязкости шликера в процессе перемешивания происходит вследствие перехода «рыхлосвязанной» воды в свободную. С увеличением продолжительности перемешивания вязкость шликера и скорость набора массы уменьшаются, а плотность отливки увеличивается. Этот процесс в технологии шликерного литья называют стабилизацией. Скорость набора массы из стабилизированного волластонитового шликера в 1,5-2 раза меньше, чем из исходной суспензии, полученная керамика имеет плотность ~1,7 г/см³, в то время, как плотность керамики из нестабилизированной суспензии не превышает 1,5 г/см³.

После формования в гипсовых формах, изделия проходят длительный процесс сушки на воздухе, затем в печи при 100-120°C. Обжиг производят в электропечи, при температуре 800–900°C. Активность к спеканию тонкодисперсной фракции волластонита дает возможность получать керамику при сравнительно низких температурах обжига, а также высокая дисперсность глины и наличие в каолинитах щелочных соединений – плавней, обуславливают спекание при низких температурах.

Усадка не превышает 1%. По мере увеличения температуры обжига повышается прочность керамики, что и является показателем спекания. Такой характер спекания в присутствии плавней закономерен для пористых структур, сформированных частицами игольчатой формы, где прилипание происходит лишь в местах контактов [10].

Температурно-временные параметры обжига изделий оптимизированы на основании результатов дифференциально-термического и термогравиметрического анализа. Измерения, проведенные на дериватографе ОД-102, выявляют два ярко выраженных эндотермических эффекта. Первый процесс в области 500–600°C; второй, менее интенсивный, в пределах 800°C. (рис.2).

Первый эндотермический процесс, связан с переходом каолинита в метакаолинит с удалением воды и потерей массы 3–4 %. Последующие потери массы вплоть до 800°C, в основном, обусловлены превращением ксонотлита в волластонит.

Установлена оптимальная скорость нагрева изделий при обжиге (100 – 200 °С/час), с выдержками при

температурах, где наблюдаются эндотермические эффекты и максимальные потери массы.

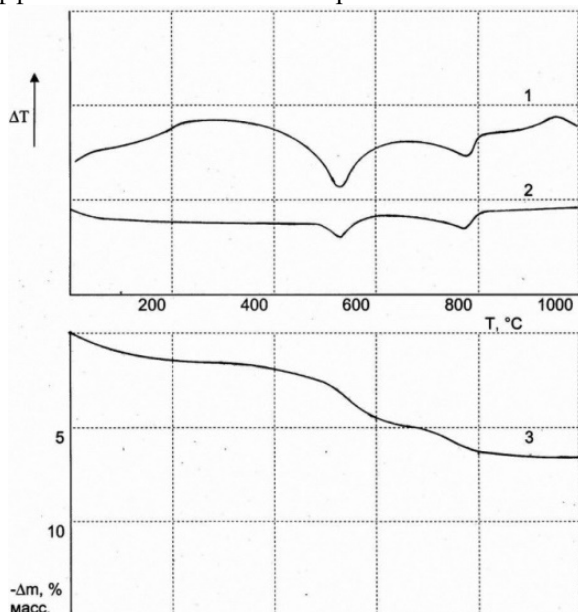


Рис.2 – Термогравиметрический анализ шликера состава волластонит, каолин, глина

Плотность полученной керамики составляет 1,40–1,70 г/см³, пористость 35–40 %, прочность при статическом изгибе. от 10 до 30 МПа,

Из выше изложенного следует, что длительность технологического процесса получения изделий из волластонита методом водного литья составляет не менее двух недель. В данной технологии самым длительным этапом является процесс формования, он занимает от трех до десяти дней в зависимости от конфигурации изделия.

Беря в расчет недостатки вышеописанного способа получения керамики на основе волластонита, перспективным направлением в этой области является разработка новых технологий, которые сохранят или улучшат свойства изделий, но обладают более высокой производительностью, простой системой использования. В перспективе, новый метод также снизит затраты на производство и обработку керамических изделий. Кроме того, новые способы получения могут быть более эффективными в использовании ресурсов, что дополнительно улучшит позиции производителей волластонитовых огнеупоров на рынке. Поэтому поиск и разработка новых технологий получения волластонитовой керамики является актуально задачей в данной области.

Известно несколько способов интенсификации процесса литья из водных суспензий. Основными факторами повышения производительности литья являются: нагрев шликера до 40-50°C, заполнение формы под вакуумом, приложение избыточного давления к шликеру, создание разряжения с внешней стороны формы.

Для экспериментного формования была изготовлена полимерная форма и загерметезированна в местах стыков составом на основе эпоксидной смолы, форму укрепили металлическим каркасом(рис.3).

Полимерные формы на много долговечнее гипсовых, не требуют сложного ухода, межциклового сушки и меньше подвержены дефектообразованию.

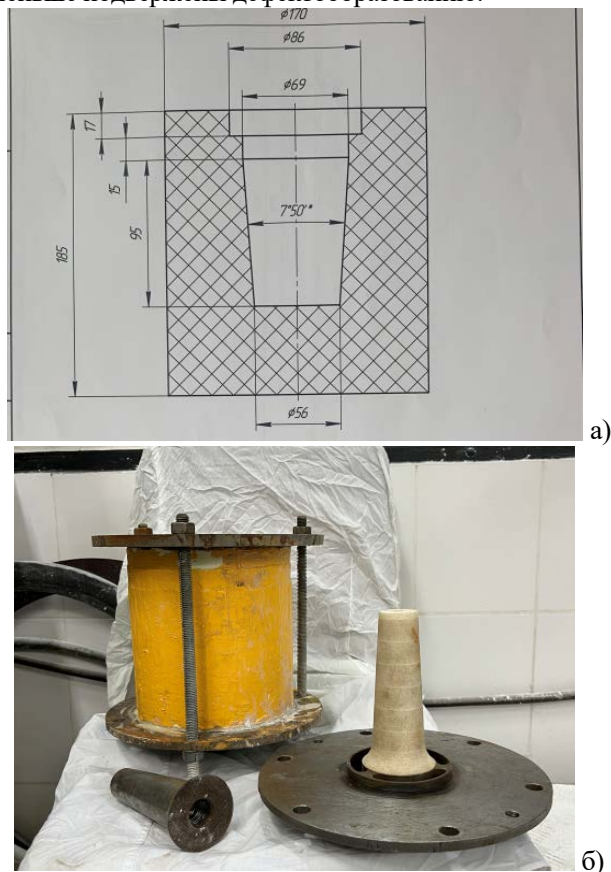


Рис.3 – матрица (а); формовой комплект (б)

Для эксперимента использовали шликер на основе порошка концентрат природного волластонита марки ВП-25. Зерновой состав порошка, определенный методом седиментационного анализа, соответствует доле частиц размером менее 50мкм около 55%, более 50мкм около 45% мас. Минералогические показатели порошка ВП-25 свидетельствуют о чистоте концентрата β - CaO•SiO₂ в 84% мас., а также о нахождении примесей таких как гранатов и кальцитов в кол-ве 5% и 7% соответственно.

В качестве пластификатора в шликер добавлены по 11 % мас. каолина и глины, разжижающий электролит – кальцинированная сода и жидкое стекло. Вода вводилась из расчета обеспечения влажности суспензии 29-32% мас. Тонина таких шликеров составляла 15-22%, а плотность находилась в диапазоне 1,5-2,0 г/см³ [4].

В результате проведенных исследований было обнаружено, что изменение давления влияет на скорость формования изделий. Однако, несмотря на это, свойства полученной продукции не существенно меняются. Это позволяет заключить, что изменение давления не является критическим фактором при формовании изделий из волластонита.

Результаты эксперимента свидетельствуют, что свойства полученных изделий сравнимы со свойствами классического литья (табл. 1).

Таблица 1. Свойства экспериментальных образцов

Параметр	Классическое литье	Литье под давлением
Длительность формования t, ч	150-180	5-6
Кажущаяся плотность ρ , г/см ³	1,592	1,723
Пористость П, %	38,65	33,67
Предел прочности изг. $\sigma_{изг}$, МПа	12	11
Предел прочности сж. $\sigma_{сжат}$, МПа	19	17,5
Термостойкость (800-27 С°), кол-во циклов, потери мас. 2%	13	13

Образцы изделий (рис. 4), полученные предложенным методом, отличаются и отсутствием видимых дефектов и более равномерной структурой (табл. 2).

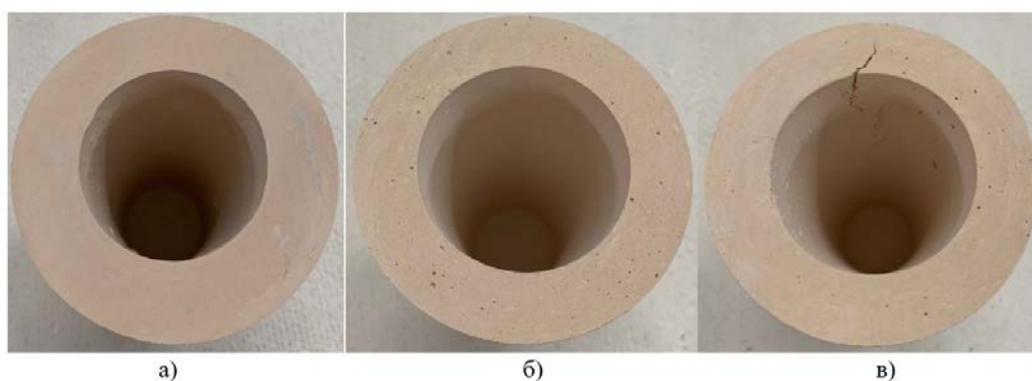


Рис. 4- поверхности изделий по давлением(а), классическое литье(б,в)

Разработка новых технологий, которые будут учитывать недостатки существующих методов, позволит получить конечные изделия с необходимыми свойствами, при этом имеющих более высокую производительность и более простую систему использования. Это позволит удовлетворить запросы потребителей, повысить конкурентоспособность продукции на рынке и уменьшить финансовые затраты на производство. Поэтому, дальнейшее развитие в этой области является важным и перспективным направлением.

Список литературы

1. Никонова Н.С. и др. Использование волластонита для конструкционно-теплоизоляционных материалов, применяемых в цветной металлургии/Никонова Н.С., Тихомирова И.Н., Захаров А.И., Беляков А.В.// - Новые огнеупоры, 2004, № 5, с.70-74.
2. Первухин, Л.Б. Жароупорная керамика и покрытия для защиты литейного оборудования от воздействия расплава алюминия / Л.Б. Первухин, Д.А. Сафранов, В.В. Цицилин // Новые огнеупоры, 2004, № 4, с.67-68.
3. Антипина С.А., Верещагин В.И. Термостойкий материал для литья алюминия.-Известия Томского политехнического университета, 2009, т.314, № 3, с.8-11.
4. Суздальцев Е.И., Викулин В.В., Русин М.Ю., Русанова Л.Н., Цветкова М.М., Куликова Г.И., Савченко П.М.,

Таблица 2. Плотности отдельных частей образцов

Части образца	Литье под давлением ρ , г/см ³	Классическое литье ρ , г/см ³
1	1,71	1,59
2	1,71	1,61
3	1,72	1,60
4	1,71	1,62
5	1,72	1,58

Одним из основных плюсов предлагаемого метода-это возможность исключить из технологического процесса этап механической обработки изделий после обжига, так как полимерная форма изначально создается под размеры конкретного изделия. Что существенно поможет оптимизации технологии получения формообразующих, накопительных, футеровочных и транспортных элементов алюмопроводов из волластонитовой керамики

Шушкова О.П. и др. Способ получения керамических изделий на основе волластонита. Патент № 2298537 РФ. 10.05.2007.

5. Русанова, Л.Н. Керамика из природного волластонита для литейных установок алюминиевой промышленности / Л. Н. Русанова, М. Ю. Русин, Л. И. Горчакова и др./ Огнеупоры и техническая керамика, 2008, № 5, с.39-44.
6. Харитонов Д.В., Горчаков Л.И., Лемешев Д.О. и др. Керамика из волластонита для литейных установок металлургической промышленности. - Цветные металлы. 2021, № 946. с. 7-12.
7. Rieger K. C. Wollastonite // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1991. Vol. 70. № 5. P. 888.
8. Калугин В. Г., Костырев Ю. П., Куксин И. Г. Конструкционно-теплоизоляционные материалы на основе волластонита для алюминиевой промышленности // Новые огнеупоры. 2004. № 9. С. 8–9.
9. Shreekant R. L., Aruna M., Harsha V. Utilization of mine waste in the construction industry – a critical review // International Journal of Earth Sciences and Engineering. 2016. Vol. 29. P. 182–195.
10. Харитонов Д.В., Лемешев Д.О., Анашкина А.А., Куликова Г.И., Горчакова Л.И., Кораблева Е.А. Учебное пособие «Специальные керамические огнеупоры. Огнеупоры на основе волластонита и корундомуллита»

УДК 666.6

Пимкин Р.А., Перкин Ю.А.

Исследование процессов формирования слоистых структур с газоплотным твердым электролитом на основе ZrO_2 для твердооксидных топливных элементов

Пимкин Роман Александрович-студент 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных минералов, pimkin-roma@mail.ru

Перкин Юрий Алексеевич-студент 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных минералов

РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия

АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина», г. Обнинск, Россия

В настоящей работе рассмотрены процессы формирования слоистых структур с газоплотным твердым электролитом на основе ZrO_2 для твердооксидных топливных элементов. Проведены исследования микроструктуры полученных элементов.

Ключевые слова: диоксид циркония, твердый электролит, твердооксидный топливный элемент

INVESTIGATION OF FORMATION PROCESSES OF LAYERED STRUCTURES WITH A GAS-DENSE SOLID ELECTROLYTE BASED ON ZrO_2 FOR SOLID-OXIDE FUEL CELLS.

Pimkin R.A., Perkin Y.A.

MUCTR them. DI. Mendeleev, Moscow, Russia

JSC ONPP Tekhnologiya im. A. G. Romashina, Obninsk, Russia

In this paper, we consider the processes of formation of the structure of layers with a gas-tight solid electrolyte based on ZrO_2 for solid oxide fuel cells. Studies of the microstructure of obtaining elements have been carried out.

Keywords: zirconium dioxide, solid electrolyte, solid-oxide fuel cell

В настоящее время топливные элементы имеют большое значение и широко применяются в промышленности, технике и быту человека. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными электрохимическими генераторами, которые позволяют напрямую получать электрическую и тепловую энергию из химической энергии топлива.

Использование ТОТЭ в промышленности, технике и быту позволяет значительно повысить экономии электроэнергии и топлива благодаря их высокому коэффициенту полезного действия (КПД) при преобразовании химической энергии топлива в электричество. КПД ТОТЭ достигает 55-60% по электрической энергии и до 90% при использовании тепловой энергии. Кроме того, ТОТЭ являются экологически безопасными источниками питания, работают бесшумно во всех режимах.

Стоит учитывать, что керамические твердые электролиты, используемые в ТОТЭ, должны сохранять стабильность химических, фазовых, структурных и размерных свойств как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах. Также они должны обладать достаточным уровнем ионной проводимости и газоплотностью, чтобы предотвратить смешивание газов в анодном и катодном пространствах [1].

Высокую электропроводность в твердых электролитах на основе диоксида циркония достигают за счет добавления оксидов металлов Ca, Sc, Y, Mg. Эти добавки компенсируют избыточный заряд вакансиями в кислородной подрешетке, что увеличивает ионную проводимость. Они также стабилизируют кубическую флюоритовую структуру, что способствует улучшению электрических свойств.

Кроме того, при концентрации в 8-10 мол % Y_2O_3 достигается максимальная ионная проводимость в системе ZrO_2 - Y_2O_3 .

Для достижения максимальной электропроводности в твердых электролитах на основе диоксида циркония, добавки оксидов металлов Ca, Sc, Y, Mg играют важную роль. Они компенсируют избыточный заряд вакансиями в кислородной подрешетке и стабилизируют кубическую флюоритовую структуру. Это повышает ионную проводимость и улучшает электрические свойства материала. Одним из наиболее эффективных способов достижения максимальной ионной проводимости является добавление оксидов металлов при концентрации 8-10 мол % Y_2O_3 в системе ZrO_2 - Y_2O_3 [2].

ТОТЭ функционирует благодаря работе твердого электролита, катода и анода (рис.1).

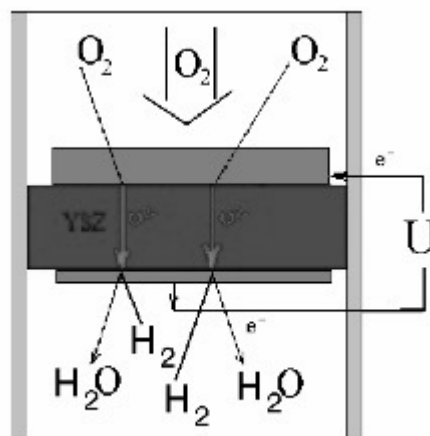


Рис.1. Схема работы ТОТЭ.

Эти компоненты преобразуют химическую энергию топлива в электрическую энергию. Анод и катод являются ключевыми элементами, которые играют важную роль в процессе преобразования химической энергии топлива в электрическую энергию. Анод окисляет топливо, например, водород, и выделяет электроны. Катод, в свою очередь, принимает электроны и редуцирует кислород. Электроны, выделенные на аноде, перемещаются через внешнюю цепь и поступают на катод, где они реагируют с кислородом и происходит образование оксида [3].

АО "ОНПП "Технология" имени А.Г. Ромашина разработала технологию получения пленочных слоистых структур для электрохимических элементов, которая позволяет изготавливать коммерчески ориентированные планарные ячейки с наименьшей потерей энергии (рис. 2). Для этого используется метод пленочного шликерного литья на движущуюся подложку и нанесение электродных покрытий на пленки методом трафаретной печати.

Эта технология способствует производству электрохимических планарных ячеек с наименьшей потерей энергии, так как она позволяет спекать все функциональные слои в одном термоцикле.

Твердые электролиты для ТОТЭ должны обладать стабильностью физико-химических свойств при температуре 850-1000 °С в течение длительного времени эксплуатации ТОТЭ. Эта стабильность обеспечивается микроструктурой керамики из нанокристаллических порошков, которые изготавливаются на АО "ОНПП "Технология" имени А.Г. Ромашина [4].

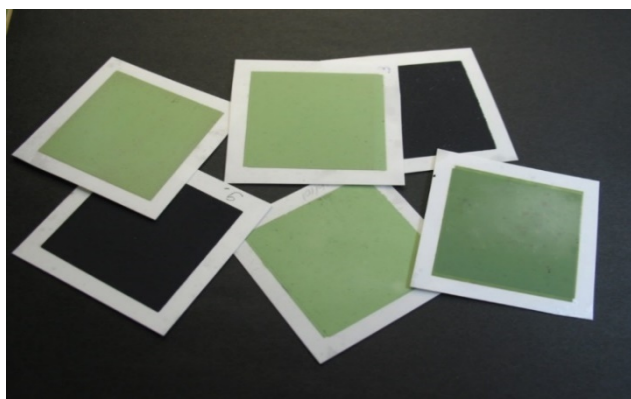


Рис. 2. Твердооксидный топливный элемент на основе диоксида циркония.

При исследовании электрохимического элемента важно выделять основные технические требования, которые позволяют получить оптимальный результат. В данном случае, для ионного проводника были определены следующие параметры: ионная проводимость более 10⁻³ (ом×см)⁻¹, не газопроницаемость и пористая структура электродных материалов.

В ходе эксперимента была получена сырая керамическая пленка из кубического диоксида циркония состава ZrO₂+8мол%Y₂O₃ толщиной 150-

220мкм. Далее произведена вырубка заготовок элементов заданной формы и размеров. На сырую пленку было нанесено покрытие-анода из пасты на основе оксида никеля. После спекания заготовок элементов из сырой пленки с анодным покрытием наносилось покрытие из пасты на основе LSM. Следующим этапом было спекание катодного покрытия при температуре 1250°С.

Далее был произведен анализ микроструктуры спеченного твердого электролита с анодным покрытием (рис.3.).

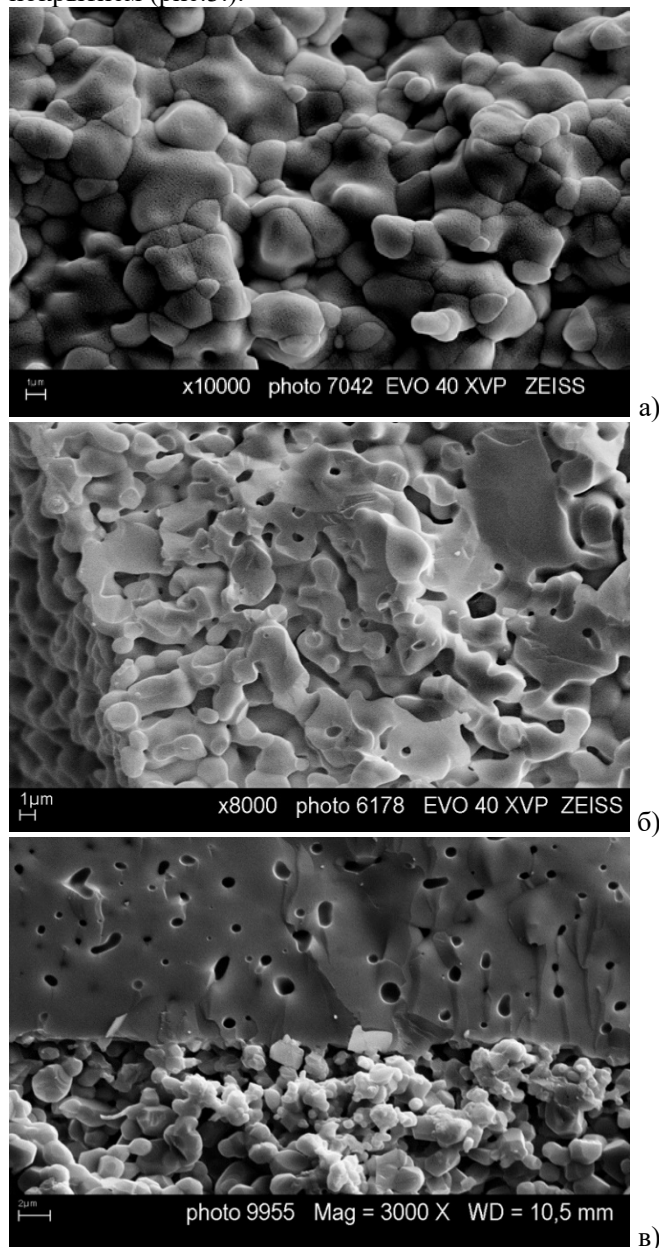


Рис. 3. Микроструктура: а)- системы твердого электролита на основе диоксида циркония ZrO₂-8мол%; б- анода - 60% NiO+40% ZrO₂; в- слой твердого электролита на основе диоксида циркония ZrO₂-8мол% Y₂O₃ и анода - 60% NiO+40% ZrO₂.

Ниже представлена микроструктура слоя LSM (рис. 4). Также целью установления элементного состава был проведен рентгенофлуоресцентный анализ слоя LSM (рис. 5).

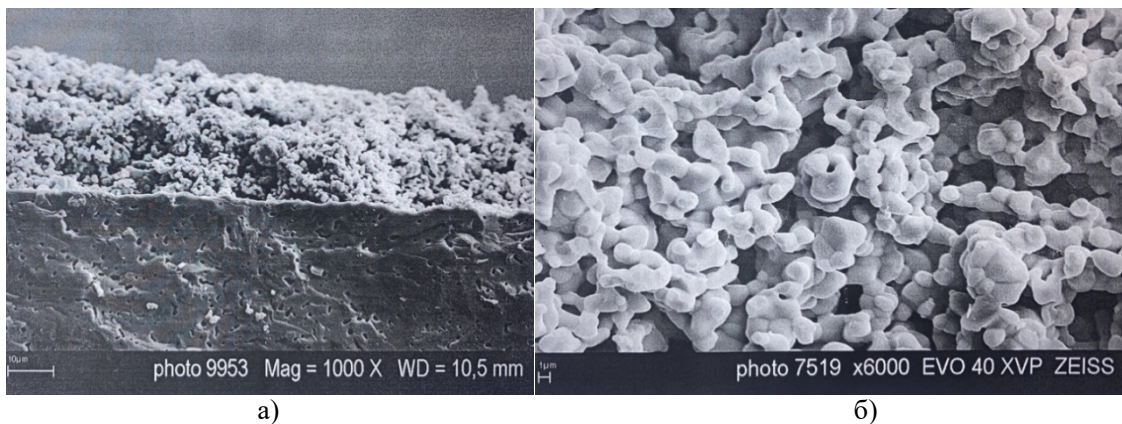


Рис. 4. Микроструктура: а)- слоёв твердого электролита и LSM; б)- слоя LSM.

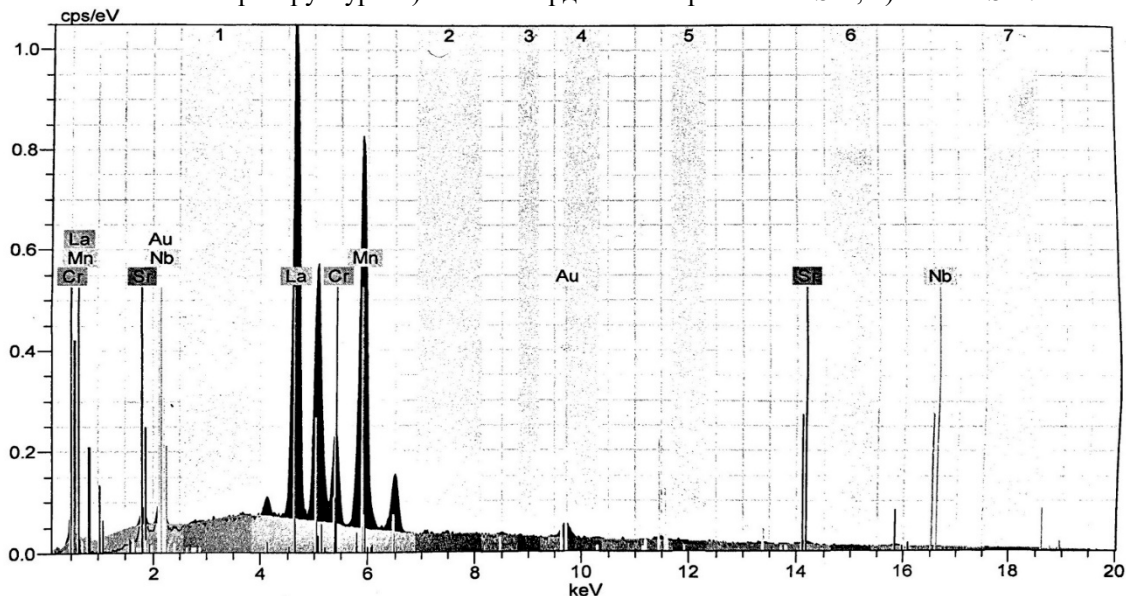


Рис. 5 Рентгеновский энергетический спектр покрытия LSM.

Из проведенного исследования технологических параметров получения электрохимического элемента можно сделать вывод, что процесс изготовления является достаточно сложным и требует точного соблюдения определенных этапов.

В ходе исследования были определены оптимальные параметры для каждого этапа производства, чтобы достичь необходимых характеристик готового элемента.

Первый этап производства - получение керамической пленки твердого электролита толщиной 150-250 мкм. Этот этап включает в себя ряд сложных процессов, включая формование пленки, ее очистку и сушку. На следующем этапе производится нанесение анодного покрытия NiO+ZrO₂ толщиной 40 мкм, после чего слои подвергаются совместному спеканию при температуре 1500 °С в течение 1 часа. Затем наносится анодное покрытие LSM толщиной 40 мкм, и слои снова подвергаются совместному спеканию, но уже при температуре 1100 °С в течение 1 часа.

Исследования, проведенные на полученных элементах, показали, что были достигнуты все необходимые характеристики, включая газоплотность твердого электролита, достаточную пористость катода и анода, а также отсутствие взаимного проникновения слоев друг в друга. Дополнительные испытания показали, что твердый электролит обладает

удовлетворительными электрическими свойствами, проявляя проводимость на уровне 0,08 См/см при температуре 900 °С.

Таким образом, определение оптимальных параметров производства электрохимического элемента позволило получить готовый продукт с необходимыми характеристиками и удовлетворительными электрическими свойствами, что открывает новые перспективы для его применения в различных областях промышленности и науки.

Список литературы

1. Zhu, H. Thermodynamics of SOFC efficiency and fuel utilization as functions of fuel mixtures and operating conditions / H.Zhu, R.J. Kee // Journal of Power Sources. – 2006. – V.161. – P.957-964.
2. Кораблева Е.А., Майзик М.А., Саванина Н.Н. Формирование пленочных структур
3. Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Плинер С.Ю. и др. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. – М.: Металлургия, 1985.- 136 с.
4. Е. А. Кораблева, М.А. Майзик, Н Н. Саванина Исследование свойств высокоплотной наноструктурной керамики на основе ZrO₂ – Y₂O₃// Сборник материалов Международной научно-технической конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» - 2016. Обнинск

УДК 666.3.046.4

Плюхин К.П., Пашков О.Д., Овечкина В.А., Белякова Н.Э., Юрков А.Л.

Реакционное спекание бескислородных материалов на основе Si-SiC; SiC-SiC, Si₃N₄ (обзор)

Плюхин Кирилл Павлович - студент 4-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров;
 Пашков Олег Дмитриевич – магистрант 2-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров;
 Овечкина Виктория Александровна - студентка 1-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров, vikaovechkina55@gmail.com

Белякова Ника Эдуардовна - студентка 1-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров,
 Юрков Андрей Львович - доктор технических наук, профессор кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров, and-yur@mail.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

В обзорной статье рассмотрены основные технологические принципы реакционного спекания бескислородных материалов на основе SiC. Особое внимание уделено условиям образования Si₃N₄ и SiC, а именно процессу обжига, созданию азотирующей среды.

Ключевые слова: карбид кремния, плотные материалы, реакционное спекание, азотирующий обжиг.

REACTION SINTERING OF OXYGEN-FREE MATERIALS BASED ON Si-SiC; SiC-SiC, Si₃N₄ (REVIEW)

Plyukhin K.P.¹, Pashkov O.D.¹, Ovechkina V.A.¹, Belyakova N.E.¹, Yurkov A.L.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The review article discusses the basic technological principles of reaction sintering of oxygen-free materials based on SiC. Special attention is paid to the conditions of Si₃N₄ and SiC formation, namely the firing process, the creation of a nitriding medium.

Keywords: silicon carbide, dense materials, reaction sintering, nitriding firing.

Введение

Спекание материалов на основе карбида кремния до плотного состояния – сложно реализуемый процесс, поскольку коэффициент самодиффузии карбида кремния мал, а энергетические барьеры перемещения точечных и линейных дефектов высоки. По этой причине для получения плотных материалов на основе SiC необходимо применение высоких температур, а именно свыше 1800 - 2000°C. Существуют различные способы получения материалов на основе карбида кремния, одним из таких является реакционное спекание, позволяющее получать изделия высокой плотности при сниженных температурах. Применение реакционного спекания позволяет снизить температуру обжига до 1400 - 1700°C [1]. Данный способ был разработан и запатентован в 1970 году, при этом процессы фазообразования остаются недостаточно изученными, и однозначной точки зрения на данный процесс не имеется.

Особенности получения плотных материалов SiC реакционным спеканием

Метод реакционного спекания основан на образовании Si₃N₄ или SiC в процессе обжига в предварительно отформованном пористом изделии. Для протекания реакционного спекания необходимо создание азотирующей среды в печном пространстве во время обжига, для азотирования применяют N₂ или NH₃, сам способ создания атмосферы может быть как проточный, так и стационарный.

В процессе обжига, по мере протекания реакций происходит увеличение объема материала, за счет чего происходит заполнение порового пространства. Данный метод достаточно прост для масштабирования, так как для него необходимо только создание специальной среды в печи либо пропитка жидким реагентом сырья. Процесс получения подобных изделий можно разделить на этапы: формования, пропитки, обжига (рис. 1) [2]. Ключевым

преимуществом данного метода является получение изделий, контролируемых размеров и форм, так как в процессе обжига усадка незначительна. Данная особенность также повышает целесообразность метода, так как становится возможным придать образцу точные размеры еще до обжига. Механическая обработка проводится для отформованного изделия, не обладающего той высокой прочностью, что присуща обожженному материалу.

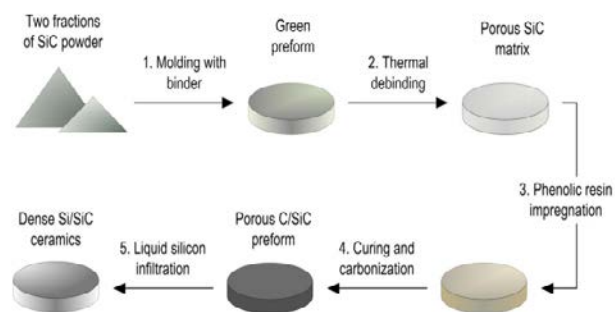


Рис.1 Схема получения материалов на основе карбида кремния[3]

Во время высокотемпературного силицирования протекает химическая реакция взаимодействия свободного углерода, находящегося в заготовке, с расплавленным кремнием. Тот вторичный карбид кремния, который образуется в ходе реакции, растет внутри порового пространства и связывает отдельные частицы SiC внутри материала.

Силицирование проводят расплавом кремния (процесс SiSiC), парами кремния (капельно-дождевальная процесс), или за счет паров монооксида кремния, образующихся в ходе реакции оксида кремния и углерода (SiC-SiC процесс). Как правило, в шихту заготовок добавляют углерод (как правило, в виде кокса или сажи), фенолформальдегидную смолу или каменноугольный пек.

В процессе азотирующего обжига протекает реакция взаимодействия свободного Si с N_2 , зерна SiC связываются с образованным Si_3N_4 . Реакция взаимодействия Si и N_2 описывается как $3Si + N_2 = Si_3N_4$ и сопровождается большим экзотермическим эффектом, что особенно важно, так как температура плавления кремния $1410^\circ C$ [1,3]. Особенность данной реакции заключается в том, что превращение также сопровождается объемным эффектом, так 1 моль Si_3N_4 занимает в 1,2 раза больше, чем 3 моль кремния. В то же время масса одного моль нитрида в 1,67 раз больше, чем масса кремния в заготовке, этим всегда обусловлен так называемый привес образцов. Одновременно с прибавлением массы происходит небольшое испарение кремния, поэтому 100% привеса никогда не достигается, оптимальный выход находится в интервале 7- - 80%. Итогом азотирующего обжига является образование многофазного материала, который состоит из двух модификаций нитрида кремния α и β . Для обеспечения качественного реакционного спекания особенно важен контроль технологически параметров, к которым относят соотношение компонентов, размер зерен, плотность прессования.

За счет правильного фракционного состава возможно значительное повышение уплотнения материалов. Авторы исследования [2] провели исследование влияния технологических параметров на качество уплотнения реакционно – связанных материалов SiC. В работе показано влияние правильного распределения фракций на качество получаемых образцов. В исследовании были использованы порошки карбида кремния марок M50 и M5 Волжского абразивного завода. Как показано в работе, плотность образцов при двумерной упаковке росла до соотношения крупных и мелких частиц как 70:30 для всех соотношений диаметров. Наилучшие результаты достигаются при использовании крупных частиц, чей размер в 16 раз превышает диаметр мелких (рис. 2).

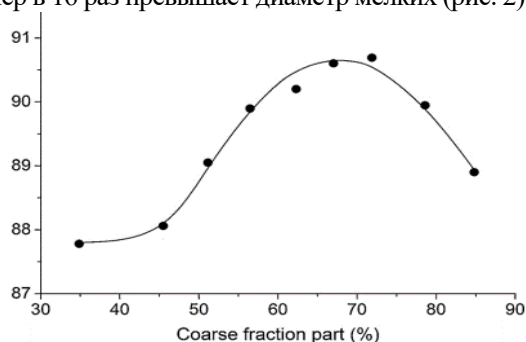


Рис. 2 Зависимость плотности упаковки от процентного содержания крупной фракции [2]

Для более точного описания процессов уплотнения авторы выполнили моделирование упаковки частиц бимодальной смеси в случае процентного содержания крупной фракции 62% и 78% (рис.3). Можно заметить, что в случае 62% наблюдают большое количество свободного пространства, занятого мелкой фракцией, повышение количества крупной фракции до 78% обеспечивает меньшее количество свободного пространства. Данная модель применима в допущении использования идеальных сферических частиц, реальные фракции порошков всегда имеют сложную неидеальную

форму, чем всегда обусловлено некоторое отличие в расчетных и экспериментальных данных.

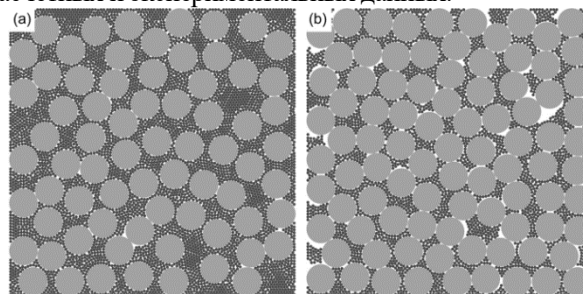


Рис. 3 Модель упаковки частиц для бимодальной смеси 10:1 (a) процентное содержание крупной фракции 62%, (b) процентное содержание крупной фракции 78% [2]

Для исследования протекания реакционного спекания была выполнена сканирующая электронная микроскопия поверхности полированных образцов (рис. 4). Из результатов СЭМ видно, что распределение крупных и мелких зерен в материале равномерное, темные пятна остаточные небольшие поры. Часть таких мелких ямок на самом деле дефекты поверхности, образовавшиеся в процессе полировки.

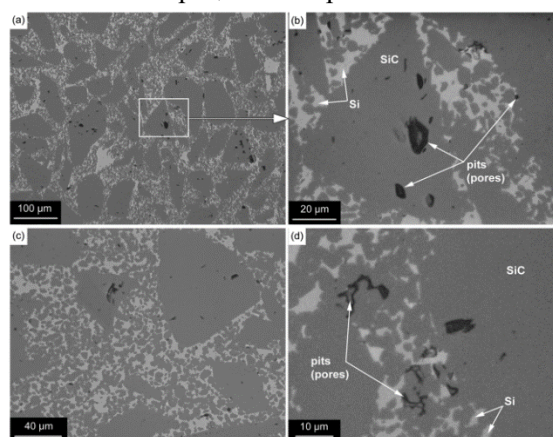


Рис. 4 Микрофотография поверхности полученных образцов [2]

Заключение

Применение реакционного спекания для получения плотных материалов на основе SiC является легко масштабируемым, позволяет получать образцы двумерной упаковки плотностью до 90%. Использование трехфракционных порошков позволит дополнительно повысить плотность упаковки и качество получаемых материалов. Данный метод также обладает высоким потенциалом применения ввиду низкой усадки и почти полного отсутствия изменения размеров в процессе обжига.

Список литературы

1. A. Yurkov Refractories for Aluminum. - Second edition - Gewerbestrasse: Springer, 2017. - 276 P.
2. P.S. Grinchuk, M.V. Kiyashko, H.M. Abuhimd, M.S. Alshahrani, M.O. Stepkina, V.V. Toropov, A.A. Khort, D.V. Solovei, A.V. Akulich, M.D. Shashkov, M.Yu Liakh Effect of technological parameters on densification of reaction bonded Si/ SiC ceramics // Journal of the European Ceramic Society. - 2018. - №38. - С. 4815 - 4823.
3. Hidehiko TANAKA Silicon carbide powder and sintered materials // Journal of the Ceramic Society of Japan. - 2011. - №42. - С. 218 - 233.3

УДК 666.3.032.4

Рожкова Е.М., Захаров А.И.

Формование тонкостенной керамики с использованием бумажных матриц

Рожкова Екатерина Михайловна – студент 4 курса обучения кафедры общей технологии силикатов
 Захаров Александр Иванович – заведующий кафедры общей технологии силикатов, д.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
 Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, д. 9. alezakharov@bk.ru

В статье рассмотрен способ формования тонкостенных керамических изделий с помощью бумажных матриц. Проведен выбор бумаги для матриц, изучены параметры формования, получены керамические изделия толщиной менее 1 мм.

Ключевые слова: керамика; формование; шликерное литьё; бумага.

MOLDING THIN-WALL CERAMICS USING PAPER MATRICES

Rozhkova E.M., Zakharov A.I.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Mendeleev University of Chemical Technology of Russia». Russia, Moscow, 125047, Miusskaya square, 9

The article considers a method for molding thin-walled ceramic products using paper matrices. The selection of paper for matrices was carried out, the parameters of molding were studied, and ceramic products with a thickness of less than 1 mm were obtained.

Key words: ceramics; molding; slip casting; paper

Введение

Использование бумаги как впитывающего шликер материала позволяет получать очень тонкие изделия нестандартных и органичных форм с толщиной стенки до 2 мм. Впитывающая способность бумаги зависит от количества и размера пор между волокнами целлюлозы: чем больше пор, тем лучше впитывающая способность. Гидрофобные и гидрофильные свойства связаны со степенью проклейки. Проклейка может быть выполнена в массе либо на поверхности и обеспечивает бумаге водостойкость и первоначальную прочность при намочении. Для обеспечения влагопрочных связей волокон часто используют проклейки на основе смол. Бумага с такой проклейкой обладает наименьшей линейной деформацией при увлажнении. К ней относится бумага для фотоподложки, офсетная и картографическая [1]. В бумагу для художественного применения, чертежей, а в особенности для печати и письма вводят наполнители – чаще всего искусственный карбонат кальция или каолин, которые улучшают белизну, непрозрачность, мягкость, гладкость и впитывающую способность листа. Такая бумага называется мелованной [2].

Одним из исследованных в работе параметров шликера является скорость набора массы, в данном случае на бумажный носитель. Скорость набора массы при формовании изделий зависит от состава шликера, его влажности, условий формования, пористости формы, гранулометрического состава твёрдой фазы и соотношения твёрдой и жидкой фаз [3]. Средняя проницаемость гипсовой формы колеблется от 2,5 до $6 \cdot 10^{11}$ л/см² [4].

Экспериментальная часть

Целью работы было получение тонкостенных керамических полуфабрикатов с использованием бумажных матриц. Необходимо было подобрать шликерную массу для формования, которая бы

обеспечила бездефектное изделие. Такой массой была МКФ-2 с добавлением 10% раствора Na-КМЦ в количестве 0,3% от массы шликера. Влажность шликера составляла 49%.

Бумага для эксперимента выбиралась исходя из её доступности и нужных для формования свойств: низкой линейной деформации при увлажнении, оптимальной впитывающей способности и наличия проклейки, которая обеспечивает влагопрочные связи в структуре волокон целлюлозы. Под эти критерии подходила мелованная и офсетная бумага. Для эксперимента была взята бумага для чертёжно-графических работ и художественная, российских и европейских марок с плотностью 100, 120, 135, 160, 180 и 200 г/м².

Скорость набора массы считалась аналогично методике гипсовых стерженьков, модифицированной под бумагу вместо гипса. Параметр времени t был поделен на 3 одинаковых отрезка: по 2 секунды: первое окунание в шликер, второе и третье. Между этими отрезками набранный слой слегка подсушивался в сушильном шкафу в течение 15-20 минут при 50°C, так чтобы новый слой не смыл его или не привёл к растрескиванию. Бумажные образцы представляли из себя прямоугольные призмы без основания с высотой 2 см и размерами граней 2x3 см. Средняя скорость набора массы составила 1,4 г/см²*мин. Также было выяснено, что в первые 4 секунды у бумаги с высокой плотностью 160-200 г/м² скорость набора выше, а к 6 секундам скорость у бумаги всех остальных плотностей почти сравнивается. Масса набранного слоя росла с увеличением времени, т.е. количества опускания в шликер, но почти не зависела от плотности бумаги. По полученным результатам был построен график (рис.1).

Была проведена попытка увеличить массу слоя с помощью увеличения слоёв бумаги, т.е. склеивания

бумаги и получения более толстого и прочного образца. Однако такие образцы расслоились в результате увлажнения и эксперимент не получил дальнейшего развития.

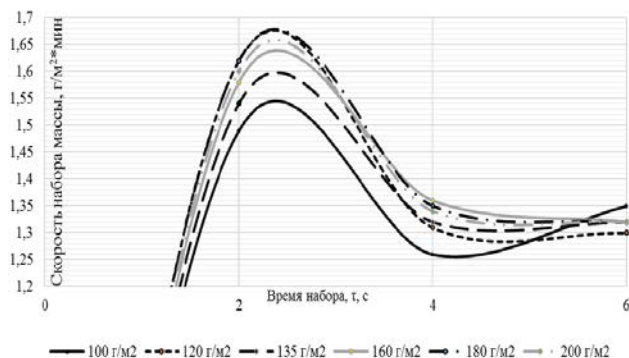


Рис. 1 - Зависимость скорости набора массы от времени

Образцы из бумаги разной плотности и с разным количеством слоёв шликера прошли обжиг при 900°C (рис. 2). Процент брака после обжига составил 11,9 %. В него входили образцы, которые сломались в местах

изгиба и потеряли изначальную форму, а также те, которые окончательно расслоились. Для измерения линейной усадки измерялась толщина стенки образцов под микроскопом МБС-1 после набора, сушки и обжига.

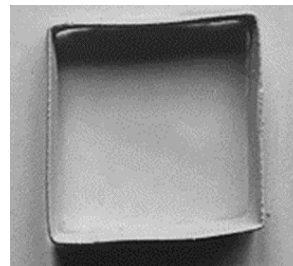


Рис. 2 Полученный образец с двумя слоями после обжига

Были получены средние показатели воздушной усадки (табл. 1): на первом слое – 45,9%, на втором слое – 27,8%, на третьем – 21,3%. Т.е. с возрастанием количества набранных слоёв шликерной массы линейная усадка снижается.

Таблица 1 – Зависимость толщины стенки от плотности бумаги и процент усадки

Слой	Толщина стенки, мм		Линейная воздушная усадка, %
	После набора	После сушки	
Плотность бумаги 100 г/м ²			
1	0,16	0,09	43,75
2	0,30	0,19	36,67
3	0,81	0,53	34,57
Плотность бумаги 135 г/м ²			
1	0,18	0,09	50,00
2	0,59	0,41	30,51
3	0,86	0,65	24,42
Плотность бумаги 180			
1	0,24	0,13	42,31
2	0,53	0,42	20,75
3	0,72	0,60	16,67

Заключение

1. Способ шликерного литья с использованием бумажных матриц позволяет получить очень тонкую стенку керамического полуфабриката: от 0,05 до 0,8 мм.

2. Плотность бумаги на толщину стенки практически не влияет, но влияет на деформацию изделия: чем ниже плотность бумаги, тем больше деформация. Также у более плотной бумаги в первые секунды выше скорость набора массы, к 6 секундам выдержки матрицы в шликере скорость набора у бумаги разных плотностей сравнивается.

3. Регулировать толщину набранного слоя в этом способе формования возможно количеством окунаний.

Список литературы

1. Флягте Д.М. Технология бумаги // 1998. – 440 с.
2. Лапин В. В. Наполнение и прочность печатной бумаги // Бумажная промышленность 1983. - № 12, с.12-13
3. Добровольский А.Г. Шликерное литье // Изд. 2-е, перераб. и доп., 1977. – 240 с.
4. Мороз И.И. Технология фарфорово-фаянсовых изделий // М. Стройиздат 1984 г. – 336 с.

УДК 666.3.017

Рыбальченко С. И., Попова Н.А., Дерябин Е.А., Лукин Е.С., Жуков А.В., Пашков О.Д.

Влияние нитрида и карбида титана на структуру и свойства керамики в системе $Al_2O_3 - ZrO_2$, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания

Рыбальченко Сергей Иванович магистрант 1 года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, sergei10rb@gmail.com

Попова Нелля Александровна кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; popova.n.a@muctr.ru

Дерябин Евгений Алексеевич - магистрант 1 года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; ederabin07@gmail.com

Лукин Евгений Степанович – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; lukin.e.s@muctr.ru

Жуков Александр Васильевич кандидат химических наук, доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, zhukov.a.v@muctr.ru

Пашков Олег Дмитриевич - магистрант 2 года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; tip.lipwork@gmail.com

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрено влияние эвтектической добавки в системе $0,49TiC-0,51TiN$, на структуру и свойства композитной керамики на основе $Al_2O_3 - ZrO_2$. Образцы спекали методом искрового плазменного спекания, с различной температурой нагрева. Достигнуты высокие свойства микротвердости 45,6 ГПа, трещиностойкости до $10 MPa \cdot m^{-1/2}$ и механической прочности при изгибе 890 МПа.

Ключевые слова: композитная керамика, диоксид циркония, оксид алюминия, искровое плазменное спекание.

The effect of titanium nitride and carbide on the structure and properties of ceramics in the $Al_2O_3 - ZrO_2$ system produced by electro-pulse plasma sintering

Rybalchenko S.I., Popova N.A., Deryabin E.A., Lukin E.S., Zhukov A.V., Pashkov O.D.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the effect of a eutectic additive in the $0.49TiC-0.51TiN$ system on the structure and properties of composite ceramics based on $Al_2O_3 - ZrO_2$ is investigated. The samples were sintered by spark plasma sintering, with different heating temperatures. High microhardness properties of 45.6 GPa, crack resistance up to $10 MPa \cdot m^{-1/2}$ and mechanical bending strength of 892 MPa have been achieved.

Key words: composite ceramics, zirconium dioxide, aluminum oxide, spark plasma sintering.

Введение

С развитием смежных областей повышаются также требования к эксплуатационным характеристикам изделий, особенно в сложных, наукоемких и высокотехнологичных отраслях. Для таких отраслей крайне важным является повышение прочностных свойств используемых материалов. Для обеспечения данных требований совершенствуются технологии получения высокопрочных материалов, разрабатываются новые составы, внедряют новые материалы. Перспективным направлением является введение дополнительных добавок, обеспечивающих дополнительное упрочнение [1-3]

Вместе с тем необходимым условием является применение новейших технологий, в частности в области спекания, примером такой технологии является метод ИПС (искровое плазменное спекание). Данный метод является достаточно новым, позволяет получать композиционные керамические материалы, которые в обычных условиях спекаются не столь активно ввиду большой разницы температур плавления. Применение ИПС актуально для неоксидной и наноструктурированной керамики, так как позволяет достичь плотностёкшего состояния при сохранении

свойств и мелкой структуры с минимальным количеством дефектов.

Протекание импульсного тока через частицы порошка в пресс - форме приводит к протеканию двух различных по своему действию процессов:

- при наличии контакта протекающий ток вызывает нагрев порошка
- в случае отсутствия контакта на границах раздела частиц происходит накопление электрического заряда, при достижении критического значения которого между порошинками возникает искровой разряд, являющийся источником разрядной плазмы, что, в итоге, вызывает интенсивное кратковременное нагревание разрядного промежутка до (7000 - 10000) К. Также спекаемый материал получает дополнительной тепло от графитовых пресс-формы и пуансонов. В начале спекания, под действием искровых разрядов, происходит вакуумное обезгаживание спекаемых поверхностей, что в последующем резко увеличивает скорость спекания порошка.

Экспериментальная часть

Смесь порошков компонентов, состояла из 50% Al_2O_3 , 42% ZrO_2 , 8% Y_2O_3 , полученная методом обратного гетерофазного соосаждения из раствора насыщенных солей $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $YCl_3 \cdot 6H_2O$.

Соотношение солей в пересчёте на чистые оксиды определили по тройной диаграмме $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ [4]. Порошки гидроксидов высушивались, измельчались в корундовых барабанах, с шарами из диоксида циркония диаметром 3-5 до удельной поверхности $30091 \text{ см}^2/\text{г}$ и среднего размера $0,7 \text{ мкм}$.

Добавка твёрдого раствора $TiC - TiN$ была синтезирована из нитрида и карбида титана. Все используемые материалы были марки хч или выше.

Температура синтеза была выбрана 1100°C для полного превращения глинозёма в корунд ($\alpha-Al_2O_3$) и образования полностью стабилизированного ZrO_2 . С целью определения основных фаз в матрице был выполнен рентгенофазовый анализ (рис.1.). Основные фазы представлены кубическим твердым раствором ZrO_2 и $\alpha-Al_2O_3$. При исследовании результатов качественного рентгенофазового анализа установлено, что в матрице присутствуют лишь оксиды Al и Zr без каких-либо примесей. Проведен анализ частиц методом лазерной дифракции (рис. 1), средний размер частиц составил $0,8 \text{ мкм}$.

После получения наноразмерной матрицы $Al_2O_3 - ZrO_2$ проводилась подготовка TiN и TiC для последующего введения. Нитрид титана измельчался до $1,3 \text{ мкм}$ сухим способом, карбид титана подвергался сухому помолу, до размера части $1,7 \text{ мкм}$, карбид был

измельчен в ацетоне до размера $1,5 \text{ мкм}$. После измельчения материалов до близкого размера была проведена механоактивация (МА) с твёрдосплавными шарами в соотношении 1:10 режим измельчения: 350 об/мин на протяжении 60 минут .

Твёрдый раствор имел удельную поверхность – $7455 \text{ см}^2/\text{г}$, и средний размер – $1,6 \text{ мкм}$. Для подтверждения образования твердого раствора был выполнен рентгенофазовый анализ (рис. 2). Для получения твёрдого расплава был применен данный метод, так как благодаря ему образуются механические сплавы достаточно высокой дисперсности при низких температурах. Такая возможность присутствует из-за физико-химических процессов, возникающих в ходе МА - выделение большого количества тепла при контакте твёрдых тел, вызванное большим трением как между частицами, так и между стенками барабана; возникновение пластической деформации, ускоряющей процесс диффузии.

Смешивание исходных компонентов проводилось в планетарной мельнице мокрым способом, продолжительность смешения составила 30 минут . Экспериментальные составы с эвтектидной композицией состава AZT (точка 1) представлены в таблице 1.

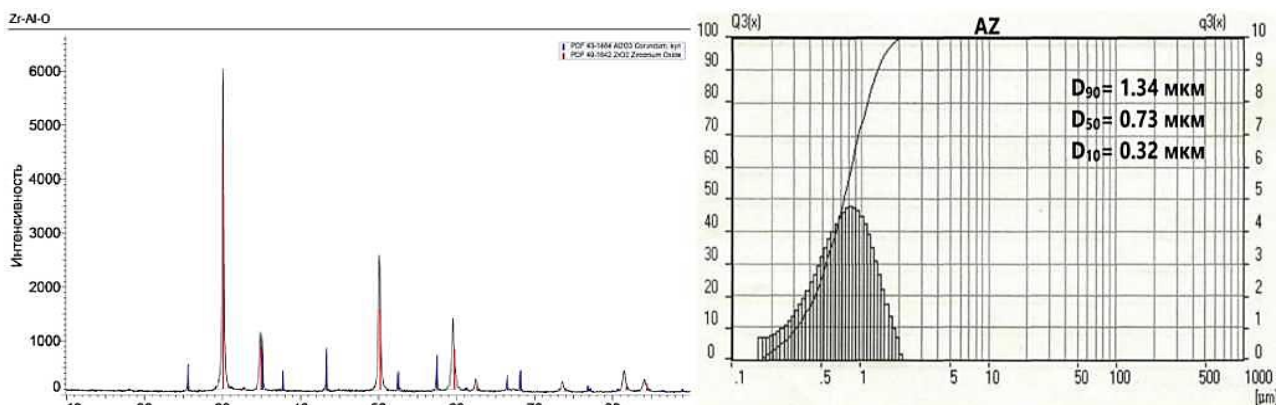


Рис.1 Дифрактограмма порошка в системе $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ после термообработки при температуре 1100°C и распределение частиц порошка после измельчения.

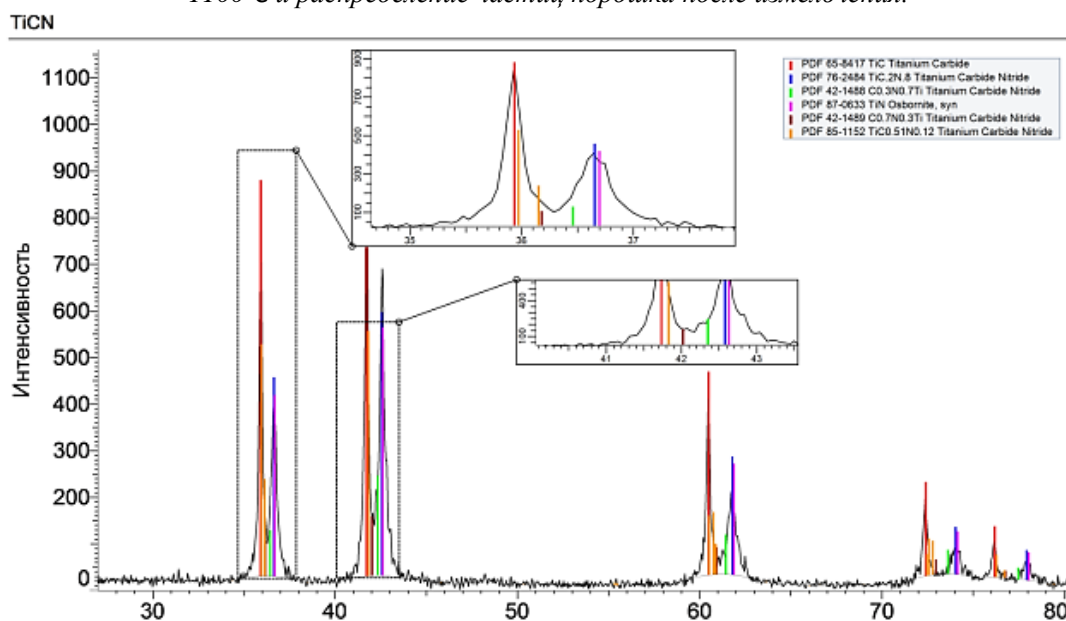


Рис.2 Дифрактограмма порошка добавки $0,49TiC-0,51TiN$

Таблица 1. Экспериментальные составы с эвтектической добавкой 0,49TiC-0,51TiN

№ состава	Шихтовый состав, мас. %			
	матрица	Количество	Эвтектическая композиция	Количество
AZT5	Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	95	0,49TiC-0,51TiN	5
AZT10		90		10
AZT15		85		15
AZT20		80		20

Спекание выполняли методом искрового плазменного спекания при температурах 1450°C, 1500°C, 1550°C в течение 5 минут с выдержкой 3 минуты, применение данного шага 50°C позволило определить оптимальную температуру для получения плотноспёкшегося материала с высокими свойствами.

С целью оценки качества полученных материалов были исследованы керамические и механические характеристики. Микроструктуру образцов изучали на сколах методом SEM (модель VEGA3, Tescan, Чехия). Кажущую плотность и открытую пористость определяли методом гидростатического взвешивания. Механическую прочность определяли методом трехточечного изгиба на разрывной машине (Galdabini Quasar 100 в соответствии с ГОСТ Р 50526). Твердость по Виккерсу измеряли на микротвердомере HV-1000 (TIME Group, Китай) при нагрузке, равной 490,6 мН на полированных образцах. Индентационную трещиностойкость K_{1C}, рассчитывали по длине радиальных трещин по формуле Анстиста [4].

Для состава AZT20 отдельно было выполнено исследование влияния температуры спекания на керамические свойства (таблица 2). При температуре спекания 1500°C достигается получение керамики с открытой пористостью близкой к 1% и плотностью 4,85 г/см³. При повышении температуры спекания происходит увеличение открытой пористости и снижение плотности.

Таблица 2. Керамические свойства образцов состава AZT20

Температура обжига	Открытая пористость, %	Плотность, г/см ³
1450	19,1	3,85
1500	1,1	4,85
1550	1,35	4,83

Физико-механические свойства керамоматричных композитов исследуемых составов при различных температурах обжига представлены в таблице 3. Данные позволяют говорить о дисперсионно-упрочняющем действии добавки.

По результатам микротвёрдости наблюдается значительный рост у состава AZT20, что объясняется увеличением количества твёрдой добавки. Зависимость трещиностойкости позволяет судить о большом вкладе крупных зёрен системы TiC/TiN в торможение трещин. Отсутствие закономерности изменения механической прочности от количества добавки объясняется большим количеством закрытой пористости.

Для состава AZT20 было выполнено исследование микроструктуры (рис. 3) в SE и BSE режиме, происходит образование сплошной структуры с когерентными границами зёрен, что обеспечивает высокие физико-механические свойства. Из SE снимка также видно большое количество закрытых пор, образование которых вызвано большой скоростью нагрева при искровом плазменном спекании, BSE же показывает хорошее распределение фаз между собой.

Таблица 3 – Физико-механические свойства образцов

Состав	Температура обжига, °C	Механическая прочность, МПа	Микротвёрдость, ГПа	K _{1C} , МПа·м ^{1/2}
AZT5	1550	882±18	31,3±0,8	6,8±0,7
AZT10	1550	929±19	28,4±1,1	8,9±0,8
AZT15	1450	687±13	27,2±1,5	7,3±0,8
	1500	895±9	22,6±0,8	9,2±0,3
	1550	859±12	23,6±0,7	9,6±0,7
AZT20	1450	585±23	20,0±0,7	5,1±0,8
	1500	831±16	24,3±0,9	8,7±0,7
	1550	892±16	45,6±1,3	9,9±0,8

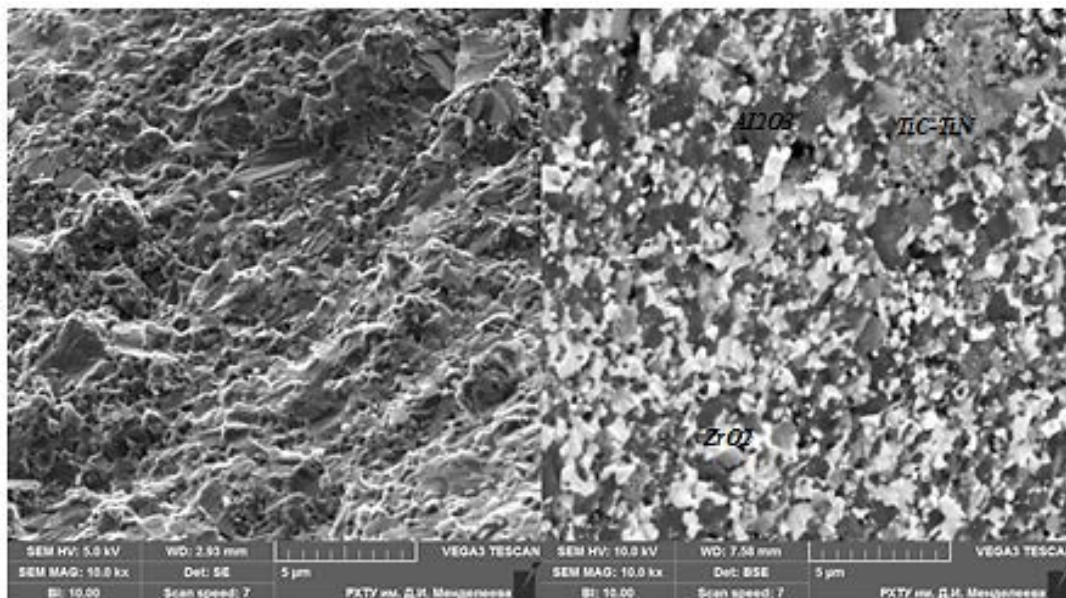


Рис. 3 – СЭМ изображение структуры в SE(слева) и BSE(справа) режимах состава AZT20 при Тобж. = 1550°C

Материал характеризуется однородной текстурой, в которой зерна корунда преимущественно состоят из кристаллов изометрической формы со средним размером зерна не более 0,7 мкм. Скопления диоксида циркония в стыках зерен матрицы обеспечивают замедление миграции границ зерен корунда и облегчают устранение внутрикристаллических пор, добавка карбонитрида титана распределяясь в виде непрерывной фазы вокруг зерен корунда позволяет ограничить рост зерна корунда сохранив его на субмикронном уровне, армируя структуру матрицы повышает значения трещиностойкости.

Заключение

Изучено влияние введение эвтектической добавки 0,49TiC-0,51TiN методом механохимической активации в матрицу композита на структуру и физико-механические свойства керамики, полученной методом электроимпульсного плазменного спекания. Показано, что использование ЭИПС позволяет получать высокоплотную (~99.5% от теоретической плотности) керамику с однородной

мелкозернистой структурой. Введение эвтектической добавки карбонитрида титана в количестве 20 мас.% обеспечивает формирование субмикронной структуры матрицы обеспечивающей увеличение значений механической прочности при сохранении высоких значений твердости и трещиностойкости.

Список литературы

1. Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Мельник Ю.И. и др. // Перспективные материалы. 2011. С. 93–98
2. Кимрей Ю.О., Кигганс М.А., Дженни Р.Л. Микроволновое спекание оксида алюминия с закаленным цирконием // Новые материалы и технологии производства. - 1991. - №1. - С. 243 - 255.
3. Wei Chen, X.H. Wang Спекание плотной нанокристаллической керамики без роста зерна на начальной стадии // Nature. - 2000. - №404. - С. 8 - 11.
4. O. Fabrichnaya, F. Aldinger Assessment of thermodynamic parameters in the system $ZrO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3$ // International Journal of Materials Research and Advanced Techniques. - 2004. - №95. - С. 27 - 39.

УДК 666.651.4

Столяров В.Д., Шубабко О.Э., Вершинин Д.И.

Низкотемпературная керамика на основе $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ со спекающей добавкой в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

Столяров Владислав Дмитриевич - обучающийся 2-го курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; kantara99@mail.ru

Шубабко Ольга Эдуардовна – ассистент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; cijg@mail.ru

Вершинин Дмитрий Игоревич – кандидат технических наук, ассистент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; D.I.Vershinin@yandex.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.; D.I.Vershinin@yandex.ru

В работе установлено влияние введения спекающей добавки эвтектического состава системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ на спекание и диэлектрические свойства керамики на основе $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$. Определено, что введение добавки в количестве 10-15 мас. % способствует спеканию керамики по жидкофазному механизму. Керамика $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$, содержащая спекающую добавку эвтектического состава в количестве 15 мас. % и полученная при температуре обжига 900 °С, демонстрирует следующий уровень свойств $\rho_{cp} = 3,04 \text{ г/см}^3$, $P_0 = 5,7 \%$ и $\epsilon_r = 19,0$.

Ключевые слова: керамические диэлектрики; LTCC; $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$; $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$; фазовые превращения; эвтектические добавки, $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

LOW-TEMPERATURE CERAMIC BASED ON $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ WITH SINTERING ADDITIVE IN THE $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ SYSTEM

Stolyarov V.D., Shubabko O.E., Vershinin D.I.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The effect of the introduction of a sintering additive of the eutectic composition of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system on the sintering process and dielectric properties of ceramics based on $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ has been established. It was determined that the introduction of an additive in the amount of 10-15 wt. % promotes sintering of ceramics by a liquid-phase mechanism. $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ ceramics containing a sintering additive in the amount of 15 wt. % and obtained at a firing temperature of 900 °C, demonstrates the following level of properties of $p_{av} = 3.04 \text{ g/cm}^3$, $P_0 = 5.7 \%$ and $\epsilon_r = 19.0$.

Key words: ceramic dielectrics; LTCC; $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$; $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$; phase transformations; eutectic additives, $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

Введение

Использование керамических материалов в области электроники в качестве подложек для микросхем, фильтров, резонаторов и других электронных компонентов является перспективным и активно используемым способом миниатюризации и повышения пропускающей способности устройств беспроводных коммуникаций [1-3]. Современные керамические материалы для микроэлектроники производят по технологии низкотемпературного спекания керамики (LTCC), которая предполагает проведение обжига при температурах ниже 961 °С. Благодаря столь низким температурам оказалось возможным использовать в качестве металлизации для электронных компонентов серебро, и, более того, осуществлять вжигание металлизации одновременно с обжигом. Кроме этого, для миниатюризации электронных компонентов целесообразно использовать материалы со значением относительной диэлектрической проницаемости ϵ_r в диапазоне 18-50. Таким образом, к керамической составляющей вышеперечисленных электронных устройств предъявляется два основных требования – они должны спекаться до плотного состояния при температурах ниже 961 °С и обладать $\epsilon_r = 18-50$.

Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$ является одной из наиболее перспективных для создания керамики с высоким уровнем диэлектрических свойств. Это обусловлено большим количеством соединений,

кристаллизующихся с различной структурой и демонстрирующих физические и химические свойства в широких диапазонах [4-6]. Наибольший интерес представляет соединение $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ ввиду сравнительно высокого значения диэлектрической проницаемости – 27,2 [7]. Однако, сообщается, что температура спекания при этом составляет 1075 °С, что несколько выше требуемого.

Как правило, для снижения температуры спекания керамики в LTCC применяют стеклодобавки в количестве 20-60 об. % [1, 2]. Их введение способствует активации спекания керамики по жидкофазному механизму, но при этом, из-за большого содержания стеклофазы, происходит снижение ϵ_r таких композиций. Использование эвтектических спекающих добавок [8] вместо стеклодобавок позволяет также реализовывать жидкофазное спекание при пониженных температурах, а наличие четкой кристаллической структуры потенциально позволит сохранить высокий уровень значений проницаемости.

Цель данного исследования заключалась в получении керамики на основе $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ с температурой спекания ниже 961 °С и относительной диэлектрической проницаемостью $\epsilon_r \geq 18$ для LTCC технологии. Для снижения температуры спекания в работе использовали спекающую добавку эвтектического состава в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Указанная система имеет схожий оксидный состав, что

позволяет снизить риск образования вторичных фаз в ходе обжига, а температура плавления составляет 665 °С [9].

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов для синтеза $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ (далее LMT 113) и спекающей добавки в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (далее LB) использовали Li_2CO_3 , $\text{MgOH}\cdot\text{MgCO}_3$, TiO_2 и H_3BO_3 квалификации не ниже «Ч».

Для синтеза LMT 113 стехиометрические количества исходных компонентов в соответствии с выбранным химическим составом и учетом их потерь при прокаливании, смешивали в шаровой мельнице в среде ацетона корундовыми шарами. Полученную суспензию после помола высушивали в сушильном шкафу при температуре более 75 °С в течение 24 часов. Далее порошки дважды протирали через сито с размером ячеек 0,5 мм.

Согласно литературным данным [7, 10] соединение $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ формируется при температуре около 900 °С. Однако, с учетом использования карбонатного сырья, ожидалось, что образования указанного соединения удастся достичь при несколько меньшей температуре. Для проверки данного предположения был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА), по результатам которого для синтеза была определена температура 800 °С. После синтеза порошок дезагрегировали в ступке и классифицировали по сити № 05. Фазовый состав порошка после синтеза определяли при помощи рентгенофазового анализа (РФА).

Для синтеза спекающей добавки LB стехиометрические количества исходных компонентов, отвечающие эвтектическому составу в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ смешивали в шаровой мельнице в среде ацетона корундовыми мелющими телами. Полученную суспензию после помола высушивали в сушильном шкафу при температуре более 75 °С. После сушки порошок дважды протирали через сито с размером ячеек 0,5 мм. Следующим этапом получения порошка добавки было плавление шихты в корундовых тиглях в печи в воздушной среде при температуре 850 °С и последующая закалка в емкости с проточной водой. Затем полученную стеклообразную массу измельчали в планетарной мельнице корундовыми шарами в среде этанола. Полученную суспензию после помола высушивали и дезагрегировали по аналогии с порошками, полученными ранее.

Затем порошки LMT 113 и LB смешивали в мельнице планетарного типа в среде спирта с использованием диоксид циркониевых шаров в течение 1 часа. Спекающую добавку LB вводили в количестве 10 и 15 мас. %. После сушки и дезагрегации порошков через сито с размером ячеек 0,5 мм в качестве временной технологической связки для прессования вводили парафин в количестве 10-15 мас. %. Формование образцов в виде таблеток $\varnothing 24 \times 3$ мм осуществляли методом одноосного двустороннего прессования при давлении 100 МПа. Впоследствии,

образцы обжигали при температурах 850-950 °С с шагом 50 °С в воздушной среде.

Среднюю плотность ρ_{cp} и открытую пористость P_0 образцов определяли методом гидростатического взвешивания, а диэлектрические свойства с помощью измерителя добротности Е4-7 при частоте 1 МГц.

На рисунке 1 представлены результаты термического анализа смеси исходных компонентов, предназначенной для синтеза LMT 113.

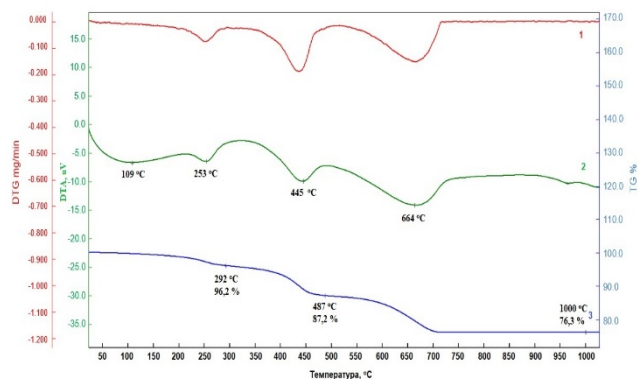


Рис. 1. Результаты термического анализа шихты для получения $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$: 1 – DTG, 2 – DTA, 3 – TG

На результатах ДТА присутствует 4 ярко выраженных эндотермических пика. Первый из них наблюдается в интервале температур 25-200 °С и соответствует испарению абсорбированной влаги. Второй и третий пики, с минимумами при 253 и 445 °С, сопровождаются потерями массы и соответствуют ступенчатому разложению $\text{MgOH}\cdot\text{MgCO}_3$ до MgO . Четвертый эндозффект с минимумом при 664 °С также сопровождается потерями массы и соответствует разложению Li_2CO_3 . При дальнейшем нагревании в интервале 700-900 °С кривая ДТА выходит на плато, никаких явных процессов при этом не наблюдается. Исходя из этого выдвинуто предположение, что образование фазы $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ происходит сразу при разложении Li_2CO_3 , а высокая активность последнего процесса маскирует экзозффект образования нового соединения. Поэтому синтез соединения $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ проводили при температуре 800 °С.

На рисунке 2 представлены результаты РФА порошка после синтеза при 800 °С.

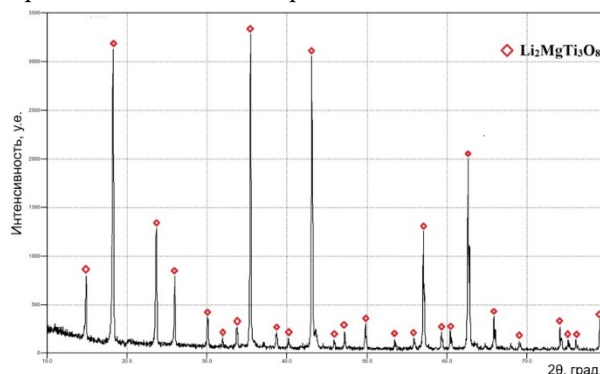


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа шихты для получения $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ после синтеза при 800 °С

Согласно полученным результатам, фазовый состав порошка после синтеза представлен соединением $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$, вторичных фаз не обнаружено. Таким образом, в ходе синтеза при температуре 800 °С удается получить монофазный порошок $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$.

Зависимости средней плотности $\rho_{\text{ср}}$ и открытой пористости P_0 от температуры обжига керамики представлены на рисунке 3.

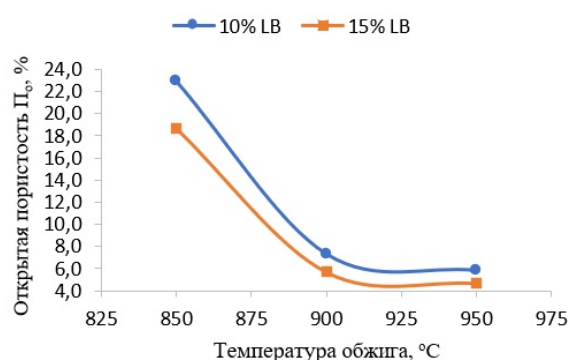
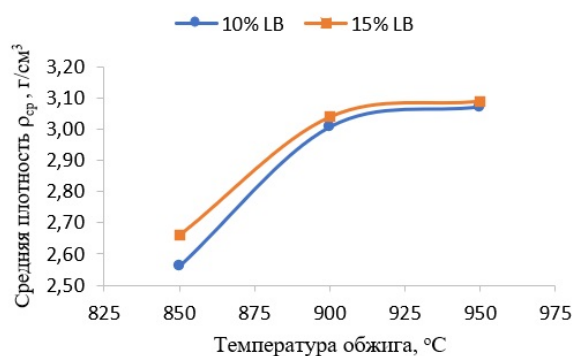


Рис. 3. Зависимость средней плотности (а) и открытой пористости (б) керамики с различной концентрацией добавки LB от температуры обжига

Согласно полученным результатам, введение спекающей добавки LB способствует активации спекания керамики во всем интервале исследуемых температур, о чем свидетельствует увеличение средней плотности образцов и снижение открытой пористости. При этом, увеличение концентрации LB с 10 до 15 мас. % интенсифицирует спекание в большей степени. Так, плотности 3,04 г/см³ удается достичь при обжиге образцов с концентрацией добавки 15 мас. % и температуре обжига 900 °С, при этом пористость составляет 5,7 %. Увеличение температуры обжига до 950 °С приводит к незначительному уплотнению до 3,09 г/см³ и уменьшению пористости до 4,7 %.

Согласно результатам определения относительной диэлектрической проницаемости, представленным на рисунке 4, увеличение концентрации добавки с 10 до 15 мас. % способствует повышению значения ϵ_r за счет повышения плотности и снижения пористости. При этом максимальное значение $\epsilon_r = 19,0$ демонстрирует состав с 15 мас. % добавки и температурой обжига 900 °С. Повышение

температуры обжига до 950 °С приводит к снижению проницаемости до 18,6, не смотря на снижение открытой пористости образцов. Такой характер кривой может быть обусловлен пережогом керамики при 950 °С – активной рекристаллизацией, приводящей к формированию внутрикристаллической пористости.

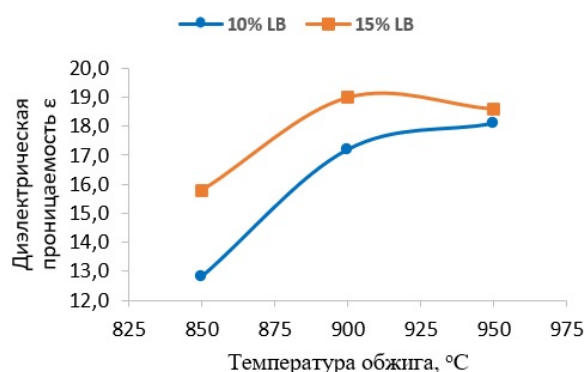


Рис. 4. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости керамики с различной концентрацией добавки LB от температуры обжига

Таким образом, наилучшими свойствами среди полученных образцов обладает керамика $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$, содержащая спекающую добавку эвтектического состава в количестве 15 мас. % и полученная при температуре обжига 900 °С. Данная керамика демонстрирует следующий уровень свойств: $\rho_{\text{ср}} = 3,04$ г/см³, $P_0 = 5,7$ % и $\epsilon_r = 19,0$.

Заключение

В работе установлено влияние введения спекающей добавки эвтектического состава системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ на спекание и диэлектрические свойства керамики на основе $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$. Определено, что введение добавки LB в количестве 10-15 мас. % способствует спеканию керамики по жидкофазному механизму. Увеличение концентрации спекающей добавки с 10 до 15 мас. % при температурах обжига 850-900 °С в наибольшей степени способствует интенсификации процесса спекания, однако в дальнейшем происходит пережог керамики, что негативно сказывается на диэлектрических свойствах.

Керамика $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$, содержащая спекающую добавку эвтектического состава LB в количестве 15 мас. % и полученная при температуре обжига 900 °С, демонстрирует следующий уровень свойств $\rho_{\text{ср}} = 3,04$ г/см³, $P_0 = 5,7$ % и $\epsilon_r = 19,0$.

Разработанный состав перспективен для создания на его основе таких микроэлектронных компонентов как фильтры, резонаторы, монополи и другие по технологии LTCC.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева, прикладной научно-исследовательский проект молодых штатных работников РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках

программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № ВИГ-2022-066.

Список литературы

1. Sebastian M.T. Dielectric Materials for Wireless Communication // Elsevier Science. – 2008. – 688 p.
2. Imanaka, Y. Multilayered low temperature cofired ceramics (LTCC) technology / Y. Imanaka // Springer Science & Business Media. – 2005. – 252 p.
3. Кондратюк, Р. LTCC – низкотемпературная совместно обжигаемая керамика / Р. Кондратюк // Наноиндустрия. – 2011. – № 2. - С. 26-30.
4. Yao, G.G. Synthesis and microwave dielectric properties of $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ ceramics / G.G. Yao et al // Ceramics International. - 2015. - Iss. 41. - P. 563-566.
5. Bian, J.J. New high Q microwave dielectric ceramics with rock salt structures: $(1-x)\text{Li}_2\text{TiO}_3+x\text{MgO}$ system ($0 \leq x \leq 0.5$) / J.J. Bian, Y.F. Dong // Journal of the European Ceramic Society. - 2010. - Iss. 30. - №. 2. - P. 325-330.
6. Zhou, H. Sintering behavior, phase evolution and microwave dielectric properties of thermally stable $\text{Li}_2\text{O}-3\text{MgO}-m\text{TiO}_2$ ceramics ($1 \leq m \leq 6$) / H. Zhou, X. Tan, J. Huang, X. Chen // Ceramics International. - 2017. - Iss. 43. - № 4. - P. 3688-3692.
7. George, S. Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of $\text{Li}_2\text{ATi}_3\text{O}_8$ (A=Mg, Zn) Ceramics / S. George, M.T. Sebastian // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2011. – Vol. 8. – Iss.6. - P. 1400–1407.
8. Макаров Н.А. Керамика на основе Al_2O_3 и системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, модифицированная добавками эвтектических составов. Дисс. ...д.т.н. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. 391 с.
9. Kaplun, A.B. Phase equilibria in the binary systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ / A.D. Kaplun, A.B. Meshalkin et al // Institute of Thermophysics – 2000– V. 209 – P. 890-894.
10. Bernard, J. Evidence of the formation of a new rock-salt type compound $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ and of its role on the properties of the Li doped MgTiO_3 / J. Bernard et. al // Solid state sciences – 2006 - V. 8. - № 6. - P. 598-605.

УДК 666.76

Ступалев Д.Э., Портнов М.А., Никитина М.А., Красотина А.И., Вартанян М.А.

Аттестация техногенного сырья для производства динасовых огнеупоров

Ступалев Даниил Эдуардович, студент 1 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская пл., д. 9; e-mail: koteman007@gmail.com;

Портнов Михаил Александрович, ученик 10 класса МБОУ «Гимназия No 7» г.о. Ступино, Россия, Московская обл., 111524, ул. Электродная, д. 2;

Никитина Милена Алексеевна, ученик 10 класса МБОУ «Гимназия No 7» г.о. Ступино, Россия, Московская обл., 111524, ул. Электродная, д. 2;

Красотина Алена Ивановна, учитель химии МБОУ «Гимназия No 7» г.о. Ступино, Россия, Московская обл., 111524, ул. Электродная, д. 2;

Вартанян Мария Александровна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская пл., д. 9.

В статье рассматривается возможность применения регенерированных отработанных формовочных смесей в качестве минерализующей добавки в технологии производства динасовых огнеупоров и проводится анализ сырья, полученного с линии регенерации отработанных формовочных смесей, и сопоставление с результатами предыдущих исследований.

Ключевые слова: динас, техногенные отходы, литьевое производство, сырье, минерализатор, утилизация.

ATTESTATION OF TECHNOGENIC RAW MATERIALS FOR THE PRODUCTION OF DINAS REFRACTORIES

Stupalev D.E.,¹ Portnov M.A.,² Nikitina M.A.,² Krasotina A.I.,² Vartanyan M.A.¹

¹Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²Gymnasium No 7, Stupino, Moscow region, Russian Federation

The article considers the possibility of using regenerated spent molding mixtures as a mineralizing additive in the production technology of dinas refractories and analyzes the raw materials obtained from the regeneration line of spent molding mixtures and compares them with the results of previous studies.

Keywords: dinas, technological waste, cast production, raw materials, mineralizer, utilization.

Введение

Сырьем для традиционной технологии производства динаса служат кремнеземистые породы – кварциты с содержанием $\text{SiO}_2 > 95\%$. Кварцитами принято называть плотные твердые мелкозернистые горные породы, основным компонентом которых выступают зерна кварца. В качестве минеральных примесей в кварцитах содержатся мусковит, хлорит, гематит, графит и др. Для производства динаса важна совокупность свойств кварцитов: макро – и микроструктура, огнеупорность, пористость, механическая прочность и отношение к обжигу.

Важное значение для технологии динаса имеет скорость перехода одной модификации SiO_2 в другую. С точки зрения постоянства объема наиболее выгодной модификацией является тридимит, который при обжиге образуется медленно, но скорость перерождения можно повысить введением минерализаторов. Добавление в шихту минерализаторов всегда понижает не только температуру начала появления жидкой фазы при обжиге, но и огнеупорность динаса, поэтому введение минерализаторов в шихту строго ограничено. В настоящее время в качестве минерализаторов применяют FeO , MnO , CaO (расположены по убыванию минерализующей способности) и вещества их содержащие [1].

Вместе с увеличением потребностей людей и созданием все большего количества технологий, также

возрастает количество отходов. Так за прошедшие 100 лет объемы промышленных отходов увеличиваются по экспоненциальной зависимости. Каждый год образуется свыше 25 миллиардов тонн различных твердых отходов тяжелой промышленности. Почти треть от всех мировых отходов производится в России (свыше 7 млрд. тонн ежегодно). По состоянию только на 2013 год на территории Российской Федерации находилось свыше 90 млрд. тонн отходов, которые необходимо перерабатывать, а не продолжать складировать. Площадь, занимаемая данными отходами, оценивается в 400 тысяч га.

Законодательные требования по охране окружающей среды и снижению выбросов ужесточаются каждый год, в связи с этим становится актуальной для решения задача утилизации отработанных формовочных смесей металлургических и машиностроительных предприятий. На территории России действуют различные федеральные и региональные программы, целью которых является повышение экологического состояния промышленности, снижение выбросов, обеспечение устойчивого развития без вреда для следующих поколений. Правильная реализация данного подхода позволит сократить потребление первичных природных ресурсов более чем на 25%.

Одним из перспективных и практически доступных способов переработки отработанных формовочных

смесей является регенерация кварцевого песка, итогом данной операции является образование двух продуктов: рядовой формовочный песок и тонкодисперсная высокощелочная пыль (ВЩП). Высокощелочная пылевая фракция может быть использована в технологии динасовых огнеупоров, как частично, так и полностью заменяя классические минерализаторы. Ранее [2] было проведено исследование фазообразования в динасовом огнеупоре при введении техногенных отходов. Для исследования были использованы регенерированный формовочный песок и пылевые фракции, тонкомолотый кварцевый песок и контрольные минерализаторы – свежееобожженная известь (A = 94%) из синтетического карбоната кальция (ГОСТ 8253 – 79). Регенерированный формовочный песок и высокощелочная пыль – техногенные отходы, обладающие переменным составом. Усредненный химический состав используемых материалов приведен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав продуктов регенерации отработанных формовочных смесей (по [2])

Сырье	Массовое содержание, %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	C
Песок	97,5	0,8	1,7	-	-	-
ВЩП	56,3	3,8	9,8	21,4	0,7	7,9

По результатам рентгенофазового (рис. 1) и петрографического анализа было установлено, что образцы, содержащие ВЩП, слагались фазой тридимита. Без введения тонкоизмельченного песка структура материала была прочной, с достаточной степенью однородности структуры, близкой к равнокристаллическому строению. Материал состоял из хорошо оформленных сростков фаз тридимита с почти полным перерождением. Кристаллы тридимита обладали совершенной и несовершенной спайностью, обладали призматической формой, размер кристаллов по длинной оси от 15 до 30 мкм. В структуре остова фаза кварца не была обнаружена. Введение песка нарушает однородность структуры, увеличивается содержание кристобалита, появляется аморфная фаза.

Отказ от минерализаторов ингибирует процессы тридимитизации, и выход тридимита составляет всего 21 %. Введение в шихту традиционных минерализаторов (оксидов кальция и железа) повышает степень тридимитизации, в том числе за счет появления в обжиге жидкой фазы.

Также на АО «Динур» с участием специалистов Уральского федерального университета были проведены лабораторные и опытно-промышленные испытания песка отработанных формовочных смесей в технологии производства динасовых изделий. На основании лабораторных исследований определены два варианта состава вводимых добавок (песок + пыль) отработанных формовочных смесей, обеспечивающие нормативные показатели образцов — (7,8+3,0) и

(5,6+4,5) массовых соответственно для первого и второго составов, представленных в табл. 2 [3].

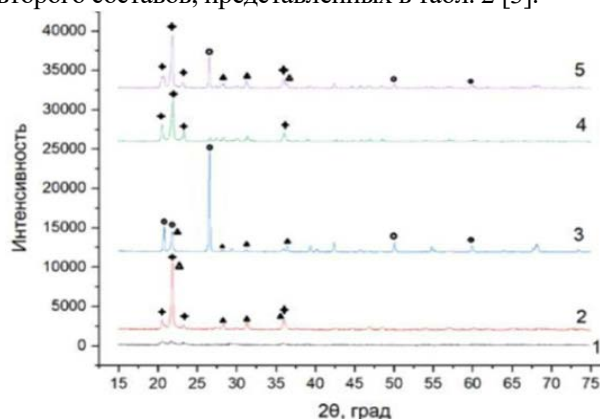


Рисунок 1. Фазовый состав опытных масс после обжига: + – тридимит, □ – кварц, ▲ – кристобалит

Материалы и методы исследования

В данной работе в качестве аттестуемого сырья рассматривали формовочный песок двух партий и пыль, прошедшие линию регенерации, а также нерегенерированную решеточную пыль. Цель данной работы – изучить состав и свойства пылевых и песчаных отходов переработки литейных форм, а также оценить возможность их использования в качестве вторичных ресурсов в производстве динасовых огнеупоров. Задачами исследования было определение химического состава пылевидных отходов, гранулометрического состава образцов песка, а также исследование фазового состава всех образцов.

Содержание SiO₂ в пылевидном сырье первоначально определяли методами титрования и фотометрии [4]. По результатам титрования с помощью 0,1 н. HCl установлено, что этот метод не обеспечивает достоверные результаты: количество кислоты, затраченной на титрование навесок приблизительно одинаковой массы (1,4 – 2,0 г), варьировало от 7 мл до 29,5 мл для пыли из решеток и с линии регенерации соответственно. По методу фотометрии навески пыли прокаливали в печи при температуре 900 °С в течение 45 мин, затем высыпали в подогретую воду, где кипятили в течение 1,5 – 2 ч, далее добавляли 5-6 кратный избыток щелочи по массе относительно навески. Пробу аликвотно переносили в колбы объемом 1 л, перемешивали, после чего с добавлением желтого реактива Айлера в соотношении проба : реактив = 1:5 помещали в бюретку в фотометр с синим фильтром (λ = 410 нм). Результаты имели обратный характер, а именно 21 мас. % SiO₂ для пыли, прошедшей линию регенерации, и 54 мас. % для решеточной пыли. Таким образом, оба метода оказались малоинформативными ввиду сложности их реализации, обусловленного природой исследуемых веществ, и качественный и количественный состав образцов рассчитывали по результатам рентгенофазового анализа (РФА; табл. 3).

Таблица 2. Химический состав продуктов регенерации отработанных формовочных смесей (по [3])

Сырье	Массовое содержание, %					Содержание кварца, %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Прочие	
Песок	98	0,64	0,23	0,04	0,16	94,3
Пыль	95,04	1,22	1,07	0,11	0,21	88,5

Таблица 3. Химический состав пылевидных отходов

Вид пыли	Массовое содержание, %				
	SiO ₂	Fe ₃ O ₄	SiO ₂ (α-кварц)	MnO ₂	Na ₂ O
Регенерированная	93,7	5,4	0,9	-	-
Решеточная	85,4	4,9	5,7	4,1	-

Как следует из представленных данных, в отличие от ранее исследованных материалов [2] в образцах пылей отсутствует Na₂O, при этом в решеточной пыли содержится заметное количество MnO₂.

При визуальном осмотре имеющегося в распоряжении песка двух видов были обнаружены частицы неизвестного состава, отличающиеся по цвету и обладающие большим размером (рис. 2.). Для определения их фазового и химического состава также был выполнен РФА, рассчитанное массовое содержание оксидов таково (%): 86,5SiO₂ (β-кварц), 0,30 Fe₂O₃, 12,83 SiO₂ (кristобалит), 0,33 Al₂O₃.

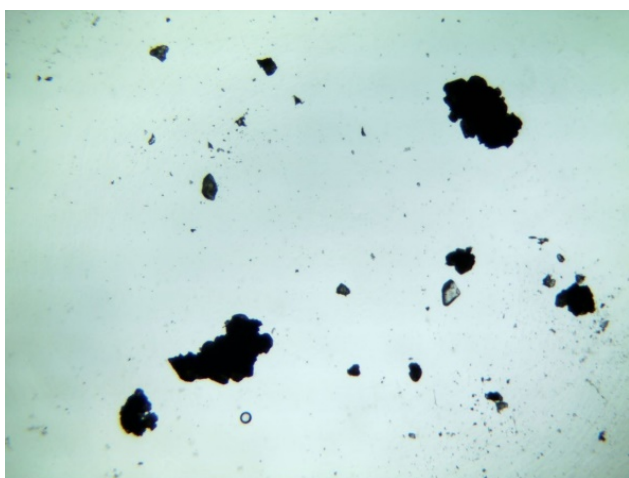


Рисунок 2. Микроструктура включений в песчаных пробах (увеличение ×150)

По-видимому, данные включения являются продуктами реакции частиц песчаных формовочных смесей и формующего в них металла. Так как включения отличаются большим размером относительно других частиц, слагающих дисперсионные фракции песка, они легко отделяемы в процессе просеивания песка, следовательно, не оказывают существенного влияния на технологический процесс производства.

Так как для производства динаса важен гранулометрический состав сырья, для оценки распределения частиц по размерам в исследуемых пробах песка был выполнен их ситовой анализ (табл. 4).

Как следует из представленных данных, в пробах преобладает фракция с размером частиц 80 ... 700 мкм. Одна из представленных на исследование проб песка является практически монофракционной, и такой песок допустимо использовать как мелкую фракцию для производства динасовых огнеупоров даже без предварительного измельчения.

Выводы

Таким образом, в исследуемом пылевом материале действительно имеются вещества, являющиеся минерализаторами в технологии производства динаса.

Фракционный состав песка близок к монофракционному, что допускает ввод контролируемый его в формовочную массу. Регенерированная пыль обладает более высокой чистотой при большем содержании железной окалины, необходимой в качестве минерализатора для получения динасовых огнеупоров, следовательно, использование именно регенерированной пыли является предпочтительнее с точки зрения воспроизводимости свойств и параметров промежуточных и конечных продуктов выполняемых технологических процессов и операций. Тем не менее, фазовый состав пылевидных отходов зависит от состава разливаемых сталей, а потому обладает слабой воспроизводимостью.

Таблица 4. Результаты ситового анализа проб песка.

№ сетки	Номинальный размер стороны ячейки в свету, мм	Средний размер частиц, мм	ΔР, г	ΔQ, %
Песок 1				
2,8	2,8		0,58	1,16
1,6	1,6	2,00	0,27	0,54
1,4	1,4	1,50	0,15	0,30
0,7	0,7	1,05	2,59	5,18
0,08	0,08	0,39	41,06	82,12
поддон	-	0,04	4,92	9,84
Песок 2				
2,8	2,8		0	0
1,6	1,6	2,00	0	0
1,4	1,4	1,50	0	0
0,7	0,7	1,05	0,20	0,40
0,08	0,08	0,39	49,68	99,36
поддон	-	2,00	0,07	0,14

Список литературы

- Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Технология огнеупоров. М.: Металлургия, 1978.
- Макаров А.В., Тишкова С.А., Батова М.Д., Красотина А.И., Попова Н.А., Шубабко О.Э., Вартамян М.А. Анализ фазообразования в динасовом огнеупоре при введении техногенных отходов // Успехи в химии и химической технологии. 2021. №4. С. 67-69.
- Перепелицын В.А., Капустин Ф.Л., Пономаренко А.А., Земляной К.Г., Пономаренко З.Г., Яковлева Л.П., Речнева Л.А., Колобов А.Ю. Вторичные минеральные ресурсы для производства огнеупоров. Часть 1. Кремнеземистые техногенные материалы // Новые огнеупоры. 2017. № 5. С. 7-16.
- Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высш. школа, 1981.

УДК 666.291.3

Удинцева Я.Е., Спиридонов Ю.А., Кирсанова С.В.

Получение термохромных глазурей с использованием пигмента на основе ортованадата хрома III

Удинцева Яна Евгеньевна студент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И.

Менделеева, Россия, Москва

Спиридонов Юрий Алексеевич к.т.н, доцент кафедры общей технологии силикатов РХТУ им. Д.И.

Менделеева, Россия, Москва

Кирсанова Светлана Викторовна, к.х.н, доцент кафедры общей технологии силикатов РХТУ им. Д.И.

Менделеева, Россия, Москва

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул.

Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

e-mail: yana.udinceva@list.ru

Рассмотрены возможности получения цветных глазурей для керамики с изменением цвета и других визуальных эффектов при изменении температуры политого обжига. Изучены термохромные и декоративные возможности пигмента на основе ортованадата хрома III. В статье показаны термохромные свойства глазурных составов с добавлением ортованадата хрома III в качестве термохромного пигмента при температурах обжига 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C, приведены характеристики полученных составов.

Ключевые слова: термохромные пигменты, керамические глазури, ортованадат хрома III

PRODUCTION OF THERMOCHROMIC GLAZES USING A PIGMENT BASED ON CHROMIUM III ORTHOVANADATE

Udinцева Y.E., Spiridonov Y.A., Kirsanova S.V.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The possibilities of obtaining colored glazes for ceramics with color changes and other visual effects when the temperature of the poured firing changes are considered. Thermochromic and decorative possibilities of a pigment based on chromium III orthovanadate have been studied. The article shows the thermochromic properties of glaze compositions with the addition of chromium III orthovanadate as a thermochromic pigment at firing temperatures of 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, the characteristics of the obtained compositions are given.

Keywords: thermochromic pigments, ceramic glazes, chromium III orthovanadate

Использование стекловидных покрытий для керамики получило широкое распространение благодаря своей способности защищать керамику от механических повреждений, воздействия воды и агрессивных сред, а так же от размножения в порах керамики патогенной микрофлоры [1]. Окрашивание глазурей преследует разные цели: достижение декоративного эффекта или скрытие загрязняющих примесей в составе сырьевых материалов [2]. Так же различные цвета, цветовые переходы и визуальные эффекты помогают достичь наиболее презентабельного вида изделия. Производство керамических изделий требует постоянного поиска новых составов высококачественных, дешевых и термостойких глазурей, позволяющих обжигать керамические изделия при пониженной температуре [3].

Пигменты, окрашивающие стекловидные покрытия могут либо встраиваться в аморфную структуру стекла, либо образуют окрашенные кристаллы различных размеров. Ряд пигментов обладают способностью к изменению цвета стекла при различных условиях политого обжига. В том случае, когда эти пигменты меняют цвет в зависимости от температуры термообработки, их можно назвать термохромными пигментами, а стекловидные или стеклокристаллические покрытия, окрашенные ими, - термохромными глазурями [3]. Термохромные пигменты действуют в широком интервале температур и меняют цвет по различным причинам, например,

вследствие окислительно-восстановительной реакции пигмента с другими компонентами глазури или атмосферой в печи при повышении температуры. Особенностью таких глазурей состоит в отсутствии стадии фриттования после введения пигмента. Разработка таких составов термохромных глазурей представляет интерес для сферы художественной керамики, много- и малотоннажного производства, за счет экономических характеристик. Так производитель керамики имея один глазурный состав и возможность контролировать режим термообработки может получить ряд изделий разного внешнего вида и различными декоративными эффектами.

В данной работе рассмотрена возможность получения термохромных стекловидных покрытий для керамики на основе ортованадата хрома III, в качестве термохромного пигмента. Для исследования взаимодействия данного пигмента со стекловидной фазой использовали бесцветную прозрачную фритту S-0104 фирмы «Хорсс» с оксидным составом Na₂O – 5,393 мас.%, K₂O – 0,683 мас.%, MgO – 0,253 мас.%, CaO – 6,526 мас.%, ZnO – 1,31 мас.%, B₂O₃ – 13,212 мас.%, Al₂O₃ – 12,269 мас.%, SiO₂ – 60,353 мас.%; ТКЛР = 56,6·10⁻⁷К⁻¹. Эта фритта обладает высоким практически зеркальным блеском, она предназначена для обжига при 900-1200 °С. Для снижения температуры плавления фритты к ней добавляют тетраборат натрия в различных пропорциях.

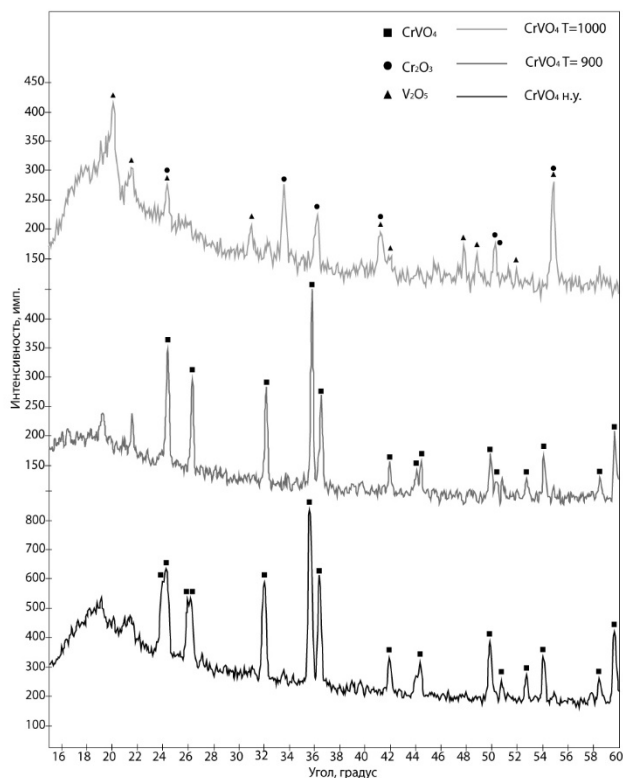
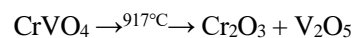


Рис.1. Результаты рентгено-фазового анализа нетермообработанного ортованадата хрома III и термообработанного при 900°C и 1000°C в течение 30 минут.

В качестве подложки для глазурей использовали майоликовую шамотированную массу S-6529 фирмы «Witgert Витгерт» с интервалом утильного обжига 980-1100°C, содержанием шамота 25%, общей усадкой 5,8%, $TKLP = 58 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, химическим составом: SiO_2 – 73,6 мас.%, Al_2O_3 – 19,2 мас.%, TiO_2 – 1,2 мас.%, Fe_2O_3 – 0,8 мас.%, CaO – 2,8 мас.%, MgO – 0,4 мас.%, Na_2O – 0,1 мас.%, K_2O – 2,1 мас.%. После обжига масса приобретает белый оттенок и водопоглощение 12%.

Известно, что ортованадат хрома III разлагается с образованием оксида хрома III и оксида ванадия V приблизительно при 917°C. Для проверки пигмента на способность к термохромности была проведена серия

термообработок при температурах соответствующих наиболее популярным промышленным режимам политого обжига вблизи температуры разложения пигмента. На рисунке 1 изображены рентгенограммы пигмента в нетермообработанном виде и пигмента термообработанного при 900°C и 1000°C с выдержкой при температуре обработки 30 минут.



Результаты рентгено-фазового анализа показали, что при температуре 900°C интенсивность пиков фазы $CrVO_4$ снижается, но все характеристические пики остаются и соотношение их интенсивностей остается сохраняется. На рентгенограмме образца термообработанного при 1000°C можно увидеть результаты разложения ортованадата, отчетливо видны две фазы – Cr_2O_3 и V_2O_5 . Цвет ортованадата хрома III, не прошедшего термообработку, похож на средний коричневый цвет. При термообработке 900°C цвет образца значительно не изменился, а при термообработке при 1000°C цвет изменился на зеленый. Таким образом, можно говорить о том, что ортованадат хрома III можно использовать в качестве термохромного пигмента с одним цветовым переходом около 917°C.

Далее была проведена проверка взаимодействия фритты с данным пигментом с целью создания термохромной глазури. В прозрачную бесцветную глянцевую фритту S-0104 добавляли ортованадат хрома III в количестве 5 и 10% от общей массы смеси, дополнительно для улучшения плавкости и блеска в глазурь вводили 2% тетрабората натрия. После чего фритту и добавки тщательно перемешивали между собой, а потом затворяли водой до 40% процентов от общей массы для создания глазурного шликера оптимальной вязкости. Шликер наносили на предварительно обожженные при температуре 1000°C образцы методом окунания. После высыхания шликера образцы подвергали политому обжигу при 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C с выдержкой при максимальной температуре 30 минут.



а)
800°C
черный, металлический блеск

б)
900°C
черный, глянцевый

в)
1000°C
голубой, глянцевый, с
вкраплениями

Рис.2. Образцы состава S-0104+5% $CrVO_4$ + 2% $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ после обжига при 800°C, 900°C, 1000°C, соответственно.

На рисунке 2 показаны образцы состава S – 0104 + 5% CrVO₄ + 2% Na₂B₄O₇ · 10H₂O обожженные при 800°C, 900°C, 1000°C в течение 30 минут. Все покрытия имеют хорошую адгезию к поверхности майолики, видимых дефектов глазурного покрытия не наблюдается. Отчетливо видна термохромная способность состава – в интервале от 900°C до 1000°C глазурь меняет цвет с темно-серого или черного на нежно-голубой. Стоит отметить, что после обжига при 800°C состав приобретает шершавую текстуру и металлический блеск, что может считаться дополнительным эффектом, проявление которого зависит от температуры политого обжига. На образце обожженном при 1000°C можно заметить мелкие белесые включения неровной формы. Рентгенофазовый анализ образцов обожженных при 900°C и 1000°C показал наличие кристаллической фазы в небольшом количестве, но определить состав этой фазы не удалось из-за малого числа характеристических пиков.

На рисунке 3 представлены образцы состава S-0104+10% CrVO₄+2%Na₂B₄O₇·10H₂O обожженные

при 800°C, 900°C, 1000°C и 1100°C в течение 30 минут. При каждой из температур политого обжига состав показал хорошую адгезию к черепку, непрозрачность и отсутствие внешних дефектов покрытия. Образец обожженный при 800°C так же как и в случае первого состава показал наличие металлического блеска. На образцах обожженных при 1000°C и 1100°C наблюдаются белесые включения хлопьевидной формы, что можно так же расценивать, как термочувствительный декоративный эффект. Отчетливо прослеживается термохромная способность в предсказываемом интервале температур, цвет меняется от черного до голубого. Результаты рентгенофазового анализа показали, наличие незначительного количества не идентифицированной кристаллической фазы. Вышеупомянутые хлопьевидные включения возможно представляют собой кристаллы этой фазы, кроме того возможно это ликвационные образования. Природа этих хлопьевидных включений может быть уточнена при проведении дополнительного исследования.



а) 800°C
черный, металлический блеск

б) 900°C
черный, глянцевый

в) 1000°C
серо-голубой, глянцевый, с вкраплениями

г) 1100°C
голубой, глянцевый, с вкраплениями

Рис.3. Образцы состава S-0104+10% CrVO₄+2%Na₂B₄O₇·10H₂O после обжига при 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C соответственно.

Таким образом, ортованадат хрома III показал хорошую способность к использованию его в качестве термохромного пигмента для создания термохромных глазури. Помимо термохромности, замечена зависимость проявления металлического блеска и хлопьевидных включений в зависимости от температуры политого обжига. Изменение цвета в процессе термообработки происходит за счет разложения ортованадата хрома III на оксиды хрома и ванадия. Так разработанные составы можно использовать в качестве термохромных, кристаллических и эффектарных глазури для защиты и декорирования керамики. При приобретении одного глазурного состава у производителя керамики будет возможность получения двух или трех цветов непрозрачной глазури, один вид глазури с эффектом

металлического блеска и два вида глазури с эффектом цветочного рисунка или инея.

Список литературы

1. Егоров М. В., Соловьев А. В. Цветные глазури и эмали (майолика). — М.: КОИЗ, 1931 г. 80с., илл.
2. Кутолин С. А., Нейч А. И. Физическая химия цветного стекла. — М.: Стройиздат, 1988. 260 с., илл.
3. Удинцева, Я. Е. Получение термохромных глазури с использованием пигмента на основе железоаммонийных квасцов / Я. Е. Удинцева, С. В. Кирсанова // Успехи в химии и химической технологии. — 2022. — Т. 36, № 3(252). — С. 138-141.

УДК 666.264.01

Храмцова А.В., Кроль И.М., Баринаова О.П.

Исследование влияния кобальта на спектральные характеристики стекла состава 65ZnO-25B₂O₃-10SiO₂

Храмцова Александра Викторовна, бакалавр 4-ого года обучения кафедры общей технологии силикатов;

Кроль Игорь Михайлович, ассистент кафедры общей технологии силикатов;

Баринаова Ольга Павловна, к.т.н., доцент кафедры общей технологии силикатов;

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047.

Исследована зависимость спектральных характеристик цинк боросиликатного стекла от концентрации кобальта для получения прозрачных стекловидных материалов состава 65ZnO-25B₂O₃-10SiO₂:xCoO (x = 0; 5; 10) мас. % для имитации танзанита. Благодаря высоким показателям преломления стёкол выбранного состава, а также формированию интенсивных полос поглощения, обусловленных наличием ионов кобальта, синтезированы стёкла, близкие по функциональным свойствам к природному танзаниту благодаря наличию в исследуемых стёклах одновременно [CoO₄] и [CoO₆] группировок, которые обеспечивают синий (Co²⁺) с фиолетовым оттенком (Co³⁺) цвет стёкол. Установлена зависимость интенсивности окрашивания стёкол от концентрации ионов кобальта в цинк боросиликатном стекле исследуемого состава для получения требуемых оттенков для имитации танзанита. Ключевые слова: цинк боросиликатное стекло, ZnO-B₂O₃-SiO₂, кобальт, спектральные характеристики стекла, имитация танзанита.

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF COBALT ON THE SPECTRAL CHARACTERISTICS OF GLASS COMPOSITION 65ZnO-25B₂O₃-10SiO₂Khrantsova A.V.¹, Krol I.M.¹, Barinova O.P.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The dependence of the spectral characteristics of zinc borosilicate glass on the concentration of cobalt has been studied to obtain transparent glassy materials of the composition 65ZnO-25B₂O₃-10SiO₂:xCoO (x = 0; 5; 10) wt %. % to simulate tanzanite. Due to the high refractive indices of glasses of the selected composition, as well as the formation of intense absorption bands due to the presence of cobalt ions, glasses were synthesized that are similar in functional properties to natural tanzanite due to the presence in the studied glasses of both [CoO₄] and [CoO₆] groups that provide blue (Co²⁺) with a violet tint (Co³⁺) glass color. The dependence of the intensity of staining of glasses on the concentration of cobalt ions in zinc borosilicate glass of the studied composition was established to obtain the required shades to imitate tanzanite.

Keywords: zinc borosilicate glass, ZnO-B₂O₃-SiO₂, cobalt, spectral characteristics of glass, tanzanite imitation.

Введение

Двухвалентный ион Co²⁺ имеет состояния свободного иона ⁴F, ⁴P, ²P, ²D, ²G, ²H и ²F в октаэдрической или тетраэдрической координации. Кобальт в октаэдрической координации имеет три полосы поглощения, соответствующие спин-разрешенным переходам Co²⁺, а именно: ⁴T₁(⁴F) → ⁴T₂(⁴F), ⁴T₁(⁴F) → ⁴A₂(⁴F) и ⁴T₁(⁴F) → ⁴T₁(⁴P). Переход ⁴T₁(⁴F) → ⁴A₂(⁴F) имеет малую интенсивность [1]. В тетраэдрической симметрии ион Co²⁺ имеет энергетические уровни ²E(²G), ²T₁(²G), ⁴T₁(⁴P), ²A₁(G) и ²T₂(G) с основным состоянием ⁴A₂(⁴F). Тетраэдрический ион кобальта в различных материалах имеет два спин-запрещенных перехода ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴P) и ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴F) соответственно [1, 2]. Высокая интенсивность этих полос является следствием смещения 3d-орбиталей Co²⁺ с его 4p-орбиталями и орбиталями лиганда [3].

Система ZnO-B₂O₃-SiO₂ была объектом изучения исследователей для получения различных материалов, обладающих уникальными оптическими свойствами. Соединения, содержащие Zn²⁺, как в бинарных оксидных системах ZnO-SiO₂, так и в ZnO-B₂O₃ проявляют флуоресцентные свойства. В системе ZnO-SiO₂ виллемит (ортосиликат цинка, Zn₂SiO₄) демонстрирует зеленую флуоресценцию [4]. Кроме того, ортосиликат цинка применялся как матрица для легирования марганцем, медью и другими переходными металлами. На основе Zn₂SiO₄ были получены

флуоресцентные материалы обладающие зелёной (α-Zn₂SiO₄), красной (γ-Zn₂SiO₄) и жёлтой (β-Zn₂SiO₄) флуоресценцией [5]. Были получены и стёкла в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂ [5, 6]. В работе [7] показано расположение поля двух несмешивающихся жидкостей, которое занимает около 70 % всей диаграммы.

Цинк боросиликатные стекла прозрачны во всем видимом диапазоне и ближней инфракрасной области спектра. Возможность получения стекол и фаз в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂ были предметом изучения ряда авторов [6 – 10], показана возможность получения стекол в этой системе при температуре 1450 °C и ниже [11]. Фазы, образующиеся в этой системе, наиболее подробно описаны в [6, 7]. Стекла в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂ являются перспективными материалами для оптических применений благодаря ряду свойств, таких как прозрачность, низкие температуры плавления и термическая стабильность.

В системе ZnO-B₂O₃-SiO₂ температура размягчения стёкол, в зависимости от состава, принимает значения от 540 °C до 600 °C, благодаря чему данные стёкла занимают промежуточное положение между легкоплавкими и тугоплавкими стёклами [120]. Зависимость от состава температуры размягчения связана со степенью экранирования катиона электронами или анионами [11, 12], которая зависит от степени поляризуемости иона. В данном случае стёкла содержат сильно поляризованный катион Zn²⁺, что

обуславливает низкую температуру размягчения. Так же такие стёкла, как правило, имеют низкий ТКЛР. Анализ фаз в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ представлен в таблице 6.

Свойства цинкборосиликатных стекол подробно описаны в [10]: показатель преломления увеличивается с 1,6409 до 1,6772 с увеличением содержания оксида цинка. Коэффициент теплового расширения (ТКЛР) цинкборосиликатных стекол в интервале 25 - 100 °С составляет $3,21 \times 10^{-6} - 3,77 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$, а выше 100 °С $5,01 \times 10^{-6} - 5,28 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$. Коэффициент Пуассона колеблется в пределах 0,20 - 0,25; Стекла химически стабильны в диапазоне pH от 6 до 10.

В данной работе стёкла в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ рассматривались как перспективная матрица для легирования кобальтом для имитации драгоценного камня – танзанита. Танзанит ($Ca_2Al_3[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$) – это драгоценный камень, который был открыт в 1967 году в Танзании. Относится к I типу ювелирных камней, к подтипу прозрачных камней, практически не имеет инородных включений. Природные танзаниты обычно имеют ярко выраженную трихроичную окраску от фиолетового до синего и коричневого цветов в разных направлениях. Однако эта характеристика легко меняется на фиолетово-синий дихроизм после термической обработки [12], причина изменения цвета после нагревания до сих пор остается спорной. Некоторые исследователи ранее предположили, что следовые количества либо ванадия, либо титана должны быть основным фактором, определяющим цвет после термической обработки. Изменение либо V^{3+} на V^{4+} , либо Ti^{3+} на Ti^{4+} может быть связано с поглощением света около 450–460 нм, что является основной причиной (рис.1). В результате фиолетово-синяя полоса поглощения (в центре около 450–460 нм), а также зеленая полоса поглощения (в центре вокруг 520 нм) явно уменьшались по оси с после нагревания, а XAS-анализ указывал на повышение степени окисления ванадия. Этот результат был подтвержден химическим состав образцов.

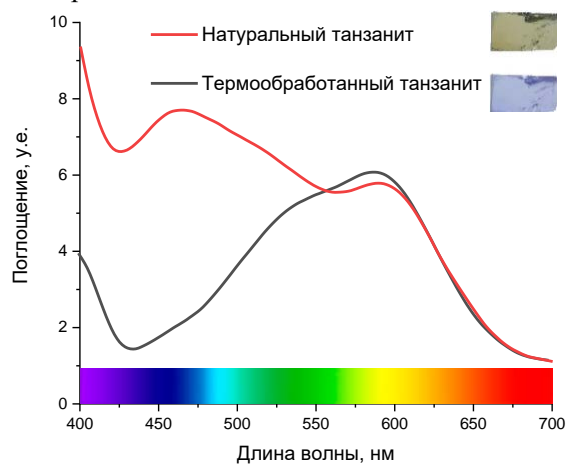


Рис.1. Спектры поглощения натурального и после термообработки танзанита

Экспериментальная часть

Стекла состава $65ZnO-10SiO_2-25B_2O_3$ масс. %, легированные ионами кобальта (0,1-0,6 масс. % CoO), были получены при температуре 1170 °С в

электрической печи в атмосфере воздуха, в корундовых тиглях, с выдержкой при максимальной температуре 1,5 часа. Стекло вырабатывали на металлическую пластину и отжигали при температуре 580 °С. Для формирования шихты использовали оксид цинка ZnO марки «ч», (ГОСТ 10262-73); борную кислоту H_3BO_3 марки «ч» (ГОСТ 18704-78); оксид кобальта CoO марки «чда» (ГОСТ 4467-79) и оксид кремния SiO_2 (ГОСТ 14922-77) марки «чда». Полученные образцы стекла представляли собой пластины диаметром 25 мм и толщиной 2-3 мм.

Спектры поглощения получали на спектрофотометре Cary 5000 UV-Vis-NIR (Agilent Technologies Inc., США). Спектральные измерения в диапазоне от 0,175 до 3,3 мкм были получены с шагом 0,001 мкм. Обработку спектра проводили в программе OriginPro 8 (OriginLab Corporation, США).

Обсуждение результатов

Для исследований был выбраны следующие составы $65ZnO-10SiO_2-25B_2O_3$ масс. %, легированный ионами кобальта (табл. 1).

Таблица 1 – Маркировка и составы цинк боросиликатных стекол

Маркировка	Состав стекла, масс. %			
	ZnO	SiO ₂	B ₂ O ₃	CoO
1	65	10	25	0.1
2	65	10	25	0.2
3	65	10	25	0.4
4	65	10	25	0,6

Ионы кобальта окрашивают стёкла в сине-фиолетовый цвет, по спектральным характеристикам полученные стёкла обладали полосами поглощения в том же диапазоне, что и термообработанный танзанит, по данным [8] (рис. 2).

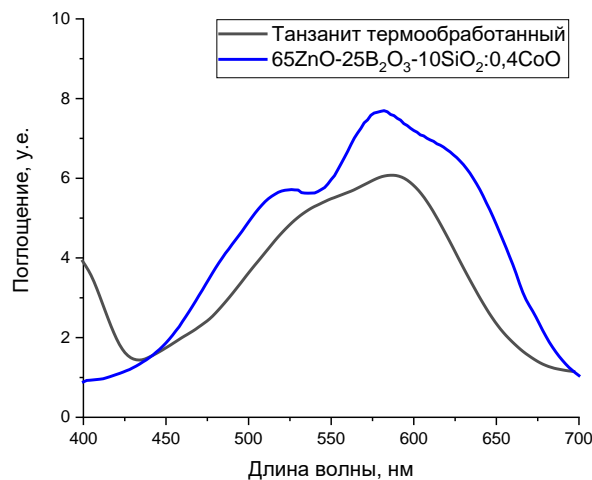


Рис. 2. Спектры поглощения термообработанного танзанита и цинк боросиликатного стека состава $65ZnO-25B_2O_3-10SiO_2$ масс. %, легированных ионами кобальта (0,4 масс. % CoO) в видимом диапазоне

С целью выявления зависимости спектральных и цветовых характеристик от содержания кобальта был получен ряд стёкол состава $65ZnO-25B_2O_3-10SiO_2$ с содержанием CoO 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 масс. % (табл.1) и исследована зависимость площади поглощения от концентрации кобальта (рис. 3).

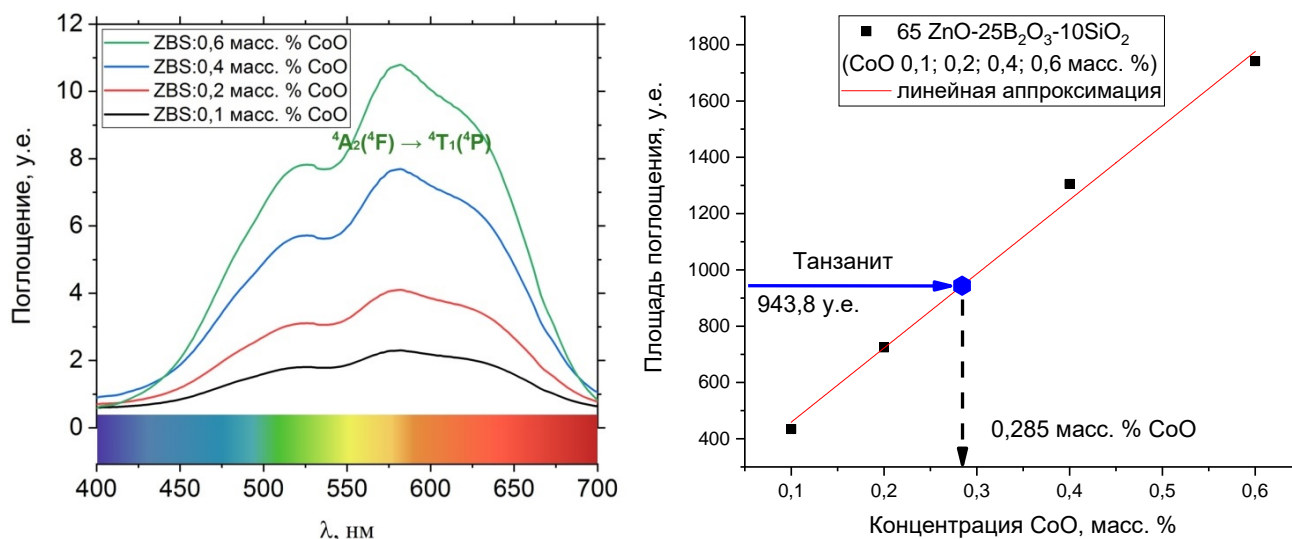


Рис. 3. Сравнение спектральных характеристик в видимом диапазоне (400 – 700 нм) стёкол состава $65\text{ZnO}-25\text{B}_2\text{O}_3-10\text{SiO}_2$ с содержанием CoO 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 масс. %. Соотнесение зависимости площади поглощения в видимом диапазоне полученных стёкол и танзанита

На основании зависимости площади поглощения от концентрации кобальта при условии схожего вида полос поглощения возможен расчет концентрации легирующей добавки для получения наиболее близких цветовых характеристик. Полученные спектры поглощения в видимом диапазоне согласуются с данными об электронных переходах, характерных для ионов кобальта в стекле [9].

Для оценки цвета был использован многофункциональный колориметр LS172B.

Измерения проводились в толщине слоя 5 мм при постоянном искусственном освещении. Полученные данные о цвете в таблицах CIE Lab, CMYK, RGB, XYZ приведены в таблице 1. В таблице 2 приведены некоторые свойства стекла состава $65\text{ZnO}-10\text{SiO}_2-25\text{B}_2\text{O}_3$ масс. % и танзанита, показано, что данное стекло подходит в качестве материала для имитации этого драгоценного камня.

Таблица 1 - Описание цвета синтезированных образцов стекол в цветовых системах CIE L*a*b*, RGB, CMYK, XYZ в толщине 5 мм

Цвет / концентрация CoO	Название PANTONE	CIE L*a*b*	RGB	CMYK	XYZ
0.1	Perano	79,51; -1,66; -21,04	177; 182; 237	25%, 23%, 0%, 7%	54, 56, 87
0.2	Chetwode blue	66,58; -0,93; -30,15	133; 141; 216	38%, 35%, 0%, 15%	32, 29, 69
0.4	Iris	46,61; 12,07; -55,02	77; 74; 203	62%, 64%, 0%, 20%	16, 11, 58
0.6	Blue bonnet	27,69; 51,11; -93	50; 13; 215	77%, 94%, 0%, 16%	14, 6, 65

Таблица 2 – Сравнение некоторых физико-химических и цветовых характеристик стекла состава $65\text{ZnO}-10\text{SiO}_2-25\text{B}_2\text{O}_3$ масс. % и танзанита

	Формула	Плотность, г/см ³	Показатель преломления	Твердость
Танзанит	$\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$	3,55	1,695	6,5
Имитация	$\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CoO}$	3,74	1,690	6,5
	Цвет GIA	Тон GIA	Насыщенность GIA	
Танзанит	P-B	vl-exd	B 5/3 - 5/6	
Имитация	V-bV	m-vd	B 5/4 - 5/6	

Выводы

Исследована зависимость спектральных и цветовых характеристик от концентрации кобальта для цинк боросиликатного стекла состава $65\text{ZnO}-25\text{B}_2\text{O}_3-10\text{SiO}_2$ с содержанием CoO 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 масс. %. Установлено, что по спектральным и цветовым характеристикам синтезированные стекла подходят для имитации танзанита.

Список литературы:

- Lakshminarayana G., Buddhudu S. Spectral analysis of Mn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} : $\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{PbO}$ glasses // Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy. – 2006. – V. 63. – №. 2. – P. 295-304.
- Yoon I. Absorption spectra of transition metal ions in glasses as functions of oxygen pressure, temperature, and composition. – Iowa State University, 1977, p. 314.

3. Duan X. et al. Spectroscopic properties of Co^{2+} : ZnAl_2O_4 nanocrystals in sol-gel derived glass-ceramics // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2003. – V. 64. – №. 6. – P. 1021-1025.
4. Bauer H. Zur Kenntnis der wasserfreien Zinkborate // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1963. – T. 320. – №. 5-6. – C. 306-316.
5. Taylor P. et al. Microstructures and phase relationships of crystalline oxidation products formed on unused CANDU fuel exposed to aerated steam and aerated water near 200 degrees C. – 1991.
6. Eldem M. A. Phase equilibria in the system $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ at 950 °C / M. A. Eldem, B. R. Orton, A. Whitaker // *Journal of Materials Science*. – 1987. – Vol. 22. – № 11. – P. 4139-4143.
7. Ingerson E., Morey G. W., Tuttle O. F. The systems $\text{K}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$, $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, and $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ // *American Journal of Science*. – 1948. – Vol. 246. – №. 1. – P. 31-40.
8. LTCC and Bulk $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ Composites for SubmillimeterWave Applications / D. Szwagierczak, B. Synkiewicz-musialska, J. Kulawik, N. Pałka. – 2021.
9. Study on the $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramic with DTA, XRD and SEM / M. Li, M. Wang, M. Wang [et al.] // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Vol. 683. – P. 42-45.
10. Hamilton E. H. Properties of zinc borosilicate glasses / E. H. Hamilton, R. M. Waxler, J. M. Nivert // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. – 1959. – Vol. 62. – № 2. – P. 59.
11. Hoffman L.C., Kupinski T.A., Thakur R.L., Wely W.A. The Low-temperature viscosity of glass // *Journal of Society of Glass Technology*. 1952. Vol. 36. P. 196-216.
12. Weyl W. Atomistic Interpretation of the Melting of Simple Compounds// *Journal of Physical Chemistry*. 1955. Vol. 59. № 2. P. 147-151.

УДК 504.05/06;65.01;69.009

Аверочкин Е.М., Волосатова А.А., Потапова Е.Н.

Ответственный выбор поставщиков строительных материалов

Аверочкин Евгений Михайлович, к. т. н., главный научный сотрудник

Волосатова Арина Андреевна - заместитель директора ФГАУ «НИИ «ЦЭПП» по связям с органами государственной власти

Федеральное государственное автономное учреждение «Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики»

Потапова Екатерина Николаевна – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Показана роль «устойчивого строительства» в концепции устойчивого развития общества. Для оценки энергоэффективности заданий и сооружений важно определить критерии оценки. Ресурсоёмкости и углеродоёмкости производства тех или иных материалов должны прослеживаться на всем жизненном цикле зданий и сооружений. Необходимо учитывать не только влияние самого материала, но и процессов, сопровождающих его по жизненному циклу – от добычи сырья для его изготовления, до уничтожения, захоронения или, что более предпочтительно, повторного его использования для изготовления новых материалов. Это позволяет «замкнуть» жизненный цикл материала и решить экологические задачи – сократить количество отходов и обеспечить ресурсосбережение.

Ключевые слова: строительные материалы, ответственный выбор поставщиков, наилучшие доступные технологии, ресурсная эффективность, экологическая эффективность

RESPONSIBLE SELECTION OF SUPPLIERS OF BUILDING MATERIALS

Averochlin E.M.¹, Volosatova A.A.¹, Potapova E.N.²

¹Research Institute “Environmental Industrial Policy Centre”, the Town of Mytishchi, Russia

²D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia

The role of "sustainable construction" in the concept of sustainable development of society is shown. To assess the energy efficiency of buildings and structures, it is important to determine the evaluation criteria. The resource and carbon intensity of the production of certain materials should be traced throughout the life cycle of buildings and structures. It is necessary to take into account not only the influence of the material itself, but also the processes accompanying it along the life cycle – from the extraction of raw materials for its manufacture, to destruction, burial or, more preferably, its reuse for the manufacture of new materials. This allows you to "close" the life cycle of the material and solve environmental problems – to reduce the amount of waste and ensure resource conservation.

Keywords: construction materials, responsible sourcing, Best Available Techniques, resource efficiency, environmental performance

Введение

Развитые страны мира стремятся строить свою деятельность в соответствии с концепцией устойчивого развития. Постепенно социальные и экологические аспекты становятся вспомогательным инструментом бизнеса. В концепции устойчивого развития общества особая роль отводится «устойчивому строительству». Под «устойчивым строительством» понимают практику создания структур и использования процессов, которые являются экологически ответственными и ресурсосберегающими на протяжении всего жизненного цикла здания от размещения до проектирования, возведения, эксплуатации, технического обслуживания, реконструкции и демонтажа [1-2]. При этом принципы и практики устойчивого строительства полезны практически во всех аспектах процесса строительства, на различных этапах и для различных заинтересованных сторон [3]. Почти все принципы и методы бережливого производства, оказывают положительное влияние на итоговую прибыль в процессе строительства. Сосредоточение внимания на управлении качеством приводит к большей стандартизации, что

подразумевает сокращение вариативности, что приводит к снижению производственных затрат (экономический эффект), повышению безопасности сотрудников (социальный эффект) и большей прозрачности (среди прочего, существенности экологических факторов).

Сегодня необходимо строить только энергоэффективные здания. При этом «зелеными» принято называть здания, строительство и эксплуатация которых оказывает минимальное воздействие на окружающую среду. Для оценки энергоэффективности заданий и сооружений важно определить критерии оценки.

Основные подходы к ответственному выбору строительных материалов

Промышленность строительных материалов (ПСМ) является сектором национальной экономики, который формирует прежде всего ресурсное обеспечение строительного комплекса [4]. В качестве основной сырьевой базы ПСМ используются нерудные полезные ископаемые. Производство цемента, извести, изделий из стекла и керамических материалов характеризуется высокой ресурсо- и энергоемкостью и связано со значительными

выбросами в атмосферу загрязняющих веществ. Поэтому при строительстве важно использовать материалы, не наносящие вреда окружающей среде.

Все больше зданий проходят сертификацию по рейтинговым системам зелёного строительства, что предоставляют конкурентные преимущества участникам строительной цепочки. Для оценки используют системы добровольной экологической сертификации. Их более 40. Наиболее известными международными системами «Зеленой» сертификации являются системы BREAM и LEED. В России большинство зданий получило сертификаты именно этих рейтинговых систем.

Объекты оцениваются по критериям: потребление энергии, транспорт, безопасность жизнедеятельности, здоровье и комфортная среда, вода, природные материалы, утилизация отходов, загрязнение, землепользование и экология и т. д.

Например, сертификация по системе BREAM состоит из пяти оценок и проводится в два этапа: на стадии проектирования и по завершению строительства. А вот баллы в системе BREEAM начисляются в соответствии с британским стандартом стандарт BES 6001 [5].

Требования Стандарта BES 6001 разделены на три группы:

- требования в области менеджмента организации (политика в области ответственных

поставок; соответствие законодательным требованиям; система менеджмента качества; система менеджмента поставщиков);

- требования в области менеджмента цепочки поставок (прослеживаемость материалов на протяжении цепочки поставок; СЭМ в цепочке поставок; Системы менеджмента охраны труда и промышленной безопасности в цепочке поставок);

- экологические и социальные требования.

Каждый раздел включает ряд требований. Каждый элемент является либо добровольным (тогда ему присваивается некоторое количество «баллов»), либо обязательным (тогда присваивается один «балл»).

В России существуют системы добровольной экологической сертификации - «Зеленые стандарты», НОСТРОЙ, GREEN ZOOM, EcoGreenOffice. Однако нет четкой прослеживаемости ресурсоёмкости и углеродоёмкости производства тех или иных материалов и жизненного цикла здания и сооружения.

Необходимо учитывать не только влияние самого материала, но и процессов, сопровождающих его по жизненному циклу – от добычи сырья для его изготовления, до уничтожения, захоронения или, что более предпочтительно, повторного его использования для изготовления новых материалов (рис. 1) [6].



Рис. 1 Жизненный цикл цемента и бетона

Это позволяет «замкнуть» жизненный цикл материала и решить экологические задачи – сократить количество отходов и обеспечить ресурсосбережение (рис. 2).

Известно, что ресурсоёмкость и углеродоёмкость производства строительных материалов во многом определяет экологический и углеродный след зданий и сооружений. Поэтому методологию установления классов экологичности зданий (зелёных строительных стандартов) целесообразно

распространить на выбор строительных материалов. И это соответствует целям и задачам зелёной экономики.

В настоящее время в российских стандартах зелёного строительства не рассматривается жизненный цикл строительных материалов. Единичные попытки были сделаны в рамках добровольной сертификации НОСТРОЙ, однако в стандартах были указаны европейские уровни, без привязки к нашим реалиям.

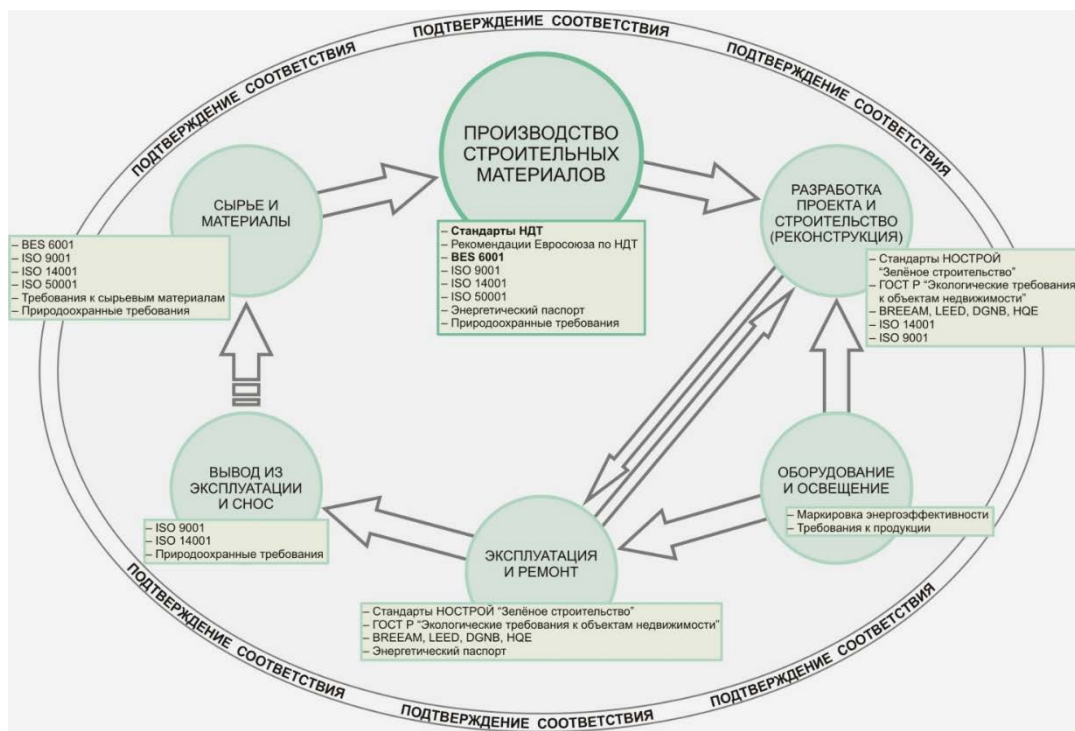


Рис. 2 Учёт экологических требований на протяжении жизненного цикла объектов «зелёного» строительства по [7]

Сведения о ресурсной и энергетической эффективности, а также углеродоемкости строительных материалов, наряду с показателями эмиссии загрязняющих веществ, достаточно полно описаны в информационно-технических справочниках по наилучшим доступным технологиям «Производство стекла» (ИТС 5-2022) [8], «Производство керамических изделий» (ИТС 4-2015) [9] и «Производство цемента» (ИТС 6-2022) [10]. Поэтому в качестве критериев выбора поставщиков строительных материалов следует учитывать и наилучшие доступные технологии. Потребление энергии, использование вторичных ресурсов, индикативные показатели углеродоемкости и технологические показатели выбросов загрязняющих веществ должны стать критериями ответственного выбора поставщиков продукции строительного сектора.

Заключение

Показатели наилучших доступных технологий позволяют определить уровни экологической, ресурсной и углеродной эффективности предприятия и одновременно стимулируют их к эколого-технологической модернизации. При выборе строительных материалов следует учитывать аспекты устойчивого развития

Список литературы

1. Basic Information | Green Building [US EPA]. archive.epa.gov.
2. Bourdeau, L. Sustainable development and the future of construction: a comparison of visions from

various countries// Building Research & Information. 1999. 27(6), 354–366. doi:10.1080/096132199369183

3. Solaimani, S., Sedighi, M. Toward a holistic view on Lean sustainable construction: a literature review// Journal of Cleaner Production. 2019. 119213. doi:10.1016/j.jclepro.2019.119213.

4. BES 6001: Issue 4.0. 2022. Framework Standard for Responsible Sourcing.

5. Фаликман В.Я. На пути к устойчивому строительству/ Сборник статей XIV Международного научного форума «Перспективные задачи инженерной науки» (Россия, Москва, 17 мая 2023 года). Международная инженерная академия. М: ООО «Инженерный центр «Импульс», РГУ им. А.Н. Косыгина, 2023. С. 136-150.

6. Производство цемента. Потапова Е.Н., Волосатова М.А. Энциклопедия технологий 2,0: Производство неметаллов/ [гл. ред. Скобелев Д.О.], ФГАУ «НИИ ЦЭПП». – Москва, Санкт-Петербург : Реноме, 2022. С. 207-318

7. Скобелев Д. О., Гусева Т. В., Молчанова Я. П., Аверочкин Е. М. Энергетическая и экологическая эффективность производства строительных материалов // Компетентность. 2011. № 9/90. С. 32-41.

8. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 5-2022 «Производство стекла».

9. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 4-2015 «Производство керамических изделий».

10. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 6-2022 «Производство цемента».

УДК 666.949

Анискин М.В., Корчунов И.В., Кубанская А.С.

Влияние нанокремнезема и комплексных добавок на прочностные характеристики цемента при различных температурах

Анискин Матвей Владимирович, магистрант кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; e-mail: aniskin-mv@yandex.ru;

Корчунов Иван Васильевич, ассистент кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; e-mail: korchunov94@bk.ru;

Кубанская Анастасия Сергеевна, бакалавр кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; e-mail: nastia.kubanskaia.01@mail.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

В статье представлены результаты исследования составов цемента с добавлением нанокремнезема Таркосил Т-20 в присутствии противоморозной добавки - поташ (K_2CO_3), а так же водоредуцирующей добавки – гиперпластификатора MasterGlenium ACE 430. Исследования прочностных характеристик цементного камня проводились как при положительной, так и при отрицательной температуре. По итогу работы были установлены оптимальные по свойствам составы, а также разработан состав с наилучшими характеристиками для дальнейшего изучения. Установлено, что составы, содержащие нанокремнезем обладают повышенной прочностью.

Ключевые слова: портландцемент, нанопорошок, отрицательные температуры, гиперпластификатор, противоморозная добавка.

INFLUENCE OF NANOSILICA AND COMPLEX ADDITIVES ON THE STRENGTH CHARACTERISTICS OF CEMENT AT DIFFERENT TEMPERATURES

Aniskin M.V.¹, Korchunov I.V.¹, Kubanskaya A.S.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The article presents the results of a study of cement compositions with the addition of Tarkosil T-20 nanosilica in the presence of an antifreeze additive - K_2CO_3 , as well as a water-reducing additive - MasterGlenium ACE 430 hyperplasticizer. Studies of the strength characteristics of cement stone were carried out both at positive and at negative temperatures. As a result of the work, compositions that were optimal in terms of properties were established, and a composition with the best characteristics was developed for further study. It has been established that compositions containing nanosilica have increased strength than compositions without its addition.

Key words: Portland cement, nanopowder, negative temperatures, hyperplasticizer, antifreeze additive.

Введение

Бетон в строительстве используется повсеместно: для заливки фундаментов, в дорожном строительстве, гидросооружениях, несущих опорах. Поэтому необходимо обеспечить долговечность этих сооружений во избежание неблагоприятных происшествий. Многие физико-механические характеристики бетонов обуславливаются качеством используемого цемента. Чтобы цемент имел лучшие показатели прочности и оптимальное время схватывания необходимо обеспечить температуру порядка +15 °С. Однако, из-за сурового климата в большей части России приходится проводить цементно-бетонные работы при температурах на порядок ниже, из-за этого появляются дополнительные сложности при строительстве.

Для решения проблем с бетонированием при пониженных температурах все шире применяются

противоморозные добавки, суперпластификаторы и другие эффективные модификаторы структуры и свойств бетона, тонкодисперсные минеральные наполнители, новое эффективное оборудование. [1]

В статье будет рассмотрено влияние нанокремнезема и сопутствующих добавок на физико-химические свойства составов при различной температуре твердения.

Экспериментальная часть

Всего было разработано 3 состава цемента, каждый из которых содержал 0,25% противоморозной добавки K_2CO_3 (далее ПМ), нанокремнезем Таркосил Т-20 (далее НК) с содержанием 1%, 2%, 3%, так же для уменьшения водопотребности вводился гиперпластификатор MasterGlenium ACE 430 (далее ГП). Ниже представлены исследуемые составы, а также нормальная плотность цементного теста (табл. 1).

Таблица 1- Исследуемые составы и нормальная плотность

№ состава	Содержание компонентов, %				
	Цемент (ПЦ)	Нанокремнезем (НК)	MasterGlenium ACE 430 (ГП)	Поташ (ПМ)	НГ
1	99	1	0,7	0,25	25,5
2	98	2	0,7	0,25	25,5
3	97	3	0,7	0,25	25,5
4	100	0	0,7	0,25	25

При добавлении нанокремнезема нормальная плотность образцов почти никак не меняется и почти равна между собой у всех трех составов с разным процентным содержанием НК.

Начало схватывания у всех образцов начиналось не позже, чем через 20 минут, в то время как у образцов с добавлением нанокремнезема начало схватывания происходит очень быстро (около 5 минут), а конец через 15-20 минут, в то время, как у контрольного состава через 20 минут только начинается схватывание, и только через 55 минут схватывание заканчивается.

Раздел 1. Введение НК в состав

При добавлении НК очень важно правильно ввести его в состав. Наночастицы обладают большой поверхностной энергией вследствие чего обладают повышенной склонностью к агломерации, а размер агломератов может достигать несколько микрометров.

Для предотвращения слипания наночастиц их вводили в воду затворения и постепенно нагревали ее до 70-80 °С. Этот способ введения позволяет установить седиментационно-диффузионное равновесие, которое с повышением температуры способствует не только диспергированию агрегатов,

но и выравниванию концентрации частиц по всему объему воды. [2-3]

Раздел 2. Определение прочностных характеристик у составов при температуре +20°С

Для определения прочностных характеристик образцов были изготовлены серии по 12 образцов каждого состава, набирающие свою прочность при температуре +20°С. Испытания проводились на 2, 7, 14, 28 сутки, ниже приведены графики прочности на изгиб и на сжатие (рис. 1(а)).

Изучение кинетики твердения составов показало, что на третьи сутки можно наблюдать примерно одинаковую прочность на изгиб у состава 1 и состава 2 (9,7 и 9,5 МПа соответственно), прочность составов 3 и 4 меньше, чем у первых двух и составляет 7,9 МПа и 6,5 МПа соответственно. На 7 сутки прочность составов лежит в промежутке между 10,1 МПа и 11,1 МПа, при чем третий состав показал лучшую прочность. Спустя 14 сут прочность на изгиб Состав 1 наибольшая (13,2 МПа). Состав 4, напротив, показал наименьшую прочность в указанный период (около 80 % от прочности Состав 1). Составы 2 и 3 лежат в промежутке. Но спустя 28 дней все образцы набирают примерно равную прочность от 15,2 МПа до 15,4 МПа.

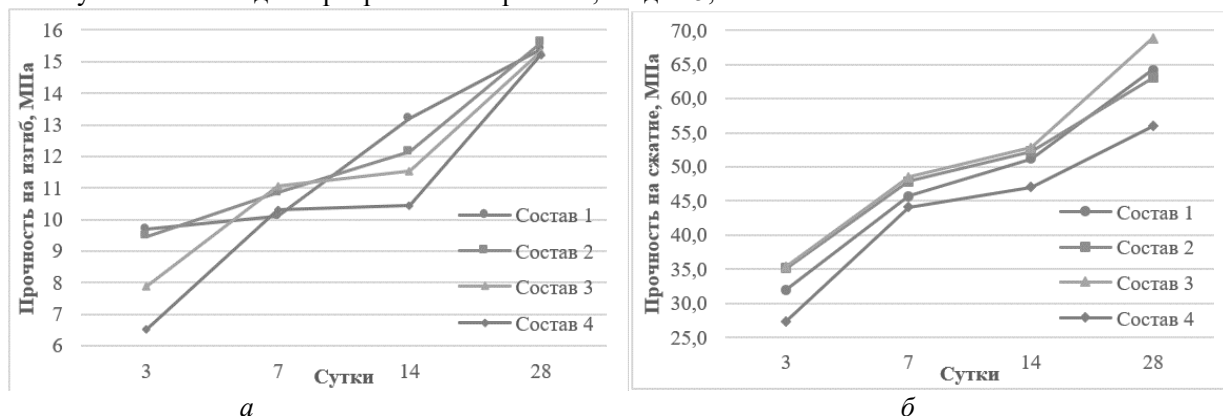


Рисунок 1 - Прочность на изгиб (а) и сжатие (б) исследуемых составов при температуре +20°С

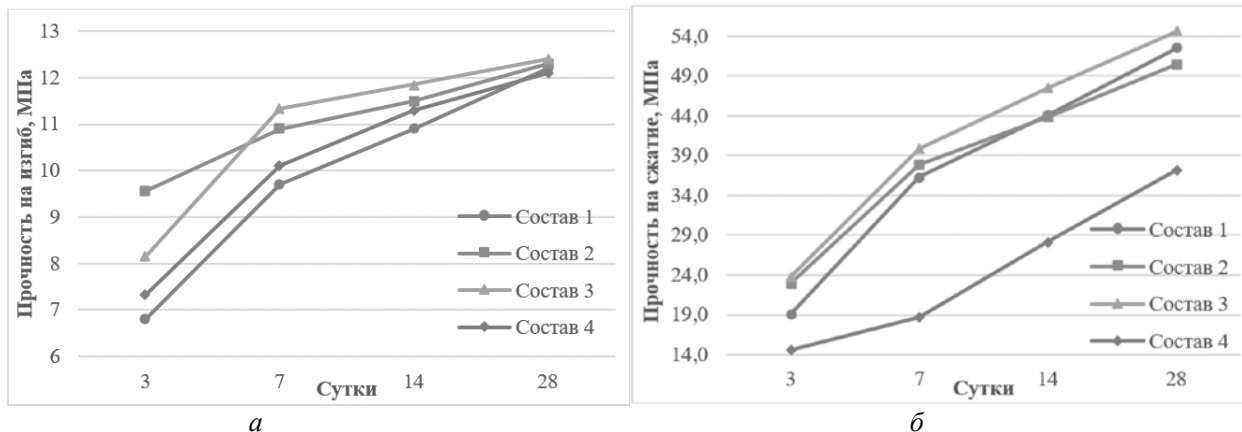
При исследовании прочности на сжатие (рис. 1(б)) уже на третьи сутки видно положительное влияние нанодисперсной добавки (прочность выше на 15-23 %, чем у состава 4 (без добавления НК)). На 7 сутки лучшими по прочности являются 2 и 3 составы, а 4 состав все так же хуже остальных. Спустя 2 недели составы с НК набрали 98-100% марочной прочности. На 28 сутки все составы набрали марочную прочность, лучшим оказался 3 состав, который набрал больше всего- 68,8 МПа, меньше всех набрал 4 состав- 56 МПа.

Раздел 3. Определение прочностных характеристик у составов при температуре -5°С

Испытания на прочность при отрицательной температуре так же проводили на 3, 7, 14, 28 сутки. Прочность на изгиб при отрицательной температуре (рис. 2(а)) на 3 сутки уже заметно ниже, чем

прочность при положительной температуре примерно на 10-30 %, так же стоит выделить лучший по прочности- 2 состав (9,6 МПа). Через неделю лучшая прочность у 2 и 3 составов 10,9 МПа и 11,3 МПа. На 14 сут 2 и 3 составы все так же набрали по прочности 11,5 МПа и 11,9 МПа соответственно, прочность 1 состава 10,9 МПа, а прочность 4 состава 11,3 МПа. Спустя 28 суток прочность всех составов примерно равна и составляет от 12,1 МПа до 12,4 МПа.

Прочность на сжатие у составов, которые твердели при отрицательной температуре меньше, чем у составов, твердевших при комнатной температуре, но в результате на 28 сутки составы с нанокремнеземом, твердевшие при отрицательной температуре набрали 96-104% марочной прочности, что является очень хорошим результатом, в то время, как состав 4 набрал только 71% (рис 2 (б)).

Рисунок 2- Прочность на изгиб (а) и сжатие (б) исследуемых составов при температуре -5°C

Раздел 4. Определение тепловыделения цементного теста

При введении нано дисперсной добавки Таркосил-20 в количестве 1%, 2%, 3% происходит повышение максимальной температуры на 10-12 °С по сравнению с составом 4 (без добавления НК) (Рис.3). Также можно отметить, что при введении нанокремнезема температура нарастает интенсивнее по сравнению с контрольным составом. Это

происходит благодаря механизму действия НК на цементную пасту, который оказывает благоприятное воздействие на структурообразование цементного камня посредством своей большой удельной поверхности реакция проходит быстрее. Так же нано- SiO_2 конденсируется из дисперсного состояния на сколах, ребрах, вершинах минералов и образует центры кристаллизации, вокруг которых образуются гидросиликатные фазы.

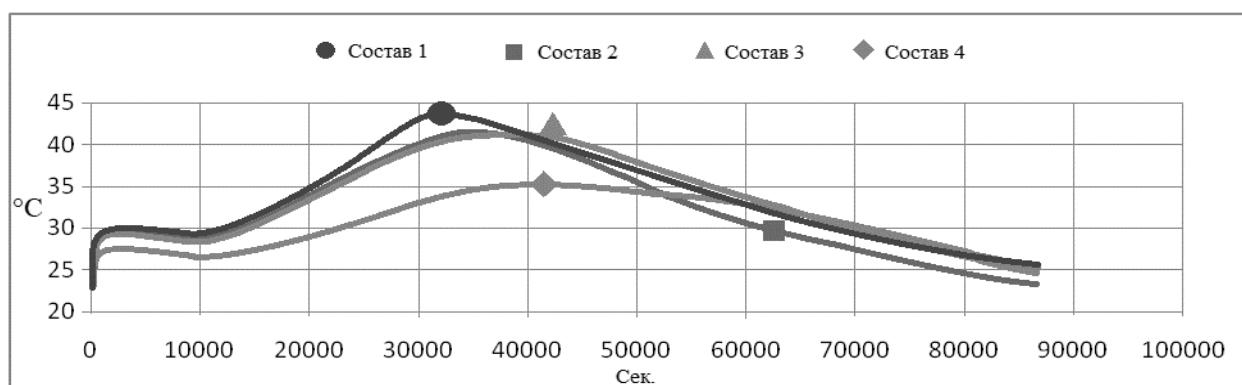


Рисунок 3- Влияние нанокремнезема на тепловыделение цемента

Выводы

Установлено, что добавление нанокремнезема повышает тепловыделение цемента на 10-12 °С, что благоприятно влияет на скорость его твердения при отрицательных температурах. Показано положительное влияние нано дисперсной добавки на прочностные характеристики цемента. При положительной температуре за 28 суток все составы с НК набрали 120-130 % марочной прочности, а при отрицательной температуре 96-104% от марочной прочности. Также был разработан оптимальный состав портландцемента с химическими добавками поташа (0,25 %) и гиперпластификатора MasterGlenium ACE 430 (0,7%) и содержащий 3 % Таркосила Т-20, который способен набирать

марочную прочность за 28 сут как при комнатной температуре, так и при температуре -5°C .

Список литературы

1. Королев, Е.В. Эффективность физических воздействий для диспергирования наноразмерных модификаторов / Е.В. Королев, А.С. Иноземцев // Строительные материалы. – 2012 - №4. - С. 76-88
2. Брыков, А.С. Ультрадисперсные кремнеземы в технологии бетонов: учебное пособие / А.С.Брыков. – СПб.:СПбГТИ(ТУ), 2009 – 27 с.
3. Урханова, Л.А. Мелкозернистый цементный бетон с нанодисперсным модификатором / Л.А.Урханова, А.В. Номоев, С.А.Лхасаранов, В.Ц. Лыгденов // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. – №4. – 2010 – С. 42-52

УДК 666.914

Аунг Чжо Ньейн, Китаева А.А., Потапова Е.Н.

Влияние вида цемента на состав и свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

Аунг Чжо Ньейн - аспирант 3-го года обучения факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: aungkyawnyein.94@gmail.com

Китаева Анна Александровна - бакалавр 4-го года обучения факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Потапова Екатерина Николаевна – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее составляли из высокопрочного гипсового вяжущего, цемента, активной минеральной добавкой метакеолин и водоредуцирующей добавки Melflux 5581. Изучено влияние вида цемента (портландцемент, белый портландцемент, сульфатостойкий портландцемент) и содержания гиперпластификатора на состав и свойства вяжущего. Показано, что наибольшей прочностью, водостойкостью характеризуется гипсоцементно-пуццолановое вяжущее с сульфатостойким портландцементом.

Ключевые слова: гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, вид цемента, активная минеральная добавка, метакеолин, прочность, водостойкость

INFLUENCE OF THE TYPE OF CEMENT ON THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF GYPSUM-CEMENT-POZZOLAN BINDER

Aung Kyaw Nyein¹, Kitaeva A.A.¹, Potapova E.N.¹

¹D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia

Gypsum-cement-pozzolan binder was composed of high-strength gypsum binder, cement, active mineral additive metakaolin and water-reducing additive Melflux 5581. The influence of the type of cement (Portland cement, white Portland cement, sulfate-resistant Portland cement) and the content of hyperplasticizer on the composition and properties of the binder was studied. It is shown that gypsum-pozzolan binder with sulfate-resistant Portland cement is characterized by the greatest strength and water resistance.

Keywords: gypsum-cement-pozzolan binder, type of cement, active mineral additive, metakaolin, strength, water resistance

Введение

При производстве воздушных вяжущих, основой которых является полугидрат сульфата кальция, в различных регионах России часто используется гипсовый камень, также известный как натуральный гипс. Процесс изготовления воздушных вяжущих требует меньше энергии, чем процесс изготовления портландцемента, наиболее важного гидравлического вяжущего. Однако, в отличие от цементного камня, затвердевшие гипсовые вяжущие обладают низкой прочностью, водостойкостью и морозостойкостью, поэтому область их применения относительно ограничена; в основном это отделочные и декоративные материалы, предназначенные для использования в воздушно-сухих условиях.

Водостойкость гипсовых изделий в настоящее время может быть повышена различными способами, чаще всего за счет снижения растворимости гипса. Для преобразования воздушных гипсовых вяжущих в гидравлические необходимо изменить составы на основе гипсовых вяжущих путем добавления различных видов портландцемента и активных минеральных добавок. Примером могут служить гипсоцементно-пуццолановые вяжущие (ГЦПВ), разработанные А.В. Волженским [1]. Вначале, изменяя соотношения компонентов в составе ГЦПВ, удалось повысить водостойкость и прочность

упрочненного материала. Однако, несмотря на более высокие физико-механические характеристики, чем у гипсовых вяжущих, было невозможно получить материалы, которые были бы столь же прочными и водостойкими, как цементные бетоны.

Полученные Волженским А.В. гипсоцементно-пуццолановые вяжущие характеризовались повышенной прочностью и водостойкостью, по сравнению с гипсовыми вяжущими, однако при длительном твердении происходило их разрушение. Исследование физико-химических процессов, происходящих во время отверждения материала, для определения причины такого поведения материала и разработки долговечной композиции, показало, что причиной разрушения затвердевшего материала было образование этtringита. Поэтому было необходимо найти более активные минеральные добавки, которые бы позволяли регулировать состав жидкой фазы твердеющей композиции и защищали ее от разрушения.

Проблема остается актуальной и по сей день. С целью рентабельности использования ГЦПВ необходимо добиться сохранения преимуществ гипсовых вяжущих – низкой энергоемкости и высокой скорости твердения. Для этого требуется совершенствование составов различными активными добавками, сочетающимися пуццоланические и

водоредуцирующие свойства [2-5]. Ранее чаще всего использовали минеральные добавки осадочного происхождения: диатомит, трепел, опока и другие. В настоящее время в качестве активных минеральных добавок, характеризующихся высокой пуццоланической активностью, называют метакаолин, который получают при термической обработке каолинитов.

Помимо активных минеральных добавок на свойства гипсоцементно-пуццолановых вяжущих должны оказывать влияние вид гипсового вид гипсового вяжущего и тип применяемого цемента.

Целью данной работы является изучение влияния вида цемента на состав и свойства гипсоцементно-пуццолановых вяжущих.

Экспериментальная часть

Для получения гипсоцементно-пуццоланового вяжущего использовали высокопрочное гипсовое вяжущее ООО «Samaragips» марки Г-16 (далее, ГВ Г-16); портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н ООО Хайдеберг Цемент Рус (далее, сокращенно ПЦ 42,5); портландцемент ЦЕМ I 52,5 Н ООО Хайдеберг Цемент Рус (далее, ПЦ 52,5); сульфатостойкий цемент ЦЕМ II А-Ш 42,5Н СС «ЛипецкЦемент» (ССЦ); портландцемент белый 1- 500-ДО ООО «ADNNA» (далее, БПЦ). В качестве активной минеральной добавки применяли метакаолин ООО «Пласт-Рифей» (далее, АДМ). Поскольку метакаолин – очень высокодисперсная добавка, повышающая водопотребность композиции, то для модифицирования состава и структуры гипсоцементно-пуццоланового вяжущего была взята водоредуцирующая добавка на основе эфиров карбоксилатов – гиперпластификатор Melflux 5581. Гиперпластификатор вводили в количестве от 0,1 до 0,5 % от массы вяжущего.

Вначале по ТУ 2131-62-69 определяли соотношение компонентов в составе ГЦПВ [6] (таблица 1).

Таблица 1. Составы гипсоцементно-пуццолановых вяжущих

Составы ГЦПВ	Компоненты ГЦПВ, %					АМД
	ГВ Г-16	Виды цемента			ССЦ	
		ПЦ 42,5	ПЦ 52,5	БПЦ		
1.	53,30	33,35				13,35
2.	53,30		33,35			13,35
3.	57,14			35,72		7,14
4.	57,14				35,72	7,14

Полученные результаты показывают, что чем активнее цемент, тем больше при его гидратации выделяется гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который будет взаимодействовать с АДМ. Поэтому при использовании портландцемента требуется больше метакаолина, чем в случае сульфатостойкого цемента.

Далее были изучены свойства гипсоцементно-пуццоланового теста (таблица 2) и камня (таблица 3) в присутствии гиперпластификатора Melflux 5581.

При введении водоредуцирующей добавки нормальная густота теста существенно снижается. Для составов 1 и 2 с портландцементом с 40,0 до 27,0-28,0 при введении 0,5 % гиперпластификатора. Для состава 3 с белым портландцементом с 38,5 до 24,0 %, и для состава 4 с сульфатостойким цементом – с 38,8 до 23,0 %.

В зависимости от состава ГЦПВ изменяются и сроки схватывания вяжущего. Причем для составов 1 и 2 сроки схватывания довольно короткие, практически одинаковые и не зависят от класса цемента. Для состава 3 начало схватывания изменяется от 2,5 до 6,0 мин, а конец схватывания – от 7,0 до 9,5 мин. А для состав 4 сроки схватывания еще немного возрастают – начало 5,0-8,0 мин, конец – 8,0-10,0 мин.

Таблица 2. Нормальная густота и сроки схватывания ГЦПВ

Виды цемента	Состав ГЦПВ	Кол-во Melflux 5581, %	НГ, %	Сроки схватывания, мин	
				начало	конец
ПЦ 42,5	1.1	0	40,0	2,5	4,0
	1.2	0,1	38,0	2,5	3,5
	1.3	0,3	32,0	2,5	4,0
	1.4	0,5	28,0	3,0	4,0
ПЦ 52,5	2.1	0	40,0	2,5	4,0
	2.2	0,1	37,0	2,5	4,0
	2.3	0,3	29,0	2,0	4,0
	2.4	0,5	27,0	2,0	4,0
БПЦ	3.1	0	38,5	2,5	7,0
	3.2	0,1	34,0	3,5	7,5
	3.3	0,3	26,7	4,0	7,5
	3.4	0,5	24,0	6,0	9,5
ССЦ	4.1	0	38,8	5,0	8,0
	4.2	0,1	32,6	5,5	8,0
	4.3	0,3	26,1	6,5	8,5
	4.4	0,5	23,0	8,0	10,0

Таблица 3 – Результаты испытаний ГЦПВ

Вида цемента	Состав ГЦПВ	Кол-во Melflux, %	Прочность, МПа, при		Водостойкость*		Пористость, %
			изгибе	сжатии	K _p	W, %	
ПЦ 42,5	1.1	0	7,5	32,4	0,69	13,6	16,4
	1.2	0,1	7,8	34,7	0,78	12,0	15,6
	1.3	0,3	11,2	53,7	0,82	8,7	10,8
	1.4	0,5	12,0	53,4	0,84	5,1	10,4
ПЦ 52,5	2.1	0	8,4	36,2	0,87	12,9	15,7
	2.2	0,1	9,3	50,4	0,91	9,4	13,3
	2.3	0,3	12,6	55,5	0,93	7,8	10,6
	2.4	0,5	14,6	55,9	0,94	2,1	9,5
БПЦ	3.1	0	8,4	40,4	0,8	12,5	21,0
	3.2	0,1	12,9	46,0	0,83	7,8	17,1
	3.3	0,3	13,5	56,2	0,94	5,0	12,4
	3.4	0,5	14,1	56,0	0,97	1,1	8,4
ССЦ	4.1	0	8,1	39,0	0,92	10,4	24,0
	4.2	0,1	10,0	46,4	0,94	6,4	18,0
	4.3	0,3	11,1	58,2	0,98	5,3	13,7
	4.4	0,5	10,1	49,5	0,94	5,9	10,0

* - коэффициент водостойкости (K_p), водопоглощение (W)

Снижение НГ (количества воды затворения) приводит к повышению прочностных показателей, как при изгибе, так и при сжатии. Однако в данном случае прочность модифицированных составов уже определяется характеристиками введенного цемента. Наибольшей прочностью при изгибе в возрасте 14,1 МПа характеризуется состав 3.4. Наибольшую прочность при сжатии – 58,2 МПа имеет состав 4.3. Этот же состав характеризуется повышенной водостойкостью – коэффициент водостойкости составляет 0,98.

Как видно из таблицы 3, с увеличением содержания модифицирующей добавки Melflux 5581 от 0,1 до 0,5 % возрастает прочность и при изгибе, и при сжатии, увеличивается коэффициент водостойкости, снижается водопоглощение и пористость затвердевшего гипсоцементно-пуццоланового вяжущего.

Заключение

Проведенные исследования показали, что в зависимости от вида используемого портландцемента меняется соотношение между гипсовым вяжущим, портландцементом и активной минеральной добавкой. При этом гидратационная активность цемента (класс прочности 42,5 или 52,5) не играет существенного значения. Важно, сколько в процессе гидратации будет образовываться гидроксида кальция Ca(OH)₂, который затем будет взаимодействовать с активными SiO₂ и Al₂O₃ из метакеолина с образованием гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, которые будут уплотнять твердеющую структуру гипсоцементно-пуццоланового камня и приводить к повышению прочности и, соответственно, водостойкости затвердевшего вяжущего.

Действие водоредуцирующих пластифицирующих добавок сводится к снижению требуемого для получения заданной пластичности

количества воды затворения. В случае использования активной минеральной добавки метакеолин это особенно важно, поскольку высокая дисперсность добавки существенно увеличивает водопотребность композиции. Поэтому ГЦПВ составов 1 и 2 без модифицирующих добавок характеризовались более высокими значениями нормальной густоты, по сравнению с составами 3 и 4.

Список литературы

1. Волженский А.В. Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, бетоны и изделия / А.В. Волженский, В.И. Стамбулко, А.В. Ферронская. – М.: Стройиздат, 1971. 318 с.
2. Потапова Е.Н., Исаева И.В. Повышение водостойкости гипсового вяжущего// Строительные материалы. 2012. № 7. С. 20-24.
3. Потапова Е.Н. ГЦПВ — как пример композиционного гипсового вяжущего// Alitinform №2 (63) 2021. С. 56-72.
4. Potapova E. Die Erhöhung der Wasserfestigkeit des Gipsbindemittels // 18. International Baustofftagung. 12-15. Septembr 2012. F.A.Finger-Institut für Baustoffkunde (Bauhaus-Universität Weimar), Weimar. Bundesrepublik Deutschland. Tagungsbericht. 2012. Band. 1. S. 1-1007/1-1011.
5. Potapova E., Kyaw Nian A., Tsvetkova E., Fischer H. Modification of the structure of gypsum-cement-pozzolanic binder // MATEC Web of Conferences. 2020. 329. 04007.
6. Галаутдинов А. Р., Мухаметрахимов Р. Х. Особенности гидратации модифицированного гипсоцементно-пуццоланового вяжущего // Строительные материалы. 2019. № 10. С. 58–63.
7. ТУ 21-31-62-89 «Гипсоцементнопуццолановое вяжущее вещество». Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1989. 19 с.

УДК 666.9-4

Бечин С.Н., Урбанов А.В., Потапова Е.Н.

Влияние модифицирующих добавок на свойства цемента**Бечин Святослав Николаевич**, магистрант кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;**Урбанов Андрей Витальевич**, аспирант кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;**Потапова Екатерина Николаевна**, д.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва, Миусская пл., 9.

В статье представлены результаты исследования прочностных свойств цементов с модифицирующими добавками, названными модификаторами качества цемента. Модификаторы качества цемента представлены композицией многоатомных спиртов с органическими и неорганическими компонентами. Показано, что введение 0,04-0,10 мас. % модификатора приводит к изменению прочностных показателей, как при изгибе, так и при сжатии. Для каждого модификатора установлены оптимальное содержание компонентов.

Ключевые слова: портландцемент, модификатор свойств, добавка в цемент, многоатомные спирты, прочность

INFLUENCE OF MODIFYING ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF CEMENTBechin S.N.¹, Urbanov A.V.¹, Potapova E.N.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The article presents the results of a study of the strength properties of cements with modifying additives called cement quality modifiers. Cement quality modifiers are represented by a composition of polyatomic alcohols with organic and inorganic components. It is shown that the introduction of 0.04-0.10 wt. % of the modifier leads to a change in strength parameters, both during bending and compression. The optimal content of components is set for each modifier.

Keywords: portland cement, property modifier, cement additive, polyatomic alcohols, strength

Введение

Цемент является одним из важнейших строительных материалов. Его изготавливают на крупных механизированных и автоматизированных заводах. По производству цемента наша страна занимает одно из ведущих мест в мире. Существует и требует своего решения проблема необходимости снижения энергопотребления и повышения качества получаемого материала при производстве цемента.

Измельчение клинкера это один из наиболее энергоемких, с точки зрения потребляемой электроэнергии. Энергозатраты на этой стадии составляют около 40 % электроэнергии, необходимой для производства цемента.

Применение интенсификаторов помола с целью повышения эффективности помольных агрегатов и сокращения энергозатрат, а как следствие, снижения

себестоимости продукции, является общей тенденцией в цементной промышленности. Можно выделить два основных направления ее развития: использование уже известных интенсификаторов, которые успешно применяются и дают хорошие результаты; поиск новых интенсификаторов, более дешевых.

Исходя из вышеизложенного, целью работы является поиск наиболее эффективного модификатора свойств цемента. В данном исследовании изучаются свойства цементного камня, в зависимости от содержания в нем различных модификаторов.

Экспериментальная часть

Для изучения влияния добавок был взят цемент ЦЕМ I 52,5 Н, в который вводили разное количество модификаторов качества (табл. 1).

Таблица 1. Исследуемые составы

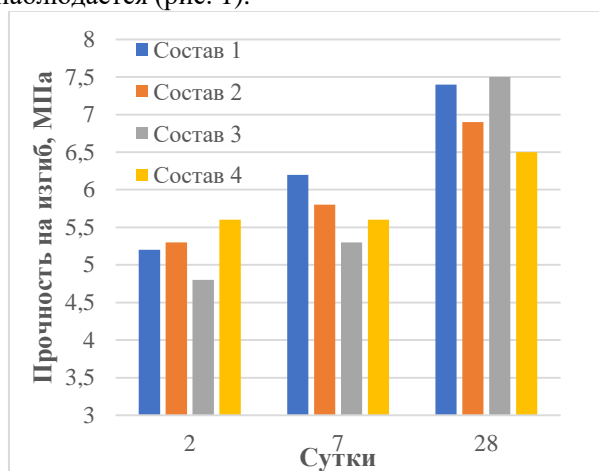
Составы	Содержание компонентов, %			
	Портландцемент	Модификатор №1	Модификатор №2	Модификатор №3
1	100	0	0	0
2	99,96	0,04	0	0
3	99,93	0,07	0	0
4	99,90	0,10	0	0
5	99,96	0	0,04	0
6	99,93	0	0,07	0
7	99,90	0	0,10	0
8	99,96	0	0	0,04
9	99,93	0	0	0,07
10	99,90	0	0	0,10

Модификаторы качества цемента представлены композицией на основе многоатомных спиртов: модификатор №1 – смесь многоатомных спиртов и аминов; модификатор свойств №2 – смесь многоатомных спиртов; модификатор №3 – смесь многоатомных спиртов, аминов и органических замедлителей. Введенные при помолу модификаторы качества затем участвуют в процессах гидратации и твердения цемента. Поэтому важно, чтобы введенная добавка не приводила к снижению прочности цементного камня.

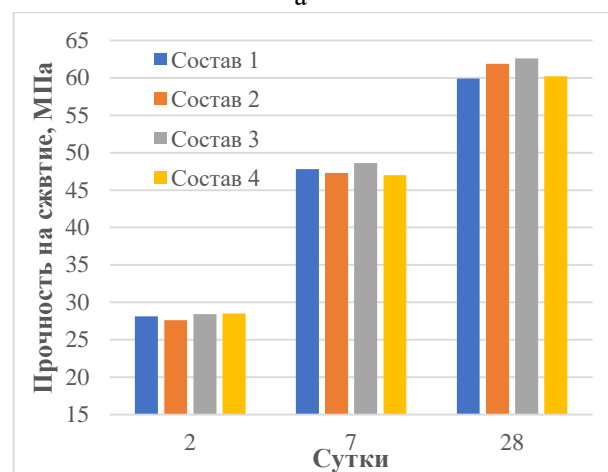
Для изучения влияния модификаторов качества на прочностные показатели цементного камня при изгибе и сжатии заформованные образцы-балочки твердели в воздушно-влажных условиях 28 сут.

Влияние модификатора свойств № 1 на свойства цемента

В возрасте 2 сут различия в прочности цементного камня с различным содержанием модификатора, как при изгибе, так и при сжатии, практически не наблюдается (рис. 1).



а



б

Рис. 1. Прочность на изгиб (а) и сжатие (б) составов с модификатором свойств №1

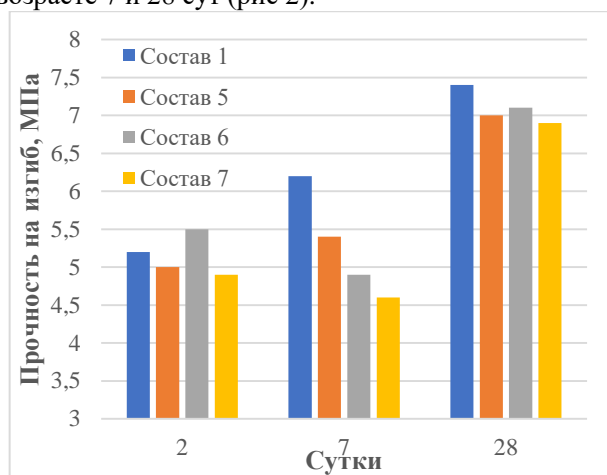
Увеличение прочности в возрасте 7 сут происходит при использовании 0,07 % добавки №1, при этом прочность на изгиб немного меньше (5,7 МПа против 6,2 МПа). Наибольшей прочностью в возрасте 28 сут характеризуется состав, содержащий 0,07 % добавки №1, прочность на сжатие – 62,6 МПа

(+ 5 %), прочность на изгиб – 7,5 МПа (сопоставима с контрольным образцом). Учитывая оба испытания, лучше всех себя показали образцы с содержанием 0,07 % добавки №1.

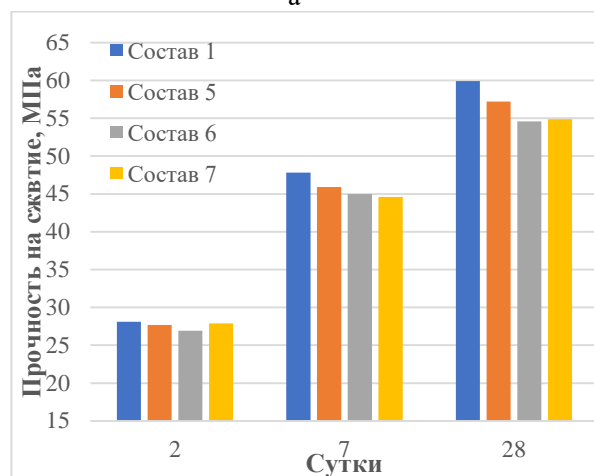
Таким образом, введение добавки №1 в состав цемента ЦЕМ I 52,5Н в дозировке 0,07 % позволяет увеличить прочность образцов на всех исследуемых сроках твердения.

Влияние модификатора свойств № 2 на свойства цемента

Введение добавки № 2 в состав цемента приводит к снижению показателей прочности на изгиб в возрасте 7 и 28 сут (рис 2).



а



б

Рис. 2. Прочность на изгиб (а) и сжатие (б) составов с модификатором свойств №2

Причем, введение максимальной дозировки (0,10 %) приводит к наибольшему падению прочности: в возрасте 7 сут прочность на изгиб снижается на 1,6 МПа, на сжатие – 3,2 МПа; в возрасте 28 сут – на изгиб (-0,5 МПа), на сжатие (- 5 МПа).

Таким образом, введение в состав цемента добавки №2 приводит к снижению прочностных характеристик исследуемого в работе цемента. Причем, снижение прочности напрямую зависит от количества введенной добавки.

Влияние модификатора свойств № 3 на свойства цемента

При введении в портландцемент модификатора свойств №3 наблюдается снижение прочности при

изгибе для всех составов, не зависимо от содержания введенного модификатора (рис. 3)

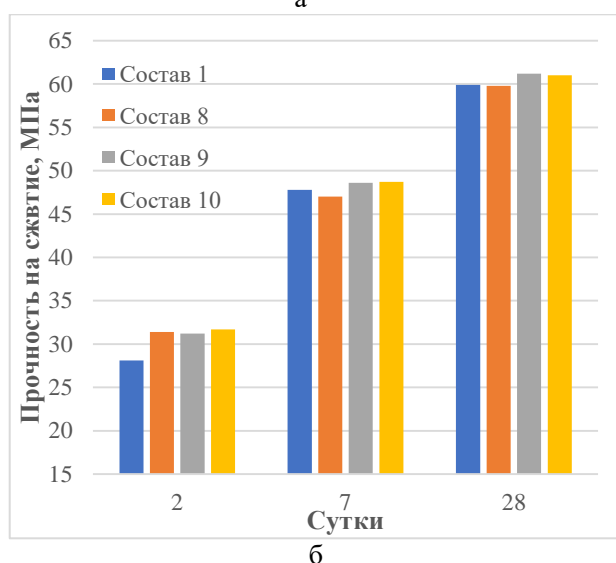
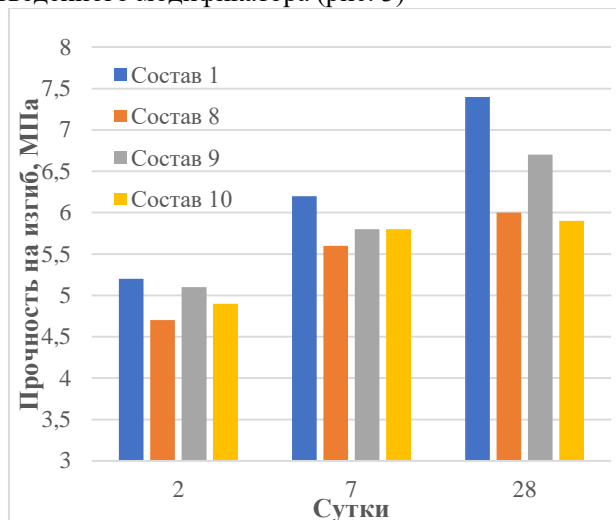


Рис. 3. Прочность на изгиб (а) и сжатие (б) составов с модификатором свойств №3

На графике видно, что введение добавки № 3 в состав цемента негативно сказывается на прочности на изгиб, кроме состава, содержащего 0,07% добавки

в возрасте 2 сут. Наименьшей потерей прочности на изгиб на всех сроках твердения характеризуется состав, содержащий 0,07 % добавки (7 сут - меньше на 7 %, 28 сут - меньше на 10 %).

Что касается прочности на сжатие – введение добавки существенно увеличивается начальную прочность в возрасте 2 сут (+ 11 %), однако к 7 и 28 сут процессы гидратации сравнялись по отношению к контрольному образцу. Количество введенной добавки не влияет огромной роли. Однако, стоит отметить, что лучшими показателями характеризуется состав 9, содержащий 0,07 % добавки № 3.

Заключение

В результате исследования были получены данные о прочностных показателях цементного камня с различным содержанием трех модификаторов качества, а также приведено их сравнение относительно контрольного образца, не имеющего в своем составе добавок. Образцы с добавкой № 2 показали отрицательные результаты: прочность на изгиб и на сжатие снижались обратно пропорционально количеству используемой добавки.

Наилучшим образом себя показал себя состав 3 (с содержанием 0,07 % модификатора № 1). Прочность на сжатие увеличивалась на всех сроках твердения, в то время как прочность на изгиб сравнительно с контрольным образцом была ниже на 2 и 7 сут, однако, на 28 сутки прочность на сжатие была сопоставима.

Список литературы

- Шахова Л. Д., Черкасов Р. А. Интенсификация процесса измельчения клинкера с применением интенсификаторов помола // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. 2014. № 4. С. 148–152.
- Шахова Л. Д., Черкасов Р. А., Березина Н. М., Манелюк Д. Б. Классификации технологических добавок при помоле цемента // Фундаментальные исследования. 2014. № 12–2. С. 295–299.

УДК 666.3.017

Волобуева Т.М., Елизарова Ю.А., Захаров А.И.

Высокотемпературные керамические материалы в системе $ZrO_2-Cr_2O_3$

Волобуева Татьяна Михайловна – обучающийся кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; tanya.volobueva.99@mail.ru.

Захаров Александр Иванович – д.т.н., профессор кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; alezakharov@bk.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Елизарова Юлия Александровна – инженер-технолог отдела разработки лакокрасочных покрытий и материалов; elizarovaua@mail.ru.

АО «Композит», Россия, Московская область, г. Королёв, ул. Пионерская, 4

В работе получены материалы состава $ZrO_2-Cr_2O_3$ с различным соотношением компонентов с использованием в качестве связки золя диоксида циркония. Для полученных керамических материалов были изучены физико-механические свойства и фазовый состав. Наиболее перспективным является материал $ZrO_2-Cr_2O_3$ с соотношением компонентов 9:1.

Ключевые слова: диоксид циркония, оксид хрома (III), высокотемпературная керамика.

HIGH TEMPERATURE CERAMIC MATERIALS IN THE SYSTEM $ZrO_2-Cr_2O_3$

Volobueva Tatyana Mikhailovna; Zakharov Aleksandr Ivanovich;

Mendeleev university of chemical technology of Russia, Moscow, Russia,

Elizarova Yulia Aleksandrovna

JSC Composite

In this work, materials of the composition $ZrO_2-Cr_2O_3$ with a different ratio of components were obtained using zirconium dioxide as a sol binder. Physicomechanical properties and phase composition were studied for the obtained ceramic materials. The most promising material is $ZrO_2-Cr_2O_3$ with a component ratio of 9:1.

Key words: zirconium dioxide, chromium oxide (III), high-temperature ceramics.

Введение

Современные конструкционные материалы, работающие при высоких (свыше 2000 °С) температурах, нуждаются в дополнительном защитном покрытии. Так применение покрытия способно увеличить срок службы конструкционных материалов, расширить области их эксплуатации. В качестве защитных покрытий может быть использована оксидная или бескислородная керамика, металлические или интерметаллические соединения. Основными требованиями для данных защитных материалов являются: высокая термостойкость, низкие значения коэффициента термического линейного расширения (ТКЛР) и значения теплопроводности, высокие температуры плавления.

Наиболее перспективным является использование керамических защитных покрытий. Так в работе [1] был изготовлен золь-гель технологией материал защитного покрытия составом $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ для карбидкремниевой керамики. В качестве исходных материалов использовали порошок оксида иттрия, изобутилат алюминия и тетраэтоксисилан. В результате работы был получен материал состава $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ с модифицирующей добавкой ZrO_2 при температуре спекания 1400-1450 °С. Использование золь-гель технологии позволило снизить температуру синтеза материала на 200-300 °С, что указывает на перспективность изготовления материалов данным образом, получить прочный материал с общей пористостью 5% и водопоглощением – 2 %.

В работе [2] были изготовлены покрытия толщиной 300 мкм состава $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$. Покрытие наносили методом воздушно-плазменного напыления (APS). Был подобран новый фазовый состав для данной системы со структурой, похожей на микроструктуру диоксида циркония при использовании его в температурах до 1300 °С. В данной работе большое внимание уделяется получению тетрагональной фазы компонентов системы для долговечности покрытия.

Использование диоксида циркония для систем высокотемпературной керамики является очень перспективным [3], благодаря его свойствам, представленным в таблице 1. Однако одним из важных особенностей диоксида циркония является его полиморфизм. Диоксид циркония имеет три полиморфных модификации: моноклинную, тетрагональную и кубическую. При полиморфных превращениях происходят объёмные изменения материала. Так при переходе из моноклинной фазы в тетрагональную при температурах ~1200 °С диоксид циркония теряет 7,7% своего объёма. При переходе же из тетрагональной фазы при температуре ~1000 °С в моноклинную происходит расширение объёма на 7,7%. Для предотвращения данных изменений в объёме диоксид циркония стабилизируют оксидами Ca, Y, Mg.

Оксид хрома (III) широко применим в качестве наполнителя для термостойких защитных покрытий. Основные свойства оксида хрома (III) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства диоксида циркония и оксида хрома (III) [4]

Свойство	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃
Температура плавления, °С	2600-2800	2435
Теплопроводность, Вт/(м·°С)	1,9 (100 °С) 2,2 (800 °С) 2,4 (1300 °С)	93,7
Прочность при изгибе, МПа	800-1000	-
Трещиностойкость, МПа×м ^{1/2}	10-12	-
ТКЛР, К ⁻¹	7,6×10 ⁻⁶	9,6×10 ⁻⁶ (20-1400 °С)
Химическая стойкость	+	-
Коррозионная стойкость	+	-
Ширина запрещённой зоны, эВ	3,3	3,1

Благодаря высокой температуре плавления, оксид хрома (III) способен повышать рабочие температуры. ТКЛР оксида хрома (III) и диоксида циркония относительно близки, что не должно вызывать в материале дополнительных термических напряжений.

Целью данной работы являлось получение керамических материалов в системе ZrO₂-Cr₂O₃ с добавлением золя диоксида циркония в виде связки, применяемых в качестве защитных покрытий.

Экспериментальная часть

Золь диоксида циркония изготавливали посредством гидролиза неорганических солей циркония с последующей их пептизацией азотной кислотой.

В качестве исходного соединения использовали оксихлорид циркония (ZrOCl₂). Раствор соли осаждали 5%-ным раствором гидроксида аммония при интенсивном перемешивании в соотношении 5 к 1. Образовавшийся осадок фильтровали на воронке Бюхнера и промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH. Промытый осадок пептизировали в присутствии азотной кислоты 4 часа при постоянном нагревании и перемешивании, при этом мольное соотношение азотной кислоты к катионам циркония составляло 1,1. На основе данного золя был получен ксерогель. Массовая концентрация диоксида циркония в ксерогеле составила 79%.

В качестве исходных соединений основы материалов был использован порошок диоксида циркония и порошок оксида хрома (III) чистотой не ниже «Ч».

Для стабилизации в исходный порошок диоксида циркония вводили в качестве добавки-стабилизатора кристаллогидрат нитрата иттрия (Y(NO₃)₃·6H₂O) (чистота «ХЧ») в количестве 8 мол. % с учётом потерь при прокаливании. Проводили совместное измельчение исходных компонентов в изопропиловом спирте на планетарной мельнице в барабанах из диоксида циркония. Измельчение проводили при скорости 350 об/мин. в течение 1 часа. Соотношение мелющих тел из диоксида циркония к порошку составляло 4 к 1. Далее проводили сушку в сушильном шкафу при 90 °С. После сушки порошок подвергался прокаливанию в

муфельной печи в окислительной среде с выдержкой 2 часа при температуре 900 °С. Скорость нагрева составляла 3 град/мин. После прокаливания порошки вновь измельчали на планетарной мельнице.

После этапа измельчения порошки вновь подвергали прокаливанию для их полной стабилизации и перехода диоксида циркония в кубическую фазу. Прокаливание проводили в муфельной печи в окислительной среде с выдержкой 2 часа при температуре 1300 °С. Скорость нагрева составляла 3 град/мин. После прокаливания порошки просеивали через капроновое сито с размером ячеек 05.

Для изучения размера полученных частиц твёрдого раствора диоксида циркония и оксида иттрия III был проведён гранулометрический анализ на лазерном анализаторе частиц. Распределение частиц по размеру представлено на рисунке 1. Средний размер частиц составил 14,50 мкм максимальный – 41,99 мкм. В дальнейшем порошок измельчали, средний размер частиц составил 2,6 мкм.

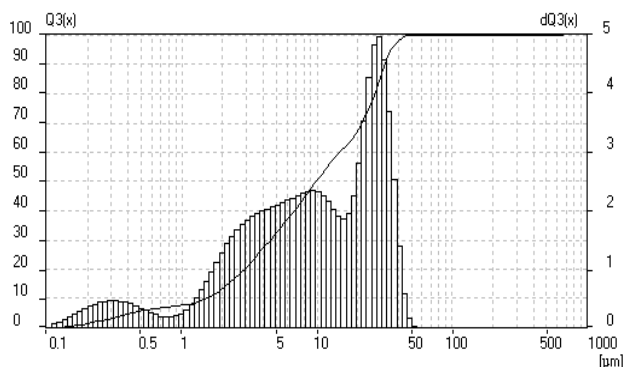


Рисунок 1 – Распределение частиц по размеру порошка диоксида циркония после прокаливания при 1300 °С

Для изучения фазового состава прокаленного порошка был проведён качественный рентгенофазовый анализ. Рентгенограмма приведена на рисунке 2.

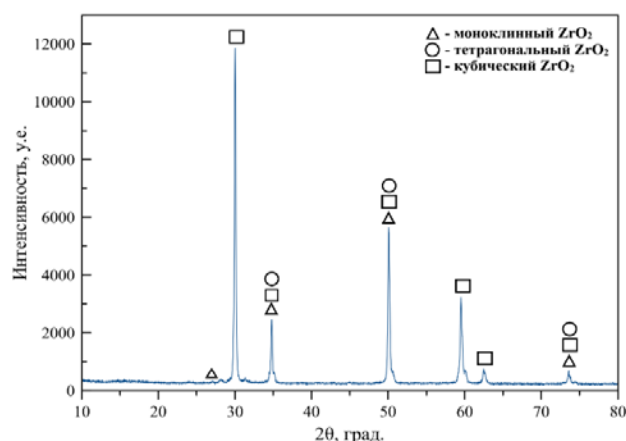


Рисунок 2 – Дифрактограмма порошка стабилизированного диоксида циркония

На рентгенограмме, представленной на рисунке 8, в ходе расшифровки было установлено, что присутствуют пики всех 3 полиморфных модификаций диоксида циркония. Однако совпадение пиков для кубической модификации (с) составило 83%, для тетрагональной (t) – 27%, для моноклинной (m) – 6%.

Компоненты систем $ZrO_2-Cr_2O_3$ были взяты в массовом соотношении 1:1, 2:1 и 9:1. Для компонентов с массовым соотношением 1:1 и 2:1 золь диоксида циркония вводился в виде раствора в количестве 16 масс. %. Для этого порошки ZrO_2 и Cr_2O_3 предварительно смешали по сухому способу, растворили ксерогель в дистиллированной воде и вводили в порошок. В пересчёте на твёрдую фазу диоксида циркония из золя ввели в количестве 2,52 масс. %. Для материалов состава $ZrO_2-Cr_2O_3$ с массовым соотношением 9:1 связку вводили в виде ксерогеля. Для этого все компоненты (порошки оксидов и ксерогель) совместно смешивали по сухому способу с мелющими телами из диоксида циркония при соотношении с порошком 4:1 в течение 1,5 ч. Затем в полученную порошковую смесь вводили раствор этилового спирта с водой в количестве 13 масс.%. В пересчёте на сухие компоненты из ксерогеля диоксида циркония ввели в количестве 8 масс.%. Образцы были отформованы полусухим прессованием при давлении 10 МПа в виде балочек и дисков.

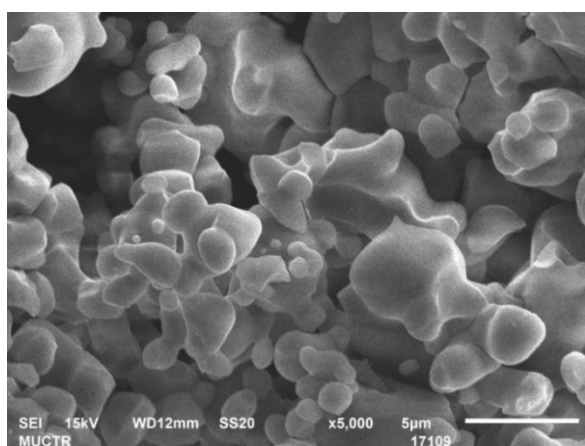
Для образцов состава $ZrO_2-Cr_2O_3$ с массовым соотношением 1:1 обжиг проводился при 1600 и 1700 °С в окислительной среде, для образцов $ZrO_2-Cr_2O_3$ с массовым соотношением 2:1 и 9:1 обжиг проводился при 1700 °С в окислительной среде. Скорость нагрева

составляла 3 град/мин, выдержка при максимальной температуре составила 2 часа.

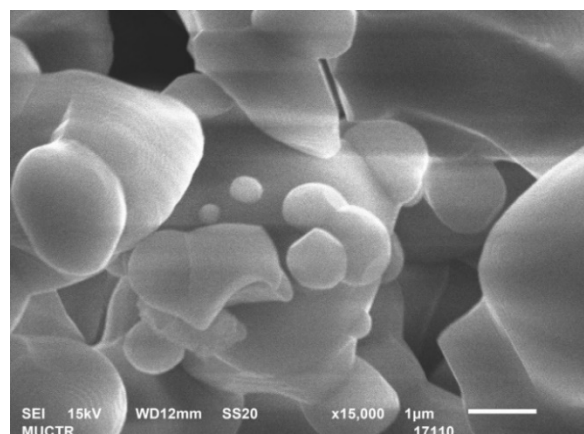
В результате обжига материал системы $ZrO_2-Cr_2O_3$ с массовым соотношением 1:1 при 1600 и 1700 °С был представлен пористой структурой (рис.3) и не обладал достаточной прочностью. Микроструктуру образцов состава $ZrO_2-Cr_2O_3$ с массовым соотношением 1:1 изучали с поверхности сколов образцов при увеличениях $\times 5000$, $\times 15000$ (рис.3). Материал имеет мелкокристаллическую структуру, зёрна кристаллов чётко очерчены, средний размер частиц составляет около 5 мкм, что соответствует исходному размеру частиц материала. На снимках видно начало припекания частиц, однако сильного процесса роста кристаллов не наблюдается.

Для изучения фазового состава был проведён качественный рентгенофазовый анализ. На рентгенограммах (рис.4) представлены пики двух фаз диоксида циркония – кубическая и моноклинная, а также пики ромбоэдрического оксида хрома III. Причём пики при 1600 и 1700 °С отличаются лишь интенсивностью, что свидетельствует о том, что увеличение температуры обжига не приводит к существенному изменению структуры материала.

После обжига образцов состава $ZrO_2-Cr_2O_3$ с массовым соотношением 2:1 и 9:1 были определены их физические и механические свойства (табл. 2).

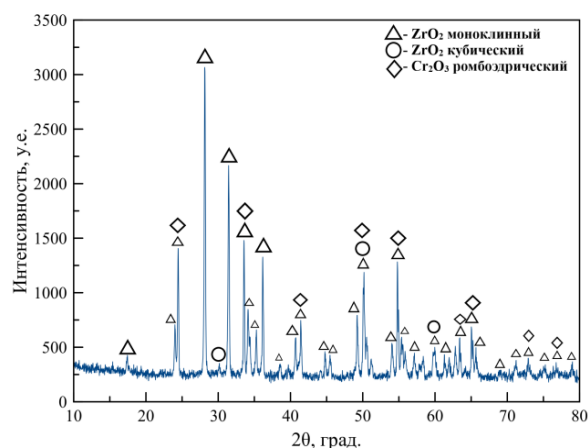


а)

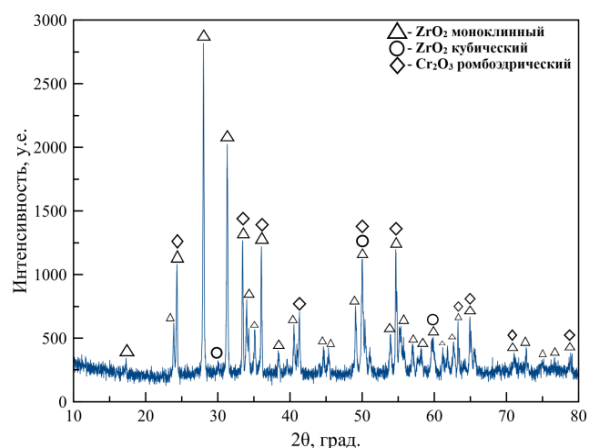


б)

Рис. 3. Поверхность образцов $ZrO_2-Cr_2O_3$ с массовым соотношением 1:1 с температурой обжига 1700 °С а) $5000\times$ увеличение 1700°С; б) $15000\times$ увеличение 1700°С



а)



б)

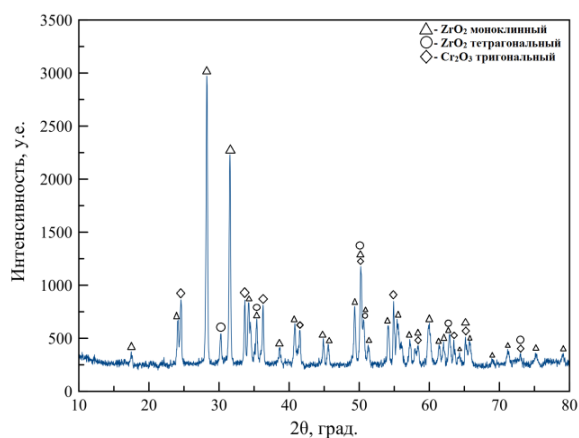
Рис. 4. Рентгенофазовый анализ $ZrO_2-Cr_2O_3$ с соотношением 1:1. а) 1600 °С; б) 1700 °С

Таблица 2. Физико-механические свойства образцов

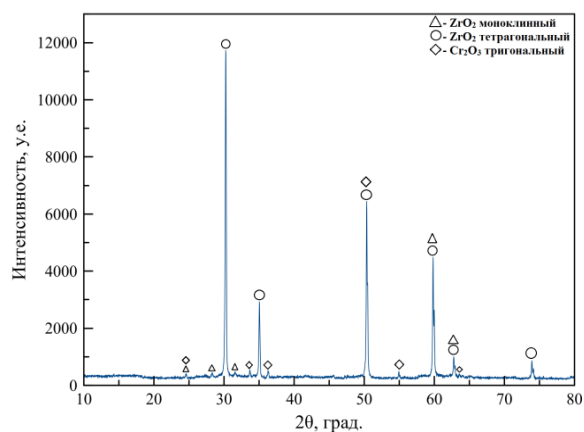
Состав	Линейная усадка, $\Delta L/L$, %	Открытая пористость, P_0 , %	Средняя плотность, ρ , г/см ³	Водопоглощение W, %	Предел прочности при трёхточечном изгибе, σ , МПа
ZrO ₂ -Cr ₂ O ₃ (2:1)	11,36	41,47	3,30	12,76	1,6
ZrO ₂ -Cr ₂ O ₃ (9:1)	10,26	23,68	4,24	5,61	15,7

Полученные образцы обладают высокой открытой пористостью. С увеличением содержания ZrO₂ в материале плотность увеличивается, так как плотность чистого диоксида циркония составляет 5,7 г/см³. Стоит отметить, что материал состава ZrO₂-Cr₂O₃ (9:1) показал высокие прочностные свойства при относительно высокой открытой пористости.

Для изучения фазового состава материалов ZrO₂-Cr₂O₃ с соотношением 2:1 и 9:1 также проводили рентгенофазовый анализ, результаты которого представлены на рисунке 5.



а)



б)

Рис. 5. Рентгенофазовый анализ ZrO₂-Cr₂O₃
а) соотношение 2:1; б) соотношение 9:1

Материал состава ZrO₂-Cr₂O₃ (2:1) в ходе обжига имеет три фазы, представленные на дифрактограмме (рис. 5,а). Оксид хрома (III) представлен тригональной сингонией. Диоксид циркония представлен моноклинной и тетрагональной модификацией. Стоит заметить, что интенсивность пиков тетрагональной модификации относительно моноклинной маленькие,

что свидетельствует о том, что в материале основной фазой является моноклинный диоксид циркония.

На дифрактограмме материала состава ZrO₂-Cr₂O₃ (9:1:0) (рис. 5,б) идентифицируются три фазы. Диоксид циркония представлен тетрагональной и моноклинной фазами. Также присутствует фаза тригонального оксида хрома (III). При этом не образуются твердые растворы хромита циркония. Кубическая фаза, которая фиксировалась на этапе подготовки порошка диоксида циркония исчезает. Связано это может быть с тем, что пики кубической и тетрагональной модификации накладываются друг на друга и могут не фиксироваться при расшифровке.

Заключение

Были получены материалы в системе ZrO₂-Cr₂O₃ с различным массовым соотношением исходных компонентов. Полученные высокотемпературные материалы обладают достаточно высокой пористостью, что определяет их низкую теплопроводность. Наиболее высокие механические свойства показал материал на основе ZrO₂-Cr₂O₃ с массовым соотношением компонентов 90:10. При значении открытой пористости 24% предел прочности при трехточечном изгибе составил 15,7 МПа. Данный материал может быть рекомендован для разработки защитного покрытия.

Список литературы

1. Ю.Е. Лебедева, Н.Е. Щеголева, В.А. Воронов, В.С. Ковалева, А.С. Чайникова, Влияние модифицирующей добавки оксида циркония на свойства керамических материалов системы Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂, полученных золь-гель методом//Труды ВИАМ – 2021 – №10 (104), 67с.
2. Девойно О.Г., Оковитый В.В., Плазменные теплозащитные покрытия на основе циркония с повышенной термостойкостью// Наука и техника – 2015 – №1, 35с.
3. Ю.А. Елизарова, Т.М. Волобуева, Н.Н. Гаврилова, А.И. Захаров, Керамика на основе диоксида циркония с использованием золь-гель технологии // Материалы XLII Всероссийской конференции, посвящённой 75-летию Государственного ракетного центра им. академика В.П. Макеева / Наука и технологии. Том 1. М.: РАН. 2022. С. 105-112
4. Физико-химические свойства оксидов. Справочник под ред. Самсонова Г.В. и др./Металлургия – Москва – 1978, 472с.
5. Solntsev St.S. High-Temperature Composite Materials and Coatings on the Basis of Glass and Ceramics for Aerospace Technics //Russian Journal of General Chemistry, 2011. V. 81. №5. P. 992–1000.

УДК 666.942.4/.7

Затяева Д.А., Бурлов И.Ю.

Повышение коррозионной стойкости цемента в присутствии термоактивированных глин

Затяева Дарья Алексеевна – магистрант 1-го года обучения кафедры композиционных и вяжущих материалов; e-mail: 9823038810@mail.ru.

Бурлов Иван Юрьевич – к.т.н. и.о. зав. кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

В статье затрагивается актуальность повышения стойкости и долговечности цементного камня с использованием термоактивированной минеральной добавки алюмосиликатного состава. Установлены процессы уплотнения структуры цементного камня, и повышение коррозионной стойкости путем роста дополнительных новообразований гидросиликатов кальция. Исследованы методы повышения предела прочности при изгибе/сжатии при воздействия агрессивной среды. Исследованы режимы температурной обработки алюмосиликатной добавки для оптимального процесса взаимодействия с кристаллогидратами цементного камня.

Ключевые слова: коррозионная стойкость, пуццоланическая активность глины, агрессивная среда, коррозия цементного камня.

INCREASING THE CORROSION RESISTANCE OF CEMENT IN THE PRESENCE OF THERMALLY ACTIVATED CLAYS

Zatyayeva Daria Alekseevna, Burlov Ivan Yurievich

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The article touches upon the relevance of increasing the durability and durability of cement stone using a thermally activated mineral additive of aluminosilicate composition. The processes of compaction of the cement stone structure, and an increase in corrosion resistance by the growth of additional calcium hydrosilicate neoplasms have been established. Methods of increasing the bending strength are investigated/compression when exposed to an aggressive environment. The modes of temperature treatment of an aluminosilicate additive for the optimal process of interaction with cement stone crystallohydrates are investigated.

Keywords: corrosion resistance, pozzolanic activity of clay, aggressive environment, corrosion of cement stone.

Введение

Железобетонные изделия проявляют прочность и долговечность при соответствии заданных свойств заявленным эксплуатационным характеристикам. Основным вяжущим для производства бетонов является портландцемент, поэтому устойчивость цемента к агрессивным средам достигается за счет минералогического состава клинкера, при пониженном содержании трехкальциевого алюмината (C_3A), а также умеренном количестве основного вяжущего минерала цемента – трехкальциевого силиката (C_3S). Коррозионную устойчивость цемента к агрессивным средам можно получить путем добавления пластификаторов или минеральных добавок для снижения нормальной густоты. Это позволит не только увеличить прочность готового изделия, но и позволит защитить изделие на протяжении всего срока эксплуатации.

Одним из решений для повышения долговечности строительных сооружений, а также уменьшения энергетических затрат при производстве цемента считается использование различных добавок в его составе. Минеральные добавки могут быть представлены в виде следующих материалов: гранулированный доменный или электротермофосфорный шлак, активные

минеральные добавки, добавка-наполнитель – известняк.

Минеральные добавки могут вводиться в состав цемента тремя способами: совместный помол цемента клинкера, гипса и добавки; отдельный помол цемента клинкера и гипса, минеральной добавки с дальнейшей гомогенизацией состава; добавление минеральной добавки на стадии дробления исходных материалов с дальнейшим обжигом во вращающейся печи.

Экспериментальная часть

Для исследования коррозионной стойкости цемента в агрессивных растворах сульфата натрия был выбран цемент Вольского Цементного завода ЦЕМ0 52,5Н (далее ПЦ).

Для повышения коррозионной стойкости цемента вводились термоактивированные глины двух месторождений: Подольского (глина 1) и Никольского (глина 2). Данные представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Химико-минералогический состав цемента

Содержание видов оксидов и элементов, (%)											ППП, %	Сумма
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Na ₂ O _{экв}	TiO ₂	P ₂ O ₅		
62,53	19,16	4,61	3,20	3,26	2,93	0,526	0,074	0,421	0,198	0,076	1,73	98,715
Содержание минералов в клинкере, (%)											Сумма	
C ₃ S		C ₂ S		C ₃ A		C ₄ AF		CaO _{св}				
71.3		7.0		4.8		12.20		1.7		97		

Таблица 2 Химический состав исходных глин

Наименование алюмосиликата	Содержание, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	TiO ₂
Глина 1	67,82	11,23	5,39	6,02	5,77	0,89	2,77	0,11
Глина 2	59,98	16,70	6,46	5,07	4,71		3,26	0,82

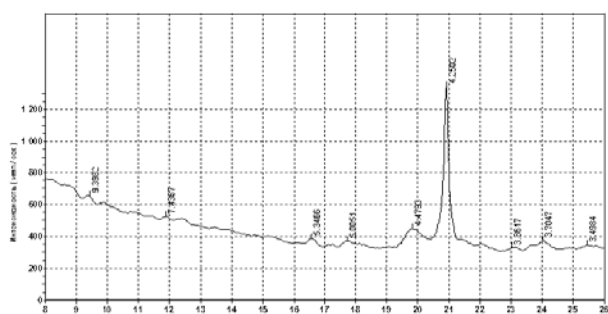


Рис. 1. РФА спектр глины 1

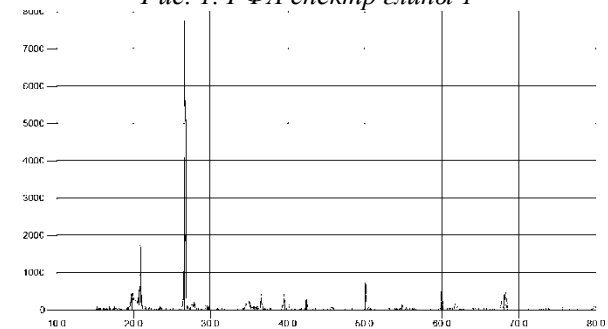


Рис. 2. РФА спектр глины 2

По данным рентгенофазового анализа минералогический состав глин 1 и 2 представлен оксидом кремния в виде кварца – 3,345 Å, а также минералом монтмориллонитом (Na_{0,3}(Al, Mg)₂[Si₄O₁₀](OH)₂ · 4H₂O) – 12.3–15.0 Å; 4.97–5 Å, 4.48 Å, 2.56 Å, 1.69–1.7 Å, 1.492–1.504 Å.

Для глин, обожженных при температурах от 600 до 700, была проверена пуццоланическая активность (табл. 3)

Тонкоизмельченная глина, введенная в состав цемента, в присутствии воды при нормальной температуре реагируют с раствором гидроксида кальция Ca(OH)₂, образуя гидросиликаты и гидроалюминаты кальция, которые уплотняют твердеющую систему и повышают прочность твердеющего материала. Данные физико-механических испытаний представлены в таблице 4.

Таблица 3 – Пуццоланическая активности глин в зависимости от режимов обжига

Компонент	Температура обжига, °С (τ = 60 мин)	Количество СаО, поглощенного 1 г добавки, мг	Компонент	Температура обжига, °С (τ = 60 мин)	Количество СаО, поглощенного 1 г добавки, мг
Глина 1	600	43	Глина 2	600	39
	650	45		650	44
	700	41		700	42

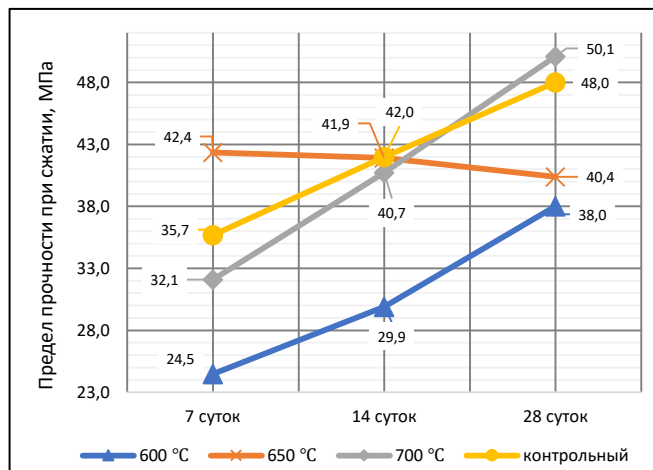
Таблица 4 – Физико-механические испытания образцов в воздушно-влажной среде

Состав образцов	Т обжига, °С	Содерж. глины, %	Прочность при сжатии (сутки), МПа			Состав образцов	Т обжига, °С	Содерж. глины, %	Прочность при сжатии (сутки), МПа		
			7	14	28				7	14	28
Щ + Глина 1	600 °С	10,0%	24,5	29,9	38,0	Щ + Глина 2	600 °С	10,0%	23,2	39,2	48,2
		15,0%	29,2	43,0	42,6			15,0%	24,6	27,2	39,6
	650 °С	10,0%	42,4	41,9	40,4		650 °С	10,0%	28,6	35,6	47,3
		15,0%	34,0	41,0	47,1			15,0%	32,1	39,4	45,9
	700 °С	10,0%	32,1	40,7	50,1		700 °С	10,0%	36,3	33,2	35,0
		15,0%	36,8	37,5	36,7			15,0%	40,2	41,6	42,3
Щ			35,7	42,0	48,0	Щ			35,7	42,0	48,0

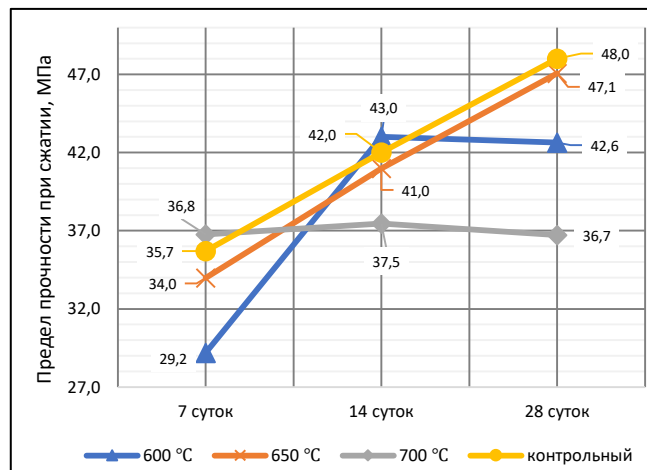
В составе глин присутствует активный оксид кремния, который связывает портландит в гидросиликаты кальция, тем самым уплотняя структуру цементного камня и повышая его прочность. Снижение предела прочности составов в возрасте 14 суток, предположительно, связано с перекристаллизацией низкоосновных гидросиликатов в среднеосновные, с дальнейшим уплотнением структуры цементного камня.

Образцы, в составе которых входили глины 1 и 2 с 10 масс. %, показали более высокие прочностные характеристики по сравнению с образцами с 15 масс. % глины в составе. Это связано с тем, что в образцах с меньшим содержанием глины, кинетика твердения происходит заметно быстрее, поскольку цемента в образцах содержится больше.

Для исследования коррозионной стойкости цементного камня, образцы были помещены в раствор сульфата натрия.

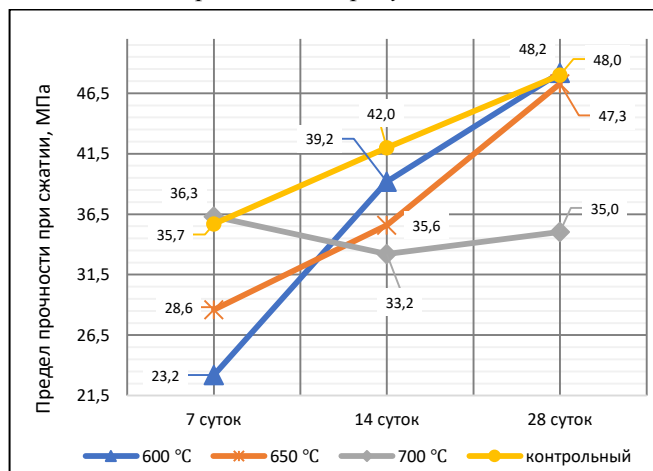


а.

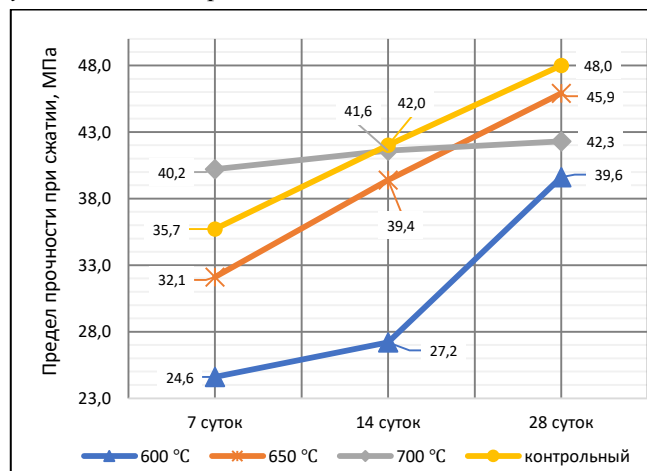


б.

Рис. 3 – прочность в присутствии глины 1 в воздушно-влажной среде; а – 10 масс. %, б – 15 масс. %



а.



б.

Рис. 4 – прочность в присутствии глины 2 в воздушно-влажной среде; а – 10 масс. %, б – 15 масс. %

Таблица 5 – Физико-механические испытания образцов в 5%-ном растворе сульфата натрия

Состав образцов	Т обжига, °С	Содерж. глины, %	Прочность при сжатии (сутки), МПа			Состав образцов	Т обжига, °С	Содерж. глины, %	Прочность при сжатии (сутки), МПа		
			7	14	28				7	14	28
Щ + Глина 1	600 °С	10,0%	16,3	25,6	39,6	Щ + Глина 2	600 °С	10,0%	14,3	25,7	31,5
		15,0%	12,7	39,4	43,1			15,0%	10,8	37,2	44,9
	650 °С	10,0%	15,9	37,3	45,5		650 °С	10,0%	11,9	33,1	40,2
		15,0%	12,4	38,2	42,6			15,0%	18,9	36,1	43,2
	700 °С	10,0%	11,9	34,6	47,8		700 °С	10,0%	16,8	27,3	36,4
		15,0%	16,9	33,7	38,6			15,0%	13,6	28,8	48,2
Щ			35,3	41,6	45,0	Щ			35,3	41,6	45,0

При анализе прочностей твердения цементного камня в воздушно-влажной и агрессивной средах, контрольные образцы показывают более высокую прочность на сжатие, по сравнению с образцами, в состав которых входит глины 1 и 2. Это объясняется тем, что степень гидратации цемента в присутствии глин заведомо ниже. Все образцы, содержащие в своем составе глины 1 и 2, имеют показатели прочности на сжатие на 5-10% ниже, нежели

контрольные. В дальнейшем в течение длительных сроков твердения образцов в нормальных и агрессивных средах, этот показатель прочности нивелируется, вследствие более высокой коррозионной стойкости «композиционных» составов. Они более коррозионностойкие и не имеют сбросов прочности, в отличие от контрольных бездобавочных образцов.

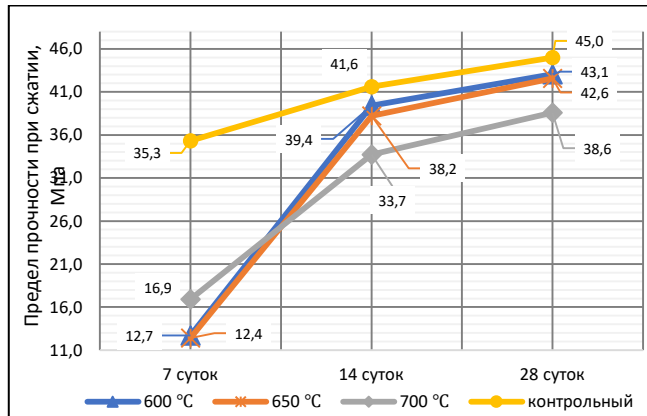
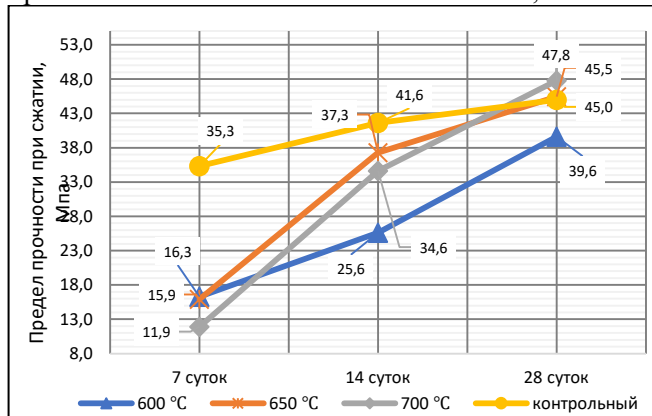


Рис. 5 – прочность в присутствии глины 1 в растворе сульфата натрия; а – 10 масс. %, б – 15 масс. %

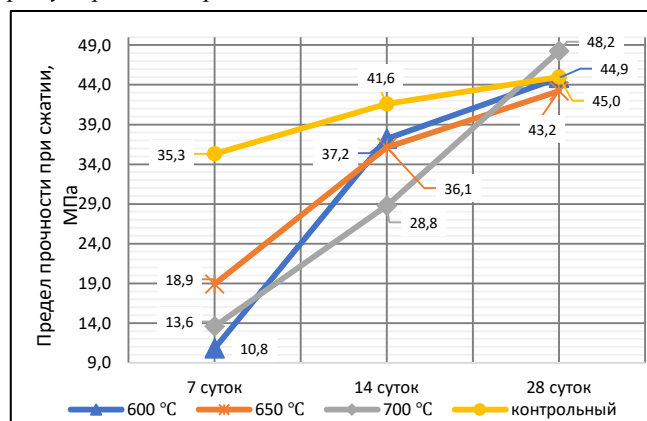
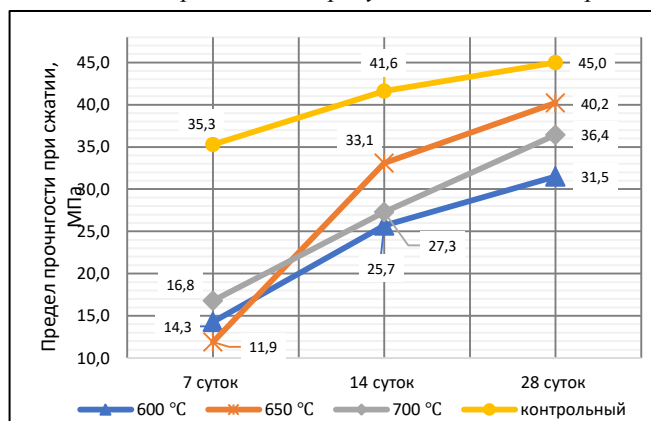


Рис. 6 – прочность в присутствии глины 2 в растворе сульфата натрия; а – 10 масс. %, б – 15 масс. %

В 5%-ном растворе сульфата натрия, как и в дистиллированной воде, из цементного камня вымывается портландит, что делает его структуру пористой и рыхлой. В глинах 1 и 2 присутствует минерал монтмориллонит, в состав которого входят гидроалюмосиликаты кальция. При взаимодействии гидроалюмосиликатов кальция с портландитом в цементном камне образуются низкоосновные гидросиликаты состава $mCaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$, а в присутствии сульфат-ионов образуется дополнительный этtringит.

Заключение:

Таким образом, в результате исследования установлено, что коррозионная стойкость повышается с добавлением термоактивированной алюмосиликатной добавки. Химический состав глин не влияет на повышение коррозионной стойкости цементного камня, а только температура термообработки глин выявляет различие в пуццоланической активности и повышении коррозионной стойкости камня.

Прочностные характеристики цементного камня, твердевшего в нейтральной и агрессивной средах,

различаются в следствие химической реакции разложения портландита, и снижаются на 10-15% в сравнении с контрольным.

Глина 1 показала более высокую реакционную способность в связывании портландита в цементном камне, и как следствие более высокие прочностные характеристики после воздействия агрессивной среды.

Список литературы

- ГОСТ 25592-2019 Смеси золошлаковые тепловых электростанций для бетонов Технические условия: дата введения 2020-06-01. – Москва: Изд-во стандартов, 2019. – 17 с
- Сивков, С. П Гидратация, твердение, свойства и процессы коррозии цементов / С. П Сивков, И. Ю Бурлов. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2021. – 72 с.
- Сватовская, Л. Б Активированное твердение цементов / Л. Б Сватовская, М. М Сычев. – Ленинград: Стройиздат, 1983. – 160 с
- Белоусов П.Е., Покидько Б.В., Закусин С.В., Крупская В.В. (2020). Количественные методы определения содержания монтмориллонита в бентонитовых глинах. Георесурсы, 22(3), с. 38–47.

УДК 666.9; 691.54

Киселев М.О., Потапова Е.Н.

Влияние минеральных добавок на свойства сульфоалюминатного цемента

Киселев Михаил Олегович – обучающийся 1-года магистратуры кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; misha.ki2018@yandex.ru

Потапова Екатерина Николаевна – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

В статье приведены результаты исследования процесса гидратации сульфоалюминатного цемента с минеральными добавками – известняком и метакаолином. Показано изменение структуры затвердевшего вяжущего в разные сроки твердения. Установлена зависимость прочностных испытаний от вида и количества вводимых добавок в сульфоалюминатный цемент.

Ключевые слова: сульфоалюминатный цемент, известняк, метакаолин, микроструктура, прочность.

THE EFFECT OF MINERAL ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF SULFOALUMINATE CEMENT

Kiselyov Mikhail Olegovich, Potapova Ekaterina Nikolaevna

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article presents the results of a study of the hydration process of sulfoaluminate cement with mineral additives – limestone and metacaolin. The change in the structure of the hardened binder in different periods of hardening is shown.

The dependence of strength tests on the type and quantity of additives introduced into sulfoaluminate cement has been established.

Keywords: sulfoaluminate cement, limestone, metacaolin, microstructure, strength.

Введение

Рост строительной отрасли, связанный с увеличением объемов строительства, требует повышения производства высококачественных строительных материалов. Особенности и элементы строительных конструкций, а также специфика их эксплуатации при различных видах агрессивного воздействия требуют создания цементов с особыми техническими характеристиками.

При этом экологические условия в мире, а также экономические показатели нашей страны, предполагают создание модернизированных строительных материалов многообразного использования. Сберегая ресурсы, следует уделять внимание максимальному использованию техногенного сырья.

Главной задачей цементной промышленности является расширение сырьевой базы за счет использования техногенных продуктов других отраслей технических производств. Утилизация промышленных отходов представляет собой одно из рациональных решений проблемы ликвидации загрязнения окружающей среды, а многотоннажность цементной промышленности позволит «потребить» их в больших количествах. В связи с этим сохраняет актуальность использование крупных промышленных отходов, таких как: солевые шлаки металлургических предприятий, фосфогипс и др.

Одним из специальных строительных материалов является сульфоалюминатный цемент (САЦ). Определяющий его свойства основной минерал – сульфоалюминат кальция $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ($\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$).

Преимущества сульфоалюминатных цементов заключаются в более низкой температуре обжига его

клинкера (1250-1350°C) по сравнению с портландцементным (1450°C); высокой гидратационной активности и быстром наборе прочности; отсутствии усадки или расширения в процессе твердения; коррозионной стойкости к агрессивным средам; низком выделении CO_2 в атмосферу при обжиге клинкера.

Так как в процессе обжига сульфоалюминатного клинкера (САК) в атмосферу выделяется тепло и углекислый газ нужно искать методы решения для их снижения. Одним из направлений является введения минеральных добавок в клинкер, таких как метакаолин и известняк, которые, с одной стороны, способствуют снижению количества клинкера без негативного влияния на свойства сульфоалюминатного цемента, а с другой стороны, будет уплотнять структуру затвердевшего цементного камня.

Экспериментальная часть

В работе использовали сульфоалюминатный цемент «Подольск-Цемент» (САЦ), известняк и метакаолин «Пласт-Рифей». На первом этапе добавки вводили в состав САЦ в количестве 15 и 30 % (Таблица 1).

Таблица 1. Экспериментальные составы

Составы	САЦ	Известняк	Метакаолин
Состав 1	100	0	0
Состав 2	70	30	0
Состав 3	70	0	30
Состав 4	85	15	0
Состав 5	85	0	15
Состав 6	70	15	15
Состав 7	80	10	10

Нормальная густота цементного теста и сроки схватывания определялись на приборе Вика (рис.1, 2).

При определении нормальной густоты, было выявлено что при введении метакАОлина, так как он мелкодисперсный, резко возрастает водопотребность с 44 % для цемента без добавок до 57 % (состав 3). Самые низкие показатель по водопотребности был у состава 2 с известняком – 38 %. Введение в цемент одновременно добавок метакАОлина и известняка приводит к показателям водопотребности контрольного образца (составы 6 и 7).

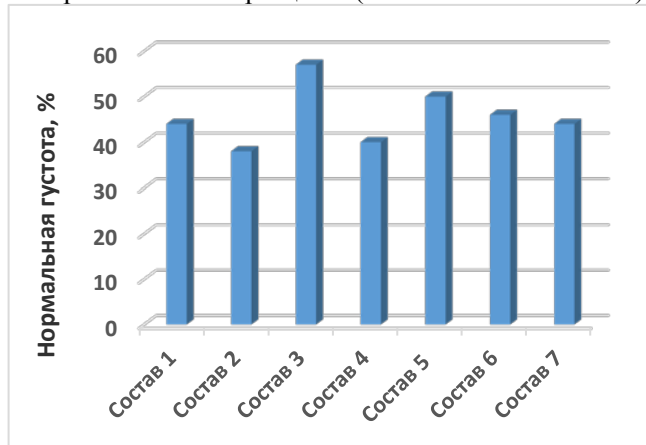


Рис. 1 Нормальная густота исследуемых составов

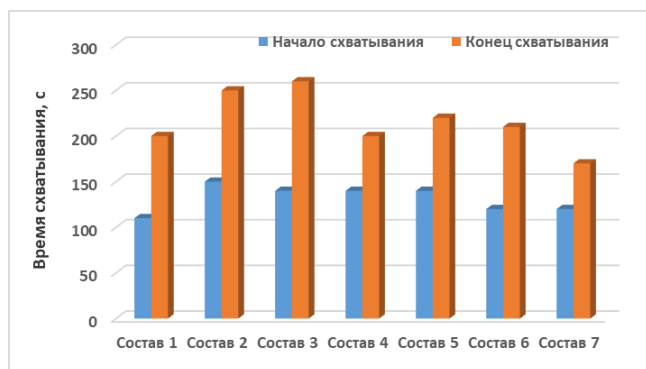


Рис. 2 Сроки схватывания исследуемых составов

Аналогично изменяются и сроки схватывания цементного теста (рис. 2). Начало схватывания бездобавочного цемента составляет 110 мин (состав 1) и повышается до 140 мин в присутствии метакАОлина (состав 3) и до 150 мин с добавкой известняка (состав 2). При этом конец схватывания увеличивается с 200 до 250-260 мин.

При совместном введении 15 % известняка и 15 % метакАОлина сроки схватывания сокращаются.

Прочностные характеристики затвердевшего цементного камня изучали на 1, 3, 7, 14, 21 и 28 сут. Полученные результаты показывают, что показатели прочности хорошо коррелируют с нормальной густотой цементного теста (рис. 3). Составы с метакАОлином показали снижение прочности при сжатии в 28 сут до 24 МПа. Это подтверждает тезис о том, что при введении метакАОлина следует всегда применять пластифицирующие добавки, которые будут снижать водопотребность вяжущего. Однако в композиции с известняком, составы с метакАОлином (состав 7) характеризуются повышенной прочностью – прочность сопоставима с прочностью бездобавочного цемента – 37,8 МПа.

Изучение микроструктуры затвердевшего цементного камня показало, что при введении в состав сульфОалюминатного цемента известняка и метакАОлина происходит изменение микроструктуры (рис. 4, 5).

СульфОалюминатный цемент быстро гидратируется за счет наличия в составе большого количества сульфОалюмината кальция. И в 1 сут гидратации в структуре присутствует много мелких гексагональных пластинок размером 1,5 мкм (рис. 4, а), которые можно отнести к CAH_{10} или на $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot H_{12}$.

В присутствии $CaCO_3$ структура немного меняется – появляются гексагональные пластинки с округлыми краями размером от 0,6 до 1,5 мкм (рис. 4, б). Вероятно начинают образовываться кристаллы четырехкальциевого монокарбонатного гидроалюмината $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot H_{12}$.

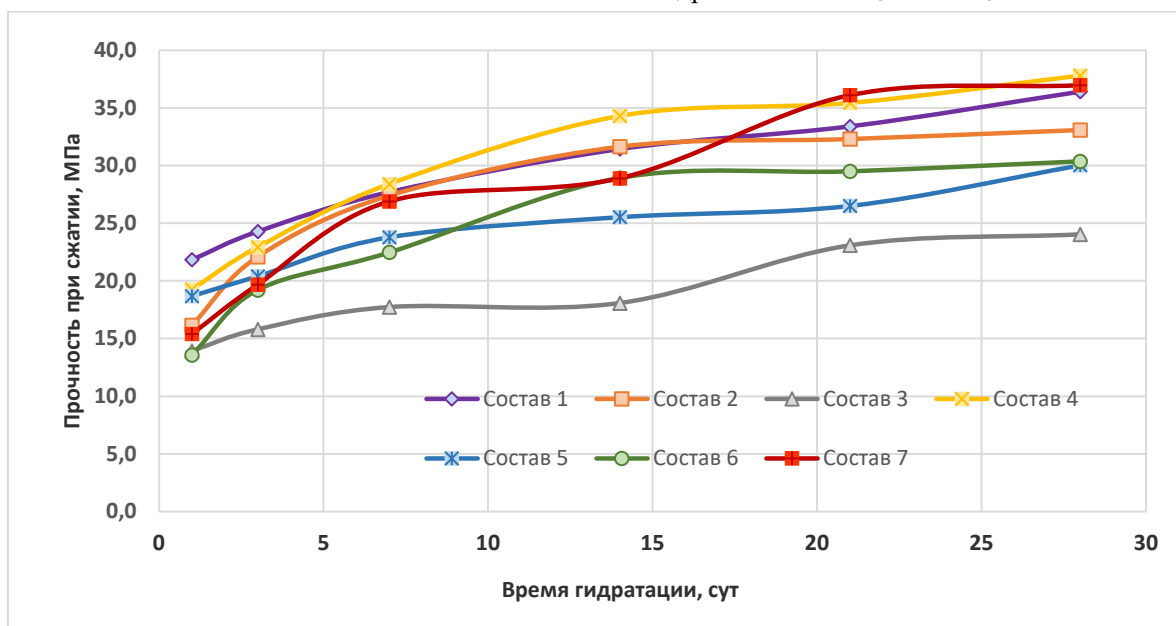


Рис. 3 Кинетика набора прочности цементного камня с добавками

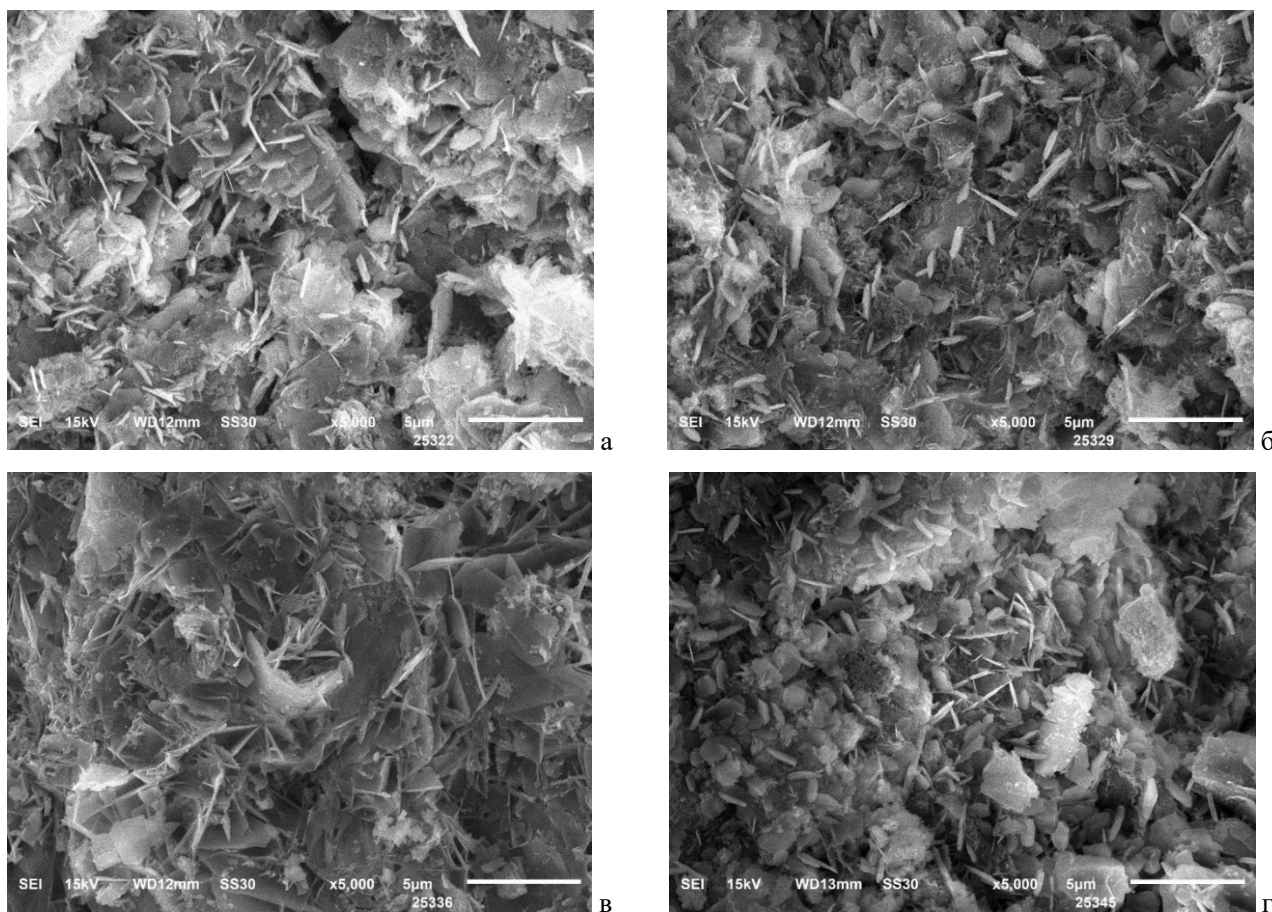


Рис. 4 Микроструктура цементного камня в возрасте 1 сут:
а – состав 1 (без добавок); б – состав 4; в – состав 5; г – состав 7

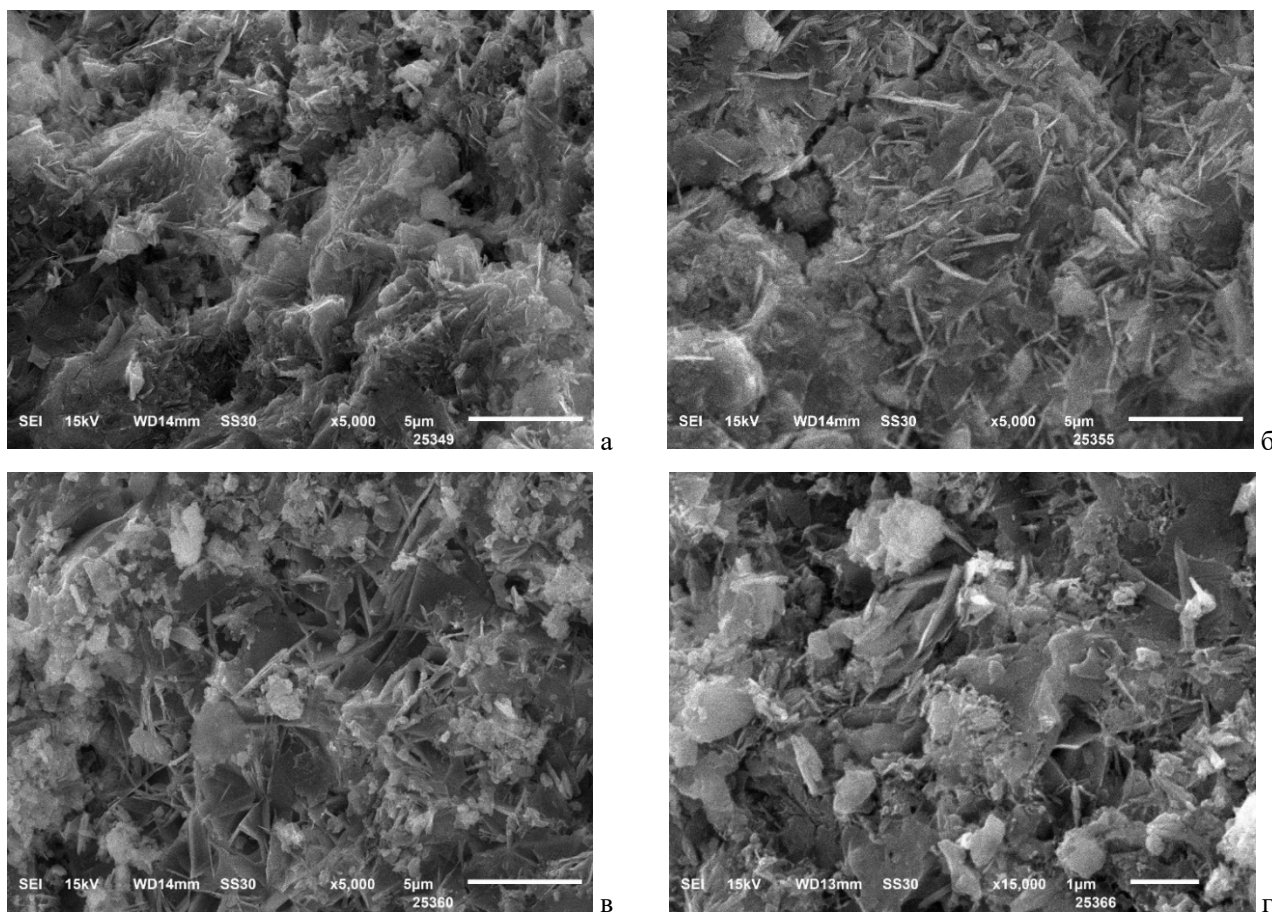


Рис. 5 Микроструктура цементного камня в возрасте 7 сут:
а – состав 1 (без добавок); б – состав 4; в – состав 5; г – состав 7

При введении к САЦ метакаолина (состав 5) структура цементного камня в начальные сроки твердения изменяется (рис. 4, в). Наряду с гексагональными пластинами появляются и тонкие призмы размером 2-4 мкм. Причем таких призм много и распределены они хаотично по объему.

При совместном введении известняка и метакаолина (состав 6) даже в первые сроки твердения формируется плотная структура (рис. 4, г). Присутствуют еще более мелкие (0,5-1,2 мкм) кристаллы $САН_{10}$, $С_3А \cdot CaSO_4 \cdot H_{12}$ и $С_3А \cdot CaCO_3 \cdot H_{12}$. Этtringита не наблюдается.

К 7 сут твердения структура уплотняется (рис. 5). Однако, как и прежде, не видно игольчатых кристаллов высокосульфатной формы гидросульфалоумината кальция – этtringита. В присутствии известняка (состав 4) количество мелких (2-4 мкм) и тонких (0,1 мкм) призматических кристаллов увеличивается (рис. 5, б). При добавлении к САЦ метакаолина на 7-е сутки твердения увеличивается количество тонких призматических кристаллов, однако их размер увеличивается до 3-5 мкм (рис. 5, в). А при одновременном введении известняка и метакаолина (состав 7) наблюдается еще большее уплотнение структуры (рис. 5, г). Тонкие гексагональные пластинки размером 1-1,5 мкм скрепляются своими боковыми гранями, образуя своеобразную сетку. И такое уплотнение структуры

приводит к повышению прочностных показателей композиционного цемента.

Заключение

Установлено, что при добавлении к цементу минеральных добавок сроки схватывания не изменяются. При введении известняка водопотребность вяжущего уменьшилась, а при использовании метакаолина, наоборот, возрастает. Прочность при сжатии составов с метакаолином уменьшилась на 15-35% в поздние сроки твердения. Самые высокие прочностные результаты получены при работе с составом № 7, когда в композиции присутствует 80 % САЦ, 10 % известняка и 10% метакаолина.

Список литературы

1. Кузнецова Т.В. Алуминатные и сульфалоуминатные цементы/ Т.В. Кузнецова. - М.: Стройиздат, 1986. С. 208.
2. Кузнецова Т.В. Специальные цементы/ Т.В. Кузнецова, М.М. Сычев, А.П. Осокин, В.И. Корнеев, Л.Г. Судакас. - СПб.: Стройиздат, 1997. С. 314.
3. Кузнецова Т.В. Химия и технология расширяющихся и напрягающихся цементов/ Т.В. Кузнецова. - М.: Обзорная информация ВНИИЭСМ, 1980. С. 30.

УДК 666.914

Китаева А.А., Потапова Е.Н.

Влияние добавок на основе модифицированных полисахаридов на свойства гипсового вяжущего и портландцемента

Китаева Анна Александровна – бакалавр 4-го года обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; e-mail: led2014.qq6@gmail.com

Потапова Екатерина Николаевна – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены вопросы актуальности использования композиционных систем на основе гипсовых вяжущих и методы улучшения их свойств. Показано, что в основе рассматриваемых модификаторов - замедлителя схватывания и водоудерживающей добавки лежат модифицированные полисахариды, из чего последовало предположение о сходстве их воздействия на компоненты гипсоцементно-пуццолановых вяжущих. Изучение действия добавок на свойства гипсового вяжущего и портландцемент показали, что замедлитель схватывания способен выполнять функции водоудерживающей добавки и имеет ряд преимуществ. Это дает возможность сократить количество используемых добавок и повысить качественные характеристики исследуемых составов.

Ключевые слова: гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, водостойкость, замедлитель схватывания, водоудерживающая добавка.

THE EFFECT OF ADDITIVES BASED ON MODIFIED POLYSACCHARIDES ON THE PROPERTIES OF GYPSUM BINDER AND PORTLAND CEMENT

Kitaeva A.A.¹, Potapova E.N.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the relevance of the use of composite systems based on gypsum binders and methods for improving their properties. It is shown that modified polysaccharides are the basis of the considered modifiers - the setting retarder and the water-retaining additive which led to the assumption that their effects on the components of gypsum-cement-pozzolan binders are similar. The study of the effect of additives on the properties of gypsum binder and cement showed that the setting retarder is able to perform the functions a water-retaining additive and has a number of advantages. This makes it possible to reduce the number of additives used and improve the quality characteristics of the studied formulations.

Keywords: gypsum-cement-pozzolan binder, water resistance, setting retarder, water-retaining additive.

Введение

Неорганические вяжущие вещества являются незаменимой частью строительной индустрии. Без них не обходятся ни крупномасштабные государственные мероприятия, например, возведение зданий, мостов и культурных объектов, ни индивидуальные случаи по типу частного строительства или ремонтных работ. Самым распространенным гидравлическим вяжущим является портландцемент, воздушным же – гипс. Различие их, помимо свойств, области и условий применения, заключается в сырьевой базе и энергоёмкости производства. Речь идет об использовании отходов производств в качестве основного сырья. В случае производства портландцемента – это использование шлаков и огарков в качестве железосодержащего компонента, то есть возможна замена всего 7-10% сырьевых материалов. Если говорить о производстве гипсовых вяжущих, то гипсовый камень, природное сырье, может быть полностью заменен на отходы производства фосфорных удобрений – фосфогипс, лимонной кислоты – цитрогипс, также может быть синтезирован из отработанной серной кислоты и карбонатных компонентов – синтетический гипс. К

тому же, энергоёмкость производства гипсовых вяжущих в 4-5 раз ниже, чем портландцемента.

Из вышеописанного следует идея о создании смешанного вяжущего на основе гипса и портландцемента, но, как известно, затвердевшее гипсовое вяжущее является неводостойким и обладает низкой в сравнении с портландцементным камнем прочностью, что ограничивает область применения такого смешанного вяжущего. Решением этой проблемы занялся Волженский А.В. в 1930-1940 годах. Им было предложено вводить в систему «гипс-портландцемент» активные минеральные добавки – вещества, обладающие пуццоланической активностью, – с целью придания ей гидравлических свойств. Сочетание этих компонентов было названо гипсоцементно-пуццолановым вяжущим (ГЦПВ). Исследования ГЦПВ показали положительные результаты: повышенную водостойкость, сниженное водопоглощение и относительно высокую прочность затвердевшего материала [1]. Однако, получить материалы с физико-механическими показателями, сравнимыми с портландцементными, не удалось.

Развитие химической промышленности не стоит на месте, выпускаются добавки различного рода действия, способные скорректировать необходимые

свойства вяжущих систем. Для получения ГЦПВ с высокой водостойкостью и прочностью следует вводить модифицирующие функциональные добавки, прежде всего водоредуцирующие, водоудерживающие, редиспергируемый полимерный порошок и замедлитель схватывания [2]. Тщательный подбор состава этих модификаторов будет определять род и степень воздействия на отдельные компоненты и рассматриваемую систему в целом. В настоящее время ведется разработка добавок, сочетающих в себе сразу несколько функций по воздействию на вяжущую систему, поэтому требуется их испытание и изучение. Поэтому представляется актуальным исследование влияния водоудерживающей добавки и добавки-замедлителя прежде всего на свойства отдельных компонентов гипсового вяжущего и портландцемента.

Экспериментальная часть

В работе использовался портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н производства филиал ООО «ХайделбергЦемент-Рус» пос. Новогуровский (ПЦ), гипсовое вяжущее производства ООО «Пешеланский гипсовый завод» марки Г-5 Б (II) (ГВ), эфир целлюлозы Mecellose FMC 75502 (ЭЦ), замедлитель схватывания SikaRetarder-12 (ЗС).

В процессе рассмотрения функциональных добавок было выяснено, что замедлитель схватывания SikaRetarder-12 является водным

раствором модифицированных полисахаридов, а водоудерживающая добавка Mecellose FMC 75502 – это, как известно, сложный эфир целлюлозы. Обе добавки относятся к классу полисахаридов, из чего было сделано предположение о том, что данный замедлитель схватывания может обладать свойствами водоудерживающей добавки, ведь род воздействия будет определяться составом – в зависимости от того, чем модифицирован лежащий в основе добавки полисахарид, оказываемое на вяжущие в отдельности или на их систему влияние будет различно.

Точный химический состав замедлителя SikaRetarder-12 является коммерческой тайной, потому было проведено исследование его влияния на водоудерживающую способность компонентов ГЦПВ (ГВ и ПЦ) и прочность затвердевших вяжущих. Для сравнения параллельно исследовалась водоудерживающая добавка Mecellose FMC 75502.

ЗС в отличие от ЭЦ повышает степень гидратации бездобавочного ГВ на раннем этапе твердения (1 сут) с 22 % до (50±5) % (рис. 1). Общая черта добавок в том, что с повышением их концентрации степень гидратации в 1-3 сут снижается, хотя к 7 сут степень гидратации составов с ЗС примерно одинакова.

С ростом концентрации ЭЦ снижается прочность при сжатии затвердевших образцов ГВ вследствие замедления процесса гидратации. ЗС же практически не оказывает влияния на прочность (рис. 2).

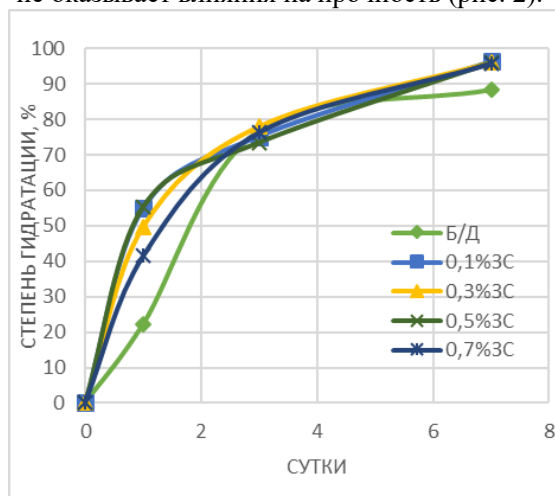
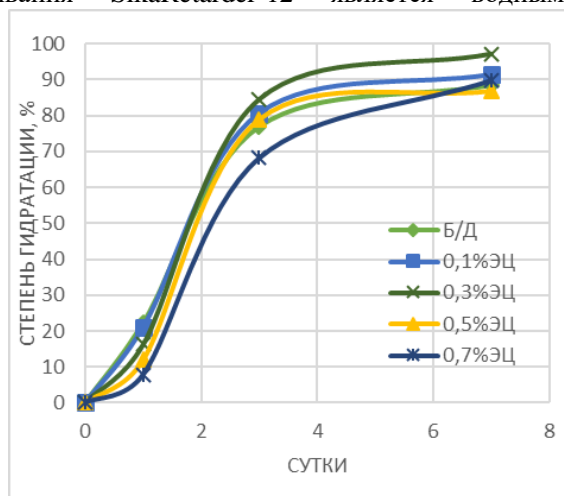


Рисунок 1 – Влияние ЭЦ и ЗС на степень гидратации ГВ

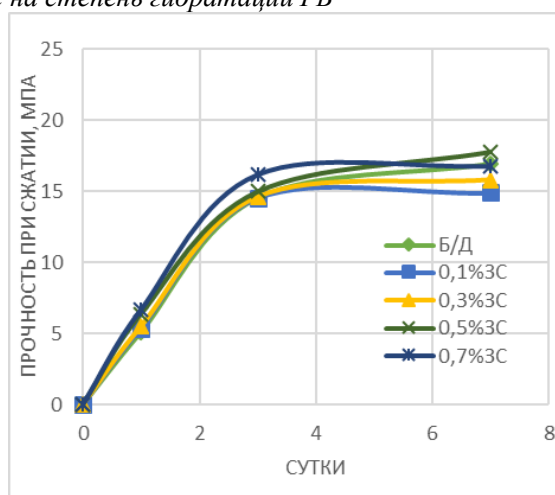
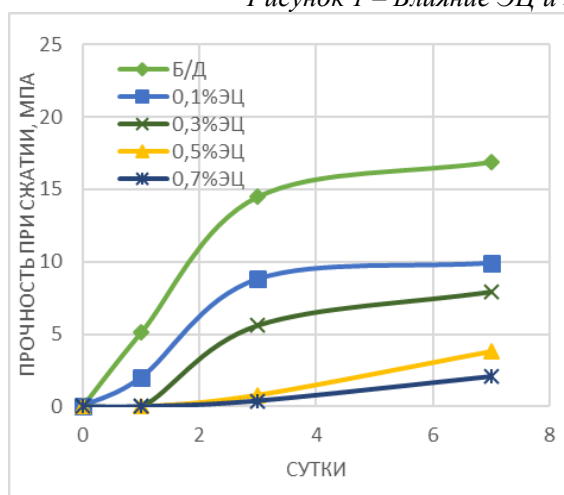


Рисунок 2 – Влияние ЭЦ и ЗС на прочность при сжатии ГВ

Степень гидратации ПЦ тем меньше, чем выше концентрация ЭЦ, как и в случае с ГВ. ЗС в 1-3 сут снижает степень гидратации до значений, сравнимых с полученными данными для бездобавочного ПЦ (18±2) %. После 3 сут процесс гидратации интенсифицируется и степень гидратации возрастает до (35±3) % - становится сопоставимой со значениями, достигнутыми ПЦ с добавкой ЭЦ (рис. 3).

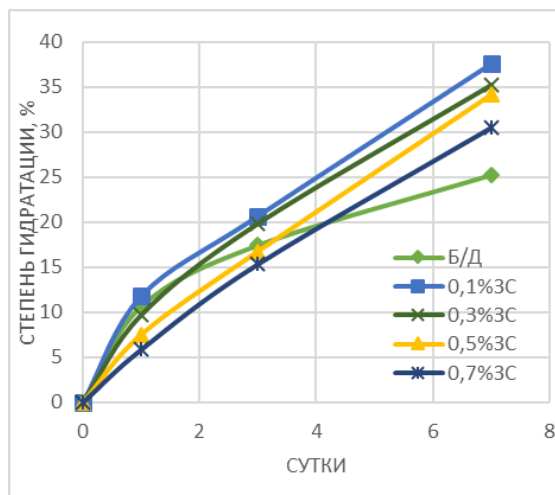
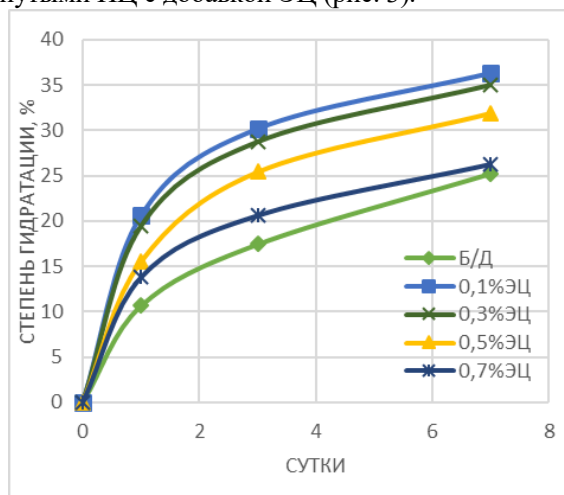


Рисунок 3 – Влияние ЭЦ и ЗС на степень гидратации ПЦ

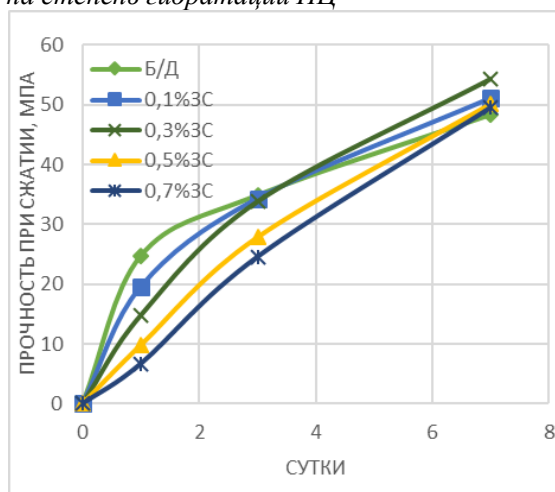
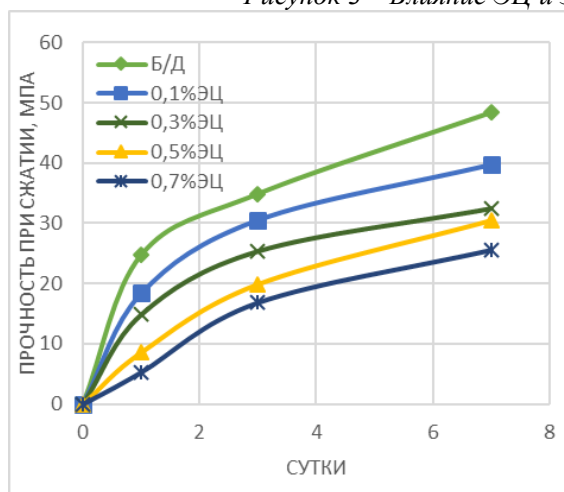


Рисунок 4 – Влияние ЭЦ и ЗС на прочность при сжатии ПЦ

Таким образом, в ходе исследования было выяснено, что замедлитель схватывания SikaRetarder-12 совмещает в себе функции как замедлителя схватывания, так и водоудерживающей добавки, к тому же ЗС не оказывает отрицательного влияния на конечную прочность образцов. Очевидное преимущество ЗС перед ЭЦ можно заметить в испытаниях гипсового вяжущего – замедлитель схватывания не оказывает негативного влияния ни на степень гидратации, ни на прочность образцов, несмотря на замедление кинетики гидратации. Влияние ЗС на степень гидратации портландцемента более весомо, но только на начальном этапе твердения; далее негативного исхода не наблюдается, как и заявлялось производителем что в системе ГЦПВ играет немаловажную роль. Поэтому использование SikaRetarder-12 вместо Mecellose FMC 75502 в ГЦПВ возможно и имеет ряд преимуществ. Вопреки тому, что на портландцемент на начальном этапе твердения

Прочность при сжатии с увеличением концентрации ЭЦ снижается ввиду замедления кинетики гидратации и твердения вяжущего. Пониженная прочность образцов с ЗС до 3 сут объясняется тем же, но их прочность на 7 сут сопоставима с прочностью бездобавочного ПЦ (48±3) МПа (рис. 4).

оказывается негативное воздействие, на конечные показатели продукта это не влияет. Показатели гипсового вяжущего же существенно не меняются.

Можно сделать вывод о том, что замедлитель схватывания SikaRetarder-12 модифицирован таким образом, что физически или химически способен сорбировать воду поверхностью молекул, образуя более-менее стабильные аквакомплексы, способные со временем разрушаться с компенсацией зарядов ионами H^+ или OH^- .

Список литературы

1. Волженский А.В., Ферронская А.В. Гипсовые вяжущие и изделия (технология, свойства, применение). М.: Стройиздат. 1974. 328 с.
2. Потапова Е.Н. Технология сухих строительных смесей. Материалы для производства сухих строительных смесей. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2020. С. 76-108.

УДК 666.9-4

Колмогоров А.Ю., Корчунов И. В., Потапова Е.Н.

Влияние содержания метакаолина в составе карбонатсодержащих цементов на морозостойкость цементного камня

Колмогоров Андрей Юрьевич, магистр 2-го года обучения кафедры композиционных и вяжущих материалов; kolmogorov.andrey99@yandex.ru.

Корчунов Иван Васильевич, ассистент кафедры композиционных и вяжущих материалов;

Потапова Екатерина Николаевна, д.т.н., профессор кафедры композиционных и вяжущих материалов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва, Миусская пл., дом 9.

Рассмотрено влияние метакаолина на свойства карбонатсодержащих цементов. Для исследования были выбраны составы цементов с добавлением различных минеральных добавок (известняк, доменный шлак), а также таких добавок, как: метакаолин, гиперпластификатор и воздухововлекающий агент. Проанализированы характеристики полученных составов, и на их основе установлены возможные составы с наилучшими прочностными характеристиками для дальнейшего изучения. Показаны результаты исследований при определении пористости и глубины проникновения ионов хлора в глубь цементного камня.

Ключевые слова: морозостойкость, метакаолин, доменный шлак, известняк, прочность, пористость.

THE EFFECT OF THE CONTENT OF METACAOLIN IN THE COMPOSITION OF CARBONATE-CONTAINING CEMENTS ON THE FROST RESISTANCE OF CEMENT STONE

Kolmogorov A.Y., Korchunov I. V., Potapova E.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The effect of metacaolin on the properties of carbonate-containing cements is considered. The compositions of cements with the addition of various mineral additives (limestone, blast furnace slag), as well as such additives as: metacaolin, hyperplasticizer and air entrapping agent were selected for the study. The characteristics of the obtained compositions are analyzed, and on their basis possible compositions with the best strength characteristics for further study are established. The results of studies in determining the porosity and depth of penetration of chlorine ions into the depth of cement stone are shown.

Keywords: frost resistance, metacaolin, blast furnace slag, limestone, strength, porosity

Введение

С каждым годом строительная отрасль во всем мире становится все более быстрее развивается. С ростом темпов строительства, растут и потребности в качественных и долговечных материалах. Особенно остро эта проблема стоит в регионах с экстремальными климатическими условиями, при строительстве жилых домов, заводов и других зданий, для которых требуются специальные бетоны, выдерживающие резкие перепады температур, подверженные влиянию агрессивных сред. Зачастую в таких регионах проблематичен, или вообще невозможен качественный ремонт поврежденных конструкций, поэтому нужно особенно тщательно подбирать строительные материалы еще на этапе планирования стройки. Поэтому разработка составов на основе различных цементов, с добавлением карбонатных и пуццолановых добавок, способных выдерживать температуры ниже 0 °С, всегда будет актуальна и востребована. Из очевидных достоинств таких бетонов можно отметить как их высокую коррозионную стойкость, так и возможность существенно снизить количество используемого цементного клинкера.

В данной работе проводилось исследование влияния различного количества метакаолина, введенного в состав портландцемента вместе с карбонатными добавками, что позволит снизить негативное влияние на экологию в процессе

производства клинкера, за счет увеличения вводимых в него добавок, без потери в качестве полученных материалов, что может заинтересовать не только в научном, но и в финансовом плане.

Экспериментальная часть

В данной работе проводился изучение влияния содержания метакаолина в составе карбонатного цемента на показатель морозостойкости и прочностные характеристики цементного камня.

Исследованию подвергались портландцемент ПЦ 500-Д0-Н (ООО «ХайдельбергЦементРус (п. Новогуровский)» с содержанием $C_3A = 7,2 \%$, далее ЦЕМ) с добавлением в состав добавок. В качестве минеральных добавок использовали: доменный гранулированный шлак Новолипецкого месторождения (далее Ш) – 5 % и известняк Щуровский (далее И) – 10 % по массе цемента [1]. Площадь удельной поверхности карбонатных добавок составляла 4000 см²/г. В качестве химических добавок и модификаторов использовали метакаолин в количестве 5, 10, 15 % (далее I, II, III), гиперпластификатор BASF MasterGlenium ACE в количестве 0,7% (далее ГП) на основе данных полученных в [4] и воздухововлекающий агент Glenium Air 125 в количестве 0,5 % (далее ВВ).

При добавлении в состав добавок, чья площадь удельной поверхности достаточно велика, увеличивается и количество H₂O, необходимой для

его затворения, что негативно сказывается на показателе морозостойкости. Для этого в состав вводятся Glenium Air 125 и Glenium ACE с водой затворения, что способствует снижению внутренних напряжений в структуре цементного камня, за счет образования пор, в которых может находиться химически несвязанная вода. Известно [2], что определенное количество сферических замкнутых пор воспринимается как благоприятная особенность структуры в контексте повышения ее морозостойкости. Однако, повышенная пористость, безусловно, будет способствовать ухудшению, как прочности, так и морозостойкости материала. Чтобы снизить негативное влияние на прочностные характеристики, в состав был введен метакаолин с высоким показателем $S_{уд}=18000\text{см}^2/\text{г}$, который позволит заполнить поры, не увеличивая водопотребность, за счет оптимального распределения размеров частиц [2].

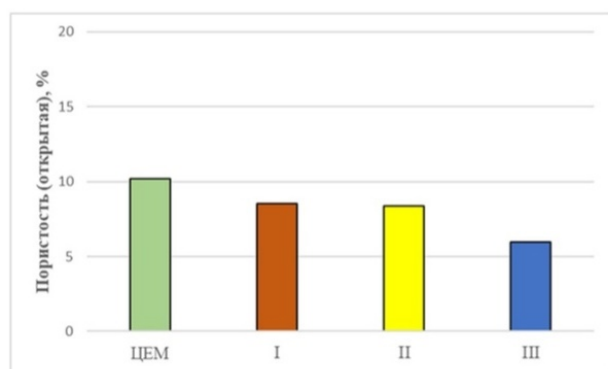
Образцы показали различные результаты при их испытании после 30 циклов попеременного

замораживания и оттаивания. Наибольшие потери по прочности наблюдаются у бездобавочного портландцемента – 23-24% процента по отношению к исходным прочностным характеристикам. Так же неудовлетворительные результаты показал состав с содержанием 5 % МК в составе, потери по прочности составили 16-18%. Лучшими составами при испытаниях на морозостойкость – II и III. Оба состава удовлетворяют необходимым требованиям по прочности (максимально допустимые потери – 15 %).

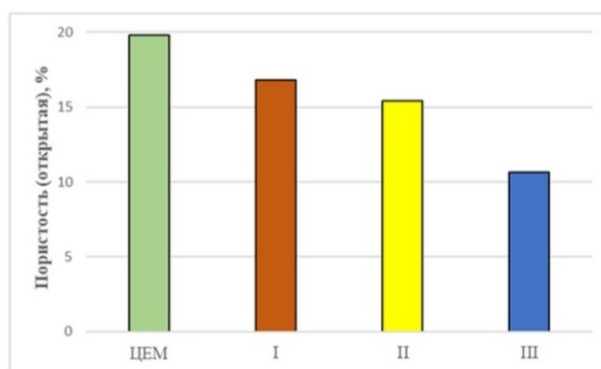
Испытание на морозостойкость велось по ускоренному методу [3], предусматривающему проведение циклов замораживания и оттаивания образцов в насыщенном состоянии в 5 % растворе NaCl, необходимо учитывать, что показатели открытой пористости образцов должны быть минимальными. Полученные гидростатическим взвешиванием данные открытой пористости образцов представлены на рис. 1.

Таблица 1 Экспериментальные значения коэффициента морозостойкости

Добавки:	ЦЕМ		I		II		III	
$K_{S(изг)}/K_{S(сж)}$	$K_{S(изг)}$	$K_{S(сж)}$	$K_{S(изг)}$	$K_{S(сж)}$	$K_{S(изг)}$	$K_{S(сж)}$	$K_{S(изг)}$	$K_{S(сж)}$
Коэффициент морозостойкости	0,76	0,77	0,82	0,84	0,86	0,89	0,91	0,93



а



б

Рис. 1 Влияние количества метакаолина на открытую пористость в составах а - до испытаний на морозостойкость; б - после испытаний на морозостойкость

Сформулирована гипотеза, что влияние пуццолановых и химических добавок в составе с добавлением тонкомолотых минеральных добавок, на параметры пористой структуры цементного камня объясняется благоприятным изменением процессов твердения вяжущего. В процессе гидратации портландцемент набирает до 25 % гидроксида кальция. Этот побочный щелочной продукт является очень растворимым и в первую очередь подвергается атаке и растворяется в присутствии кислот или сульфатов. Особенностью МТК является его способность связывать большое количество свободной извести в форме стабильных кристаллогидратов, что благоприятно сказывается на его прочностных характеристиках [2]. С увеличением

содержания C_3A в портландцементе, наблюдается относительное снижение количества аморфных составляющих гидратной фазы и портландита $Ca(OH)_2$, а так же упорядочение гидратной фазы, увеличение количества CSH , улучшение пористой структуры гидратных новообразований.

Поскольку образцы подвергались ускоренному методу испытания на морозостойкость, т.е. в присутствии NaCl, была сформулирована гипотеза, что высокая площадь удельной поверхности добавок может предотвратить проникновение хлорид-ионов Cl^- вглубь структуры цементного камня. Данные, полученные методом подкрашивания представлены на рис. 2.

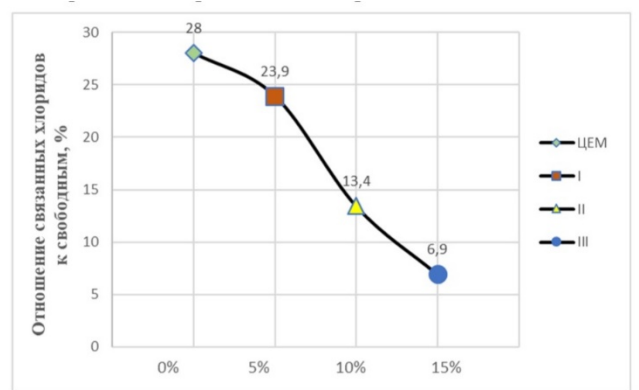


Рис. 2 Определение глубины проникновения хлоридов в структуру цементного камня

Способ измерения глубины проникновения ионов хлора с использованием нитрата серебра колориметрическим методом основан на образовании в результате химического взаимодействия между ионами серебра Ag^+ и хлорид-ионов Cl^- - белого осадка. Из данных исследования следует закономерность, что при увеличении площади удельной поверхности, уменьшается вероятность проникновения несвязанных хлоридов вглубь структуры цементного камня. Состав III (с 15 % содержанием МК) показал лучший результат, по сравнению с бездобавочным ПЦ и составами I и II (5 % и 10 % МК соответственно).

Заключение

Экспериментально доказано, что введение метакрилатов вместе с минеральными добавками,

такими как известняк и доменный гранулированный шлак, в состав портландцемента, улучшает его прочностные характеристики. Образцы показали разные результаты при их испытании после 30 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Лучшими составами при испытаниях на морозостойкость – II и III. Оба этих состава соответствуют марке морозостойкости F300, что позволяет использовать их в строительстве в местах с экстремальными климатическими условиями. Отмечается закономерность между результатами экспериментов на морозостойкость и на определение открытой пористости. Чем выше открытая пористость, тем ниже коэффициент морозостойкости.

Список литературы

1. Рапопорт П.Б., Рапопорт Н.В. Проблемы долговечности цементных бетонов // Строительные материалы. 2011. № 5. С. 28-41.
2. Рахимова Г.М, Ильина Л.В, Айсанова М.А, Рахимов А.М, Тоимбаева Б.М. Влияние метакрилатов на свойства цементных систем // Труды университета. 2023. 1(90). С. 233-239.
3. Кононова О.В., Минаков Ю.А., Грязина М.В., Иванов Н.А., Черепов В.Д. Исследование кинетики твердения бетонов и растворов с противоморозными добавками после воздействия отрицательных температур. ФГБОУ ВПО «Поволжский государственный технологический университет», Йошкар-Ола, 2014г. 4 с.
4. Collepardi M., Marcialis A., Turriziani R. Penetration of Chloride Ions into Cement Pastes and Concretes // Journal of The American Ceramic Society. 1972. Vol. 55, No. 10. P. 534-535.

УДК 666.3.032

Конкина К.А., Маслова Е.В., Перкин Ю.А.

Анализ методов формования толстостенных заготовок из шликеров кварцевой керамики (обзор)

Конкина Ксения Андреевна – студент 4-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров, ksenia2001dance@yandex.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Маслова Екатерина Валерьевна - руководитель группы по авторскому сопровождению производства технологических процессов изготовления изделий из тугоплавких оксидов

АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина», Россия, Обнинск, 249031, Киевское шоссе, 15

Перкин Юрий Алексеевич – магистрант 1-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В данной статье рассмотрены методы получения толстостенных заготовок из кварцевой керамики с применением традиционного вида формования и способов ускорения процесса и улучшения свойств готового изделия, анализируются основные преимущества и недостатки различных методов в получении заготовок для производства керамических изделий.

Ключевые слова: кварцевая керамика, шликер, толстостенная заготовка, интенсификация процесса

ANALYSIS OF METHODS FOR FORMING THICK-WALLED BLANKS FROM QUARTZ CERAMIC SLICKERS

Konkina K.A.¹, Maslova E.V.², Perkin Y.A.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²ORPE Technologiya named after A.G. Romashin, Obninsk, Russian Federation

This article discusses methods for producing thick-walled blanks from quartz ceramics using the traditional type of molding and methods for accelerating the process and improving the properties of the finished product, analyzes the main advantages and disadvantages of various methods in obtaining blanks for the production of ceramic products.

Keywords: quartz ceramics, slip, thick-walled blank, process intensification.

Введение

Перспективной областью в получении изделий с радиопрозрачными и термостойкими характеристиками для исследования являются материалы из кварцевой керамики. Её основные свойства, являющиеся важными для производства и стабильными в широком диапазоне температур, делают кварцевые материалы уникальными. К таким характеристикам относят: небольшое значение ТКЛР, относительно высокий показатель термической стойкости и хорошие диэлектрические характеристики. Для формования данного материала применяют распространенный способ получения заготовок из кварцевой керамики, такой как шликерное литьё в пористую оснастку из гипса или другого подобного материала (рис.1).

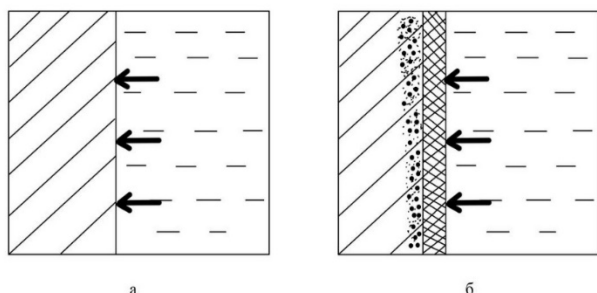


Рис.1. Схема шликерного литья в гипсовую форму: а – начало процесса формования, б – заключительная стадия образования отливки

Процесс отливки осуществляется следующим образом: в первую очередь стабилизированной суспензией с повышенной концентрацией твёрдой фазы заполняют форму, после выдерживают определённое время в зависимости от требуемой толщины стенки изделия. В процессе набора массы происходит увеличение плотности и прочности заготовки. Процесс происходит при помощи различного содержания воды в высококонцентрированной суспензии и гипсовой оснастке, а также движущей силой служит адсорбционная способность жидкости, проникающей в пористый материал под действием капиллярных сил за счёт наличия большого количества пор на поверхности и в объёме формы. Для случая получения изделий с большой толщиной стенки важно наличие литниковой ёмкости для того, чтобы шликер периодически приливался в форму после набора определённой толщины. Это необходимо вследствие уменьшения объёма шликера из-за удаления воды из массы формой. Метод имеет множество преимуществ: применение для изготовления изделий различного назначения и формы; экономический фактор вследствие использования недорогостоящих материалов для процесса (гипс, вода и небольшой процент химической добавки для стабилизации суспензии), что исключает применение дорогого оборудования для процесса. Однако несмотря на

вышеперечисленные достоинства, для получения толстостенных заготовок метод имеет свои существенные недостатки: длительность процесса формования, вследствие этого низкая производительность; непродолжительный срок службы гипсовых форм, образование трещин в изделиях при термической обработке из-за неравномерного распределения свойств материала по объёму заготовки [1].

Активное использование изделий из кварцевой керамики требовало решения основных проблем, таких как повышения уровня равномерного распределения свойств заготовки по объёму и уменьшение длительности набора массы. Для решения поставленной задачи были рассмотрены другие способы формования керамических заготовок: центробежное формование [2], криогенное формование [2], электрофоретическое формование [3-5], формование под давлением [6]. Каждый из четырёх методов решает проблему интенсификации процесса, но не всегда материал заготовки соответствует предъявляемым физико-механическим свойствам.

Суть процесса центробежного формования заключается в наполнении стабилизированной суспензией цилиндра с гипсовой формой внутри и вращении его вокруг своей оси. Ускорение формования осуществляется за счёт возникновения центробежных сил, именно они распределяют шликер равномерным слоем одинаковой толщины на стенках оснастки. Однако данный ускоренный метод набора эффективно применять только в производстве тел вращения и заготовок с относительно высокой пористостью (17-20%). Также недостатком является присутствие расслоения и неравномерности структуры и свойств по толщине отливки из-за стремления укрупнённых частиц к внешней поверхности под действием центробежных сил. Существующий градиент пористости отливки по толщине является характерным при формовании толстостенных изделий, а наличие максимального размера пор во внутренней части заготовки характеризуется зерновым составом и возникающим потоком жидкости к оси вращения. Данные явление могут привести к образованию трещин при дальнейших этапах технологического производства.

Криогенным формованием можно получить заготовки с различной толщиной стенок ускоренным набором. Метод заключается в размещении формы, заполненной суспензией, внутри теплоизоляционной ёмкости и дальнейшим охлаждением за счёт подведения к ёмкости жидкого азота. При этом одновременно происходят два процесса: охлаждение поверхности и кристаллизация суспензии. Метод предусматривает получение изделий с отверстиями и формование из суспензий с пониженной концентрацией твёрдой фазы. Позволяет получить равномерное распределение пор благодаря тому, что в процессе замерзания вода кристаллизуется с увеличением объёма. Плотность заготовки зависит от процентного содержания твёрдой фазы и на неё не

влияет размер частиц твёрдого вещества, в связи с чем свойство полученной отливки можно с лёгкостью спрогнозировать. Также в данном случае зерновой состав и плотность суспензии не влияет на длительность процесса формования. Однако главным недостатками метода являются высокая пористость в пределах от 20 до 50% и возможный переход заготовок с содержанием твёрдой фазы меньше 0,45 обратно в суспензию при нагревании.

Кроме перечисленных методов скорость процесса формования можно повысить с помощью влияющего фактора как увеличения давления. В статье [6] описывается использование полимерных форм для литья под давлением с целью получения крупногабаритных керамических изделий сложной формы. Суть данного метода заключается в подачи воздуха в форму, содержащую суспензию и постепенном уходе воды через поры формы при увеличении давления (рис.2). По сравнению со шликерным литьём данный метод имеет ряд достоинств: позволяет увеличить плотность заготовки, значительно сокращает время формования, повышает производительность с помощью механизации процесса и т.д. Однако основными недостатками формования под давлением являются повышенная стоимость форм в 5-7 раз по сравнению с гипсовой оснасткой и трудности с поставкой материала для полимерных форм из-за рубежа.

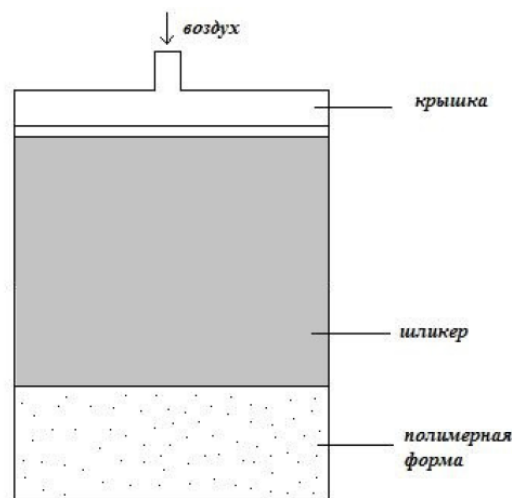


Рис.2. Схема установки для формования заготовок под давлением [6]

И четвертый метод ускоренного набора - электрофоретическое формование. Сущность данного метода формования заключается в возникающем под действием электрического тока направленном движении частиц ВКВС из-за разности потенциалов на электродах для формования. Частицы осаждаются на одном из электродов и образуют сырцовую заготовку. Принцип работы установки (рис.3) заключается в расположении электродов на одинаковом расстоянии друг от друга для обеспечения однородности электрического поля, и соответственно достижения однородности отливок. Перед тем как подать напряжение в шликер

погружают электрод для осаждения (анод) и электрод с противоположным знаком (катод).



Рис.3. Схема установки для формирования с применением электрофореза [4]

Данный способ имеет ряд преимуществ по сравнению с рассмотренными выше методами формирования: низкая длительность формирования, равномерное распределение по объёму заготовки значений кажущейся плотности и открытой пористости, недорогостоящая оснастка, нетрудоемкий процесс формирования. Но стоит отметить наличие определённых трудностей, заключающихся в подборе параметров формирования для каждого конкретного вида изделия и в

специальных требованиях для к материалу электродов: материал электродов не должен окисляться и прилипать к сформованной заготовке.

Список литературы

1. Пивинский Ю.Е., Ромашин А.Г. Кварцевая керамика. – М.: Металлургия. 1974.-264 с.
2. Пивинский Ю.Е., Суздальцев Е.И. Кварцевая керамика и огнеупоры. Том 1. Теоретические основы и технологические процессы: Справочное издание. Под редакцией Ю.Е. Пивинского.- М.: «Теплоэнергетик», 2008. – 672с.
3. Царёв В.Ф. Влияние параметров формования на свойства кварцевой керамики // Стекло и керамика. 1979. № 11. С. 21-23.
4. Соломин Н.В., Царёв В.Ф., Пивинский Ю.Е. Формование изделий из водных суспензий кварцевого стекла электрофоретическим методом // Огнеупоры. 1973. №10. С. 56-59.
5. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В. Исследование возможности формирования изделий из шликеров литийалюмосиликатного стекла электрофоретическим методом // Огнеупоры и техническая керамика. 2003. № 2. С. 20-25.
6. Харитонов Д.В., Анашкина А.А., Моторнова М.С. Исследование возможности керамических заготовок методом шликерного литья под давлением. – Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН – М.: ООО «Ваш полиграфический партнер», 2015 – 427с. Стр.336-337.

УДК 666.762.3

Максимова В.Е., Попова Н.А., Макаров Н.А.

Композиционные материалы на основе MgO для цветной металлургии

Максимова Влада Евгеньевна – студентка 1 курса магистратуры кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; vladawork2021@gmail.com

Попова Нелля Александровна – д.т.н., доцент кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров

Макаров Николай Александрович – д.т.н., профессор кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров, заведующий кафедрой Химической технологии керамики и огнеупоров

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

Статья представляет собой общие сведения, касаемые определения шлакоустойчивости в магнезитовых огнеупорах. Рассмотрено влияние добавок на устойчивость магнезитовых огнеупоров с различными добавками под действием основных шлаков. Шлакоустойчивость рассматривается как основная характеристика огнеупоров для металлургической промышленности.

Ключевые слова: магнезитовые огнеупоры, шлакоустойчивость, основной шлак, ZrO_2 .

Composite materials based on MgO for non-ferrous metallurgy

Maximova V.E., Popova N.A., Makarov N.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article presents general information concerning the determination of slag resistance in magnesite refractories. The effect of additives on the stability of magnesite refractories with various additives under the action of basic slags is considered. Slag resistance is considered as the main characteristic of refractories for metallurgical industry.

Key words: magnesite refractories, slag resistance, basic slag, ZrO_2 .

Магнезитовые огнеупоры широко используются для футеровки печей в металлургической промышленности для выплавки меди, магния, цинка, алюминия и других металлов благодаря их свойствам. К достоинствам огнеупоров можно отнести высокую огнеупорность и стойкость к тепловому удару. Однако у магнезитовых огнеупоров есть и ряд недостатков, таких как низкая термостойкость и высокий коэффициент теплового расширения, что в условиях нагревания возникает термическое растрескивание [1]. Основным свойством для огнеупоров на основе MgO, используемых в цветной металлургии, является шлакоустойчивость.

В работе [2] рассматривали воздействие фаялитового шлака на магнезиально-хромитовую огнеупорную футеровку. Были проведены

коррозионные испытания вращающимся пальцем в фаялитовом шлаке, содержащем ZnO, в восстановительной атмосфере при температуре 1200 °С. Образцы магнезиально-хромитового огнеупора прямого связывания приводили в контакт со шлаком с содержанием ZnO до 9 % мас. Периклаз преимущественно подвергается воздействию ZnO-содержащего фаялитового шлака, в то время как хромит меньше реагирует со шлаком и в основном вымывается в шлак. Шлак сильно проникает в огнеупор взаимодействуя через открытую сеть пор и границы зерен. Процесс фазообразования взаимодействия шлака, содержащего до 9 % мас. ZnO представлены на рисунке 1.

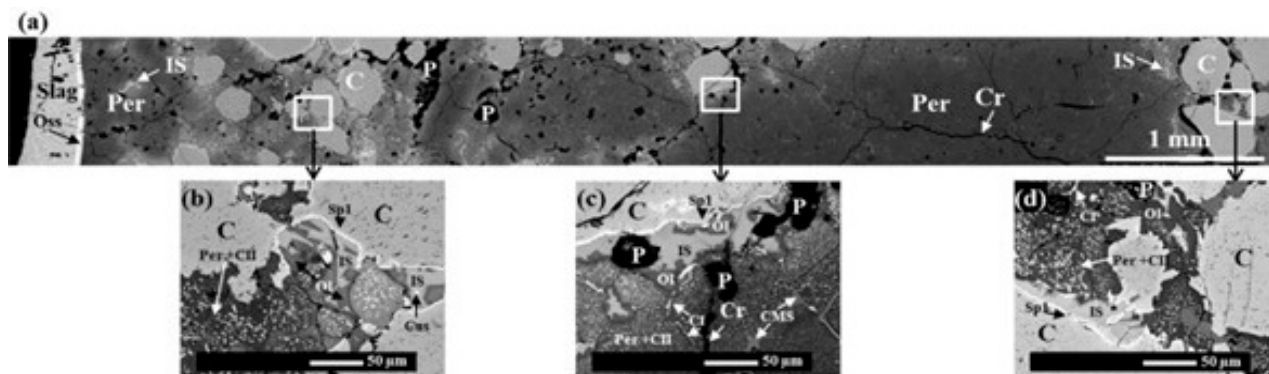


Рисунок 1 – Изображение корродированного образца, показывающее инфильтрацию жидкого шлака в огнеупор: Per – периклаз; С – первичный хромит; Oss – твердый раствор (Zn,Fe,Mg)O; CI – (вторичный хромит типа I; СII – вторичный хромит типа II; CMS – монтичеллит; Sp1 – шпинель (Zn,Fe,Mg)(Fe,Al,Cr)₂O₄; IS – проникающий жидкий шлак; Cus – сульфид меди; P – пора; Кра – трещина; OI – Zn, Fe, Mg)₂SiO₄ [2]

Магнезиальнохромитовые огнеупоры отличаются стойкостью к коррозии шлаками, однако этот вид огнеупоров является токсичным из-за образования шестивалентных хроматов. Для улучшения экологической ситуации проводятся исследования периклазовых огнеупоров, содержащих CaO вместо Cr_2O_3 [3].

Введение добавки ZrO_2 в систему MgO-CaO эффективно препятствовало проникновению шлака в огнеупоры и формированию самозащитных покрытий на поверхности огнеупора.

В результате взаимодействия CaO и ZrO_2 образуется CaZrO_3 , способствующий уплотнению огнеупора MgO-CaO , а также препятствующий проникновению низкоплавких фаз в подложку и формированию самозащитных покрытий на поверхности огнеупора. Этот эффект можно увидеть на рисунках 2 и 3.

$\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ шпинелидные огнеупоры предпочтительны из-за их высокой термостойкости в областях, требующих достаточной прочности при высоких температурах, и, кроме того, их высокой коррозионной стойкости по отношению к основному шлаку. В основу исследования [4] положено повышение коррозионной стойкости за счет добавления циркона ZrSiO_4 в огнеупоры, эксплуатируемые при высоких температурах в металлургической промышленности.

Добавление циркона приводит к образованию фаз ZrO_2 , Mg_2SiO_4 , что способствует уплотнению огнеупора при более низких температурах. При воздействии основного шлака на огнеупор изменяется фазовый состав и появляется новая фаза CaZrO_3 , которая препятствует проникновению основного шлака в огнеупор, выполняя роль барьера и приводя к увеличению коррозионной стойкости. Эти изменения отражены на рентгенограммах рисунка 4.

В работе [5] исследовали влияние концентрации добавки ZrO_2 на свойства магнезитового огнеупора. Можно резюмировать, что концентрация добавки 5 % мас. является оптимальной. Это приводит к хорошо спеченным образцам с низкой пористостью и высокой плотностью. Химическая стойкость образцов к шлаковому воздействию также является наилучшей у образцов этого типа.

Проникновение доменного шлака зависело не только от плотности материала, но от фаз, образующихся в огнеупоре. В образцах, подвергнутых коррозионным испытаниям, выделяют три зоны: первая зона – зона химического воздействия; вторая зона – зона блокирования ZrO_2 силикатами кальция; наконец, третья зона – свободная от силикатов, характеризующаяся фазами CaZrO_3 и ZrO_2 . На рисунке 5 представлено воздействие шлака на образец, легированный 5 % мас. ZrO_2 .

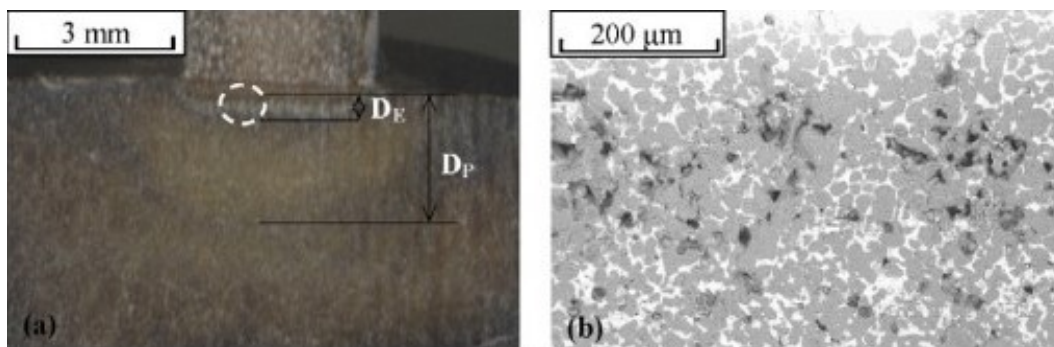


Рисунок 2 - Полированные поперечные сечения, полученные с помощью (а) оптической микроскопии, и (б) СЭМ образца клинкерной подложки без ZrO_2 [3]

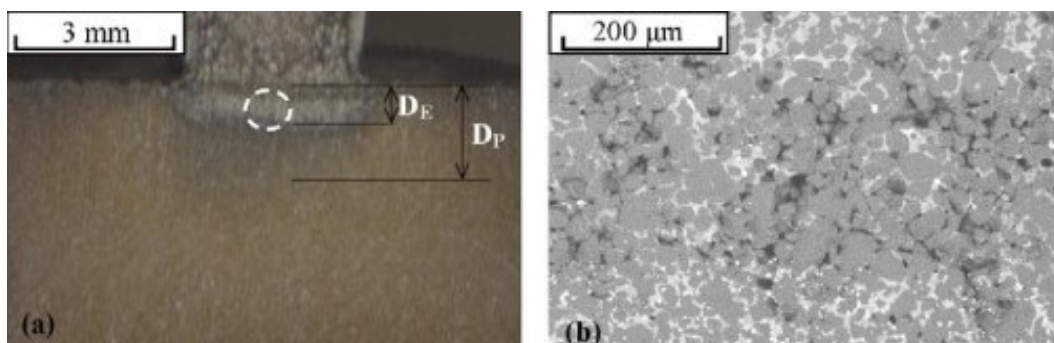


Рисунок 3 - Полированные поперечные сечения, полученные с помощью (а) оптической микроскопии, и (б) СЭМ образца клинкерной подложки с 4 % ZrO_2 [3]

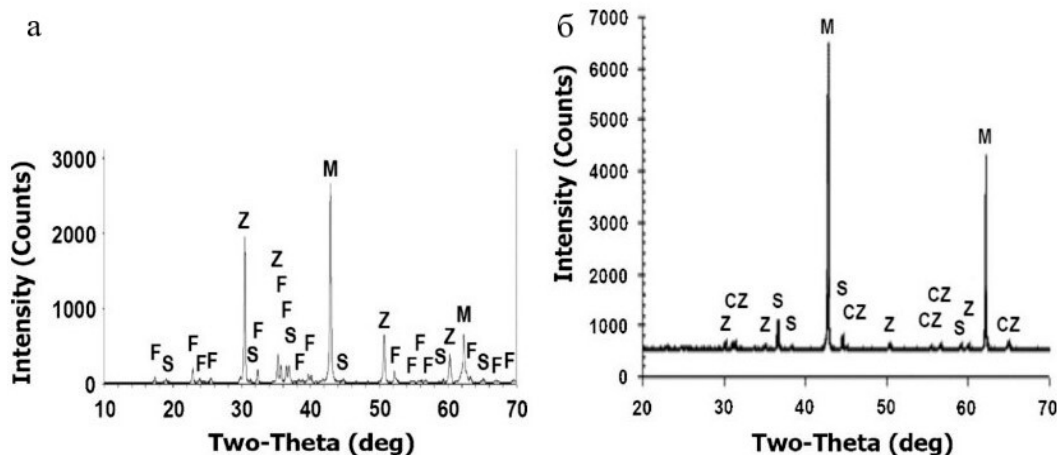


Рисунок 4 – Рентгенограмма композиционного огнеупора $MgO-MgAl_2O_4$ (а) до коррозионных испытаний и (б) после: М – MgO ; S - $MgAl_2O_4$; Z - ZrO_2 ; F - Mg_2SiO_4 ; CZ - $CaZrO_3$ [4]

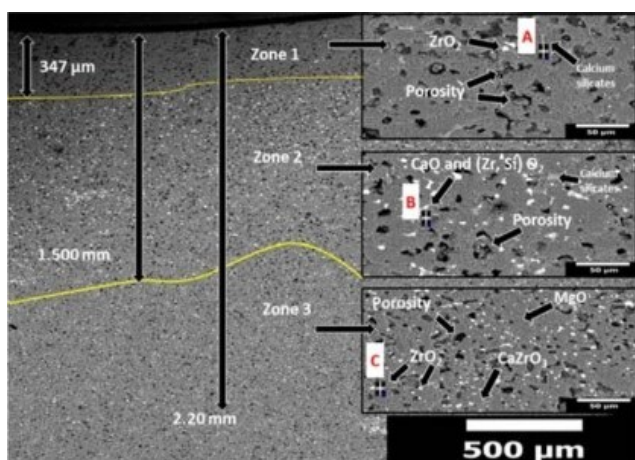


Рисунок 5 – СЭМ-изображение образца 5 % мас. ZrO_2 , спеченный при $1650\text{ }^{\circ}C$, химически атакованным шлаком. Три вставки справа соответствуют усилениям каждой зоны образца: zone 1 – зона химического воздействия; zone 2 – зона блокирования силикатов; zone 3 – зона, свободная от силикатов [5]

Коррозионная стойкость композиционных огнеупорных материалов на основе MgO может быть улучшена за счет добавления наноразмерных добавок, содержащих диоксид циркония, который формирует барьерный слой по периферии зерен периклаза, образуя глобулярную текстуру.

Список литературы

- Gomez-Rodrigues C. $MgO-ZrO_2$ Ceramic Composites for Silicomanganese Production / C. Gomez-Rodrigues, L.V. Garcia-Quinonez, J.A. Aguilar-Martinez, G.A. Castillo- Rodriguez [и др.] // *Materials*. – 2022. – №15. – p. 1-19.
- Chen L. The influence of ZnO in fayalite slag on the degradation of magnesia-chromite refractories during secondary Cu smelting / L. Chen, M. Guo, L. [и др.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. - №35. – p. 2641-2650.
- Chen M. Improvement in performance of $MgO-CaO$ refractories by addition of nano-sized ZrO_2 / M. Chen, C. Lu, J. Yu // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. - № 27. – p. 4633-4638.
- Ceylantekin R. Improvement on corrosion behaviours of MgO -spinel composite refractories by addition of $ZrSiO_4$ / R. Ceylantekin, C. Aksel // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. - №32. - p. 727-736.
- Gomez-Rodrigues C. MgO Refractory Doped with ZrO_2 Nanoparticles: Influence of Cold Isostatic and Uniaxial Pressing and Sintering Temperature in the Physical and Chemical Properties/ C. Gomez-Rodrigues, L.V. Garcia-Quinonez, J.A. Aguilar-Martinez, G.A. Castillo- Rodriguez [и др.] // *Metals*. – 2019. – №9. – p. 1297-1317.

УДК 666.9.015.23

Мин Хеин Хтет, Потапова Е.Н.

Синтез сульфоалюминатного клинкера в присутствии щелочей

Мин Хеин Хтет – аспирант 3-го года обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов. silver.coconut555@gmail.com.

Потапова Екатерина Николаевна – д.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; e-mail: potapova.e.n@muctr.ru.
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены синтез сульфоалюминатного клинкера в присутствии щелочей при разных температурах. В результате проведенных исследований по определению связывания оксида кальция и влияния щелочей микропримесей ионов и образования минералогического состава синтезированного клинкера, были определены оптимальные сырьевые составы и режимы обжига для синтеза сульфоалюминатного клинкера.

Ключевые слова: сульфоалюминатный клинкер, сульфоалюминат кальция, майенит, рентгенофазовый анализ, примеси щелочей

SYNTHESIS OF SULFOALUMINATE CLINKER IN THE PRESENCE OF ALKALIS

Min Hein Htet., Potapova E.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the synthesis of sulfoaluminate clinker in the presence of alkalis at different temperatures. As a result of the studies conducted to determine the binding of calcium oxide and the effect of alkalis of micro-admixtures of ions and the formation of the mineralogical composition of the synthesized clinker, optimal raw materials and firing modes for the synthesis of sulfoaluminate clinker were determined.

Keywords: sulfoaluminate clinker, calcium sulfoaluminate, mayenite, X-ray phase analysis, alkali impurities

Введение

Колоссальный выброс CO_2 при производстве обычного портландцемента (ПЦ) напрямую связан с обжигом известняка (превращением извести CaCO_3 в CaO и CO_2) и сжиганием топлива (выработкой энергии, необходимой для всего процесса производства клинкера, в результате чего выделяется также CO_2). Обычно для получения минеральной композиции с высоким содержанием алита (50~70 % C_3S) требуется высокая температура спекания (~1450°C) [1, 2]. Для снижения выбросов углекислого газа и потребления энергии желательнее получать вяжущие, для получения которых потребовалось бы меньше известняка и которые бы могли быть получены при меньших температурах. К таким вяжущим следует отнести сульфоалюминатный цемент, основные фазы которого представлены $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ (САК), который может быть получен при более низкой температуре спекания (1250~1350°C) по сравнению с ПЦ [3], что позволяет снизить расход топлива, и выбросы CO_2 , вызванные декарбонизацией исходного материала. Однако для производства сульфоалюминатного клинкера необходим высококачественный дорогостоящий боксит ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 55\%$). Оксид алюминия, образующийся в результате дегидратации бокситов, будет взаимодействовать с CaSO_4 и CaO уже при 700-800 °С. Основная масса Al_2O_3 , образующаяся при разложении других компонентов, вступает в реакцию с оксидом и сульфатом кальция при повышении температуры обжига на 200-300 °С. Поэтому процесс образования алюминатов и сульфоалюмината кальция начинается при относительно низких температурах. Бокситы могут быть заменены различными алюминатными шлаками. Однако все шлаки содержат примесные элементы, в присутствии которых может изменяться скорость

процессов минерало- и клинкерообразования. Следовательно, необходимо провести исследования по влиянию примесных элементов на процесс образования САК. Ученые отметили тенденцию к формированию цементного камня более прочной структуры у клинкерных материалов, которые обожжены при более высокой температуре и содержат больше сульфоалюмината кальция. С понижением температуры обжига увеличивается интенсивность линий сульфата кальция и майенита. Обжиг при 1150°C не обеспечивает достаточного взаимодействия гипса и C_{12}A_7 . В результате увеличения содержания майенита в клинкерах приводит к существенному сокращению сроков схватывания (что делает цементы нетехнологичными), а также к снижению прочности.

Экспериментальная часть

Ранее проведенные исследования по синтезу сульфоалюминатного клинкера из промышленных отходов, показали возможность такого синтеза [4]. Для изучения влияния примесных элементов было приготовлено 5 смесей с различным соотношением компонентов CaO , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Смесей обжигали при температуре 1300-1350 °С с изотермической выдержкой 60 мин. Взаимодействие CaO и Al_2O_3 начинается при 500-600 °С. Большинство исследователей первичным продуктом реакции называют моноалюминат кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (СА), поскольку ионы Ca^{2+} диффундируют в решетку Al_2O_3 , вызывая разрыв связей - Al - O - Al -. А далее при повышении температуры происходит образование майенита $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7). Если в системе преобладает CaO , то далее идет образование $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A).

Ранее, при исследовании процессов минералообразования при синтезе клинкеров с

алюминатными шлаками, было отмечено, что шлаки вторичной переплавки алюминия содержат много различных примесных элементов – K^+ , Na^+ , Cl^- , PO_4^{3-} и др. Известно [5], что в присутствии хлоридов и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов температура синтеза СА и $C_{12}A_7$ снижается на 100-150 °С. При этом фтористые соли затрудняют синтез C_3A , способствуя формированию фазы $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$.

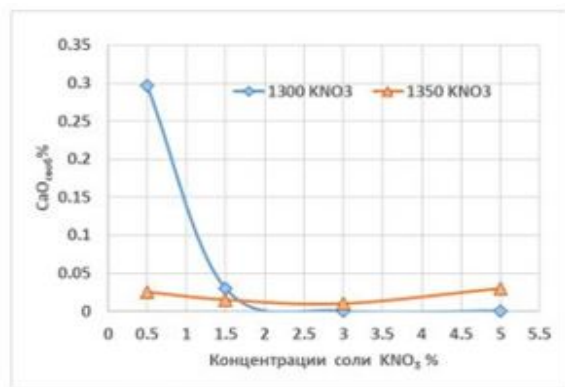
В присутствии $CaSO_4$ также происходит ускорение образования СА и $C_{12}A_7$ и замедление синтеза C_3A , и практически всегда при температурах 1000-1200 °С образуется сульфоалюминат кальция $C_3A \cdot CS$, который при повышении температуры до 1400 °С будет разлагаться. Составы сырьевых смесей представлены в Таблице 1.

При этом, чем выше температуры спекания, тем быстрее и более полно протекают реакции

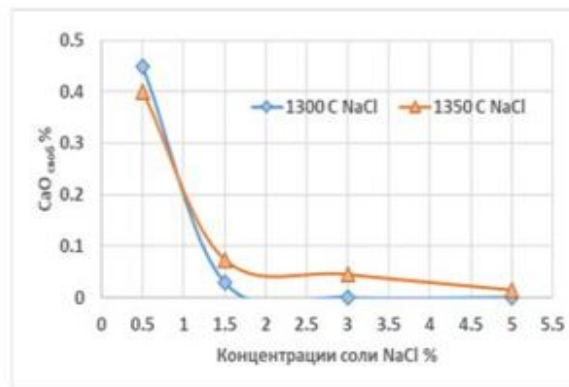
минералообразования. В присутствии нитрата калия процесс связывания СаО протекает более интенсивно, чем в присутствии хлорида натрия (рис. 1). При этом при обжиге при температуре 1300 °С клинкер с 0,5 мас. % KNO_3 содержит 0,3 мас. % несвязанного оксида кальция. Повышение температуры до 1350 °С приводит к полному связыванию СаО. При увеличении содержания добавки до 1,5 мас. % температура обжига уже не влияет на полное связывания СаО. Однако при повышении содержания добавки с 3,0 до 5,0 мас. % возможно начинается разложение ранее образовавшихся минералов и содержание $CaO_{своб}$ начинает возрастать. В случае введения добавки NaCl температура обжига не влияет на усвоение СаО. При содержании 0,5 % NaCl количество $CaO_{своб}$ составляет 0,4-0,45 мас. % и сокращается до 0,02-0,08 мас. % при 1,5 мас. % NaCl.

Таблица 1. Содержание добавок в сырьевых смесях

Состав	Содержание смеси %				
	CaO	Al(OH) ₃	CaSO ₄ ·2H ₂ O	KNO ₃	NaCl
1	25	60	15	0,5	-
2	25	60	15	1,5	-
3	25	60	15	3	-
4	25	60	15	5	-
5	25	60	15	-	0,5
6	25	60	15	-	1,5
7	25	60	15	-	3
8	25	60	15	-	5



а



б

Рис. 1 Влияние температуры обжига на содержание свободного оксида кальция в присутствии KNO_3 (а) и $NaCl$ (б)

Фазовый состав клинкеров определяли по рентгенофазовому анализу. Оценивали изменение интенсивности основных дифракционных линий майенита $C_{12}A_7$ и сульфоалюмината кальция $C_3A \cdot CS$. В присутствии KNO_3 фазовый состав клинкеров не изменяется – с ростом температуры и концентрации добавки меняется количество образующегося САК и майенита (рис. 2). Повышение концентрации KNO_3 в смеси приводит к снижению как $C_{12}A_7$, так и САК при обжиге при 1300 °С. При повышении температуры до 1350 °С с увеличением концентрации добавки с 0,5 до 3,0 мас. % количество майенита повышается, а при дальнейшем повышении KNO_3 начинает снижаться. При повышении температуры, количество чистого сульфоалюмината разлагается. Во всех клинкерах присутствует ангидрит, который не связался со свободным $C_{12}A_7$ в САК. Наименьшее содержание

майенита и большее количество чистого сульфоалюмината кальция образуется при температуре 1300 °С (при времени обжига 60 мин).

Применительно к содержанию составу NaCl следует отметить, что с повышением температуры происходит уменьшение количества минерала майенита и уменьшение количества САК (рис. 3). Но с увеличением содержания NaCl при температуре 1350 °С 60 мин часть сульфоалюмината кальция начинает разлагаться и на рентгенограммах появляются дифракционные отражения, характерные для $C_{12}A_7$. При этом происходит снижение температуры клинкерообразования, клинкера оплавляются. Скорость процессов минералообразования и фазовый состав клинкеров зависит от количества добавки, поскольку согласно [5], щелочные оксиды внедряются в кристаллическую решетку САК.

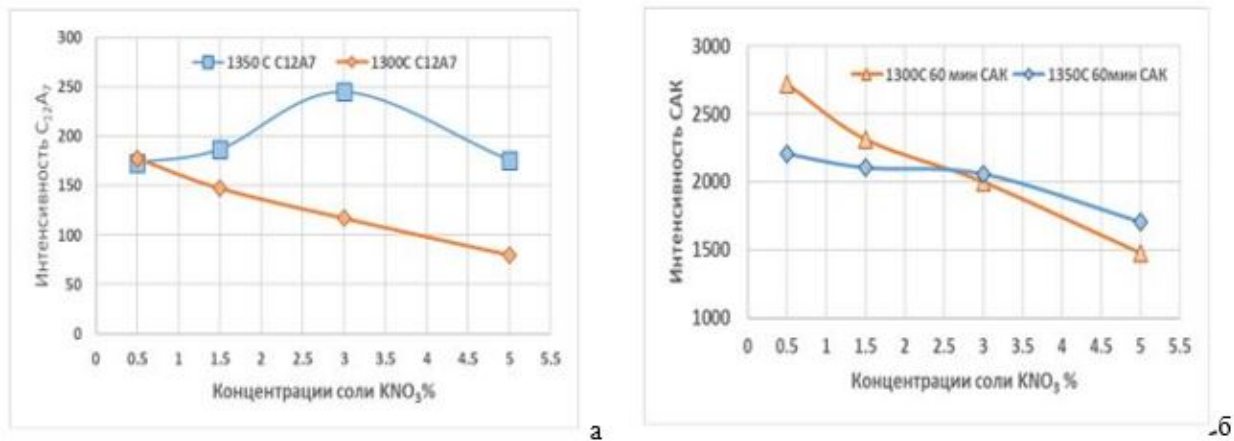


Рис.2 Влияние параметров обжига на образование клинкерных материалов $C_{12}A_7$ (а) и САК (б) в присутствии KNO_3

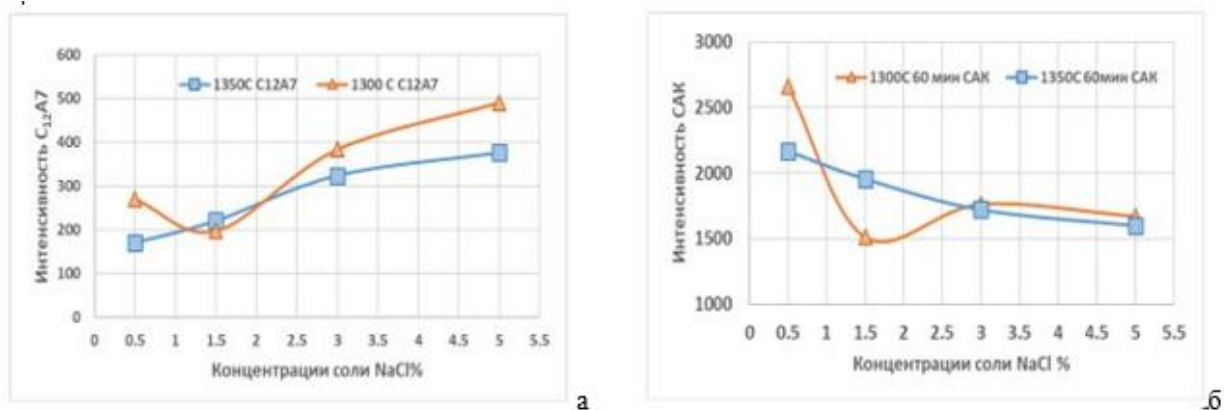


Рис. 3 Влияние параметров обжига на образование клинкерных материалов $C_{12}A_7$ (а) и САК (б) в присутствии $NaCl$

При введении 1,5 % $NaCl$ в температуре $1350^{\circ}C$ в клинкере начинает образовываться майенит и его хлорсодержащие аналоги, а количество сульфоалюмината кальция снижается. При увеличении концентрации $NaCl$ в клинкере вначале уменьшается количество $C_{12}A_7$, а затем возрастает. Наименьшее содержание майенита образуется при обжиге при $1300^{\circ}C$. Независимо от температуры обжига введение хлорида натрия отрицательно действует на образования сульфоалюмината кальция.

Заключение

Исследованы процессы синтеза сульфоалюминатных клинкеров из чистых компонентов CaO , $Al(OH)_3$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Количество образующегося сульфоалюмината кальция в клинкере зависит от температуры обжига и содержания оксида алюминия в смеси. Устойчиво сульфоалюминат кальция образуется при содержании гидроксида алюминия в смеси более 50 %. В присутствии $NaCl$ и KNO_3 происходит изменение скорости процесса образования сульфоалюмината кальция, поскольку щелочные катионы внедряются в кристаллическую решетку сульфоалюмината кальция. При этом происходит снижение температуры клинкерообразования. Скорость процессов

минералообразования и фазовый состав клинкеров зависит от количества введенной добавки.

Список литературы

1. Ashraf W., Olek J. Carbonation behavior of hydraulic and non-hydraulic calcium silicates: potential of utilizing low-lime calcium silicates in cement-based materials// Journal of Materials Science. 2016. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9909-4>.
2. Popescu C. D., Muntean M., Sharp J.H. Industrial trial production of low energy belite cement// Cement & Concrete Composites. 2003. 25 (7),2003, 689-693. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(02\)00097-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00097-5).
3. Ali M.M., Gopal S., Handoo S.K. Studies on the formation kinetics of calcium sulphoaluminate// Cement & Concrete Research. 1994. 24 (4). P.715-720. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90196-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90196-1).
4. Чжо Мью Манн, Мин Хеин Хтет, Потапова Е.Н., Бурлов И.Ю. Получение сульфоалюминатного клинкера на основе промышленных отходов// Успехи в химии и химической технологии. 2022. Том 36. № 3(252). С. 144-146. EDN: QGVSOR
5. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1980. 472 с.

УДК 666.655

Парамонова Н.Д., Вартанян М.А., Данилов Е.А.

Об особенностях фазового перехода пирохлор-перовскит при кристаллизации порошков цирконат-титанат свинца $PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$, полученных золь-гель методом**Парамонова Надежда Дмитриевна**, аспирант кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; e-mail: paramonova-nd@mail.ru;**Вартанян Мария Александровна**, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева), Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, д. 9.

Данилов Егор Андреевич, кандидат химических наук, начальник лаборатории синтеза и исследования новых материалов;

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит» (АО «НИИГрафит»), Россия, Москва, 111524, ул. Электродная, д. 2.

*В статье методами рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа определена температура кристаллизации порошков пьезокерамики $PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$, полученных золь-гель методом, в сегнетоэлектрическую фазу со структурой перовскита. Установлено, что фазовый переход пирохлор-перовскит осуществляется при температуре 500-600 °С; оптимальная температура термообработки порошков $PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$, полученных золь-гель методом, составляет от 650 до 800 °С.***Ключевые слова:** цирконат-титанат свинца, перовскит, кристаллизация, пьезокерамика.**ON PYROCHLORE-PEROVSKITE PHASE TRANSITION DURING CRYSTALLIZATION OF LEAD ZIRCONATE-TITANATE $PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$ POWDERS PRODUCED BY THE SOL-GEL METHOD**Paramonova N.D.¹, Vartanyan M.A.¹, Danilov E.A.²¹ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² NIIGraphite-Research Institute of Graphite-Based Structural Materials, Moscow, Russian Federation*In the paper, the sol-gel $PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$ piezoceramic powders crystallization temperature into the ferroelectric perovskite structure was determined via X-ray diffraction phase analysis, differential scanning calorimetry, and thermogravimetric analysis. The pyrochlore-perovskite phase transition occurs at a temperature of 500-600 °С; The optimal temperature for heat treatment of sol-gel $PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$ powders is from 650 to 800 °С.***Keywords:** lead zirconate-titanate, perovskite, crystallization, piezoceramics.**Введение**

Наибольшее распространение получили пьезоэлектрические материалы на основе керамики системы $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ (цирконат-титанат свинца, ЦТС), которая представляет большой интерес для различных областей применения – датчики давления, ускорения, уровня, вибраций, силы, удара, датчики ультразвуковой диагностики, гидрофоны, гироскопы для навигационных систем, элементы пьезоэлектрических микроэлектромеханических систем (МЭМС) и др. [1]. Как правило, пьезоэлектрическая керамика обладает кубической плотнейшей упаковкой из ионов кислорода и катионов А и В со структурой типа перовскита с общей формулой ABO_3 [2]. Пьезоэлектрические свойства материалов в системе ЦТС сильно зависят от стехиометрии твердого раствора (соотношения циркония и титана), при этом наиболее высокие пьезоэлектрические характеристики наблюдаются в области морфотропной фазовой границы (МФГ), которая на диаграмме системы $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ расположена в области $x = 0,50 - 0,60$ [3]. Установлено, что в области МФГ практически все электрофизические параметры проходят через максимум при $x = 0,52 - 0,53$.

Одним из перспективных методов получения пьезокерамики является золь-гель, который заключается

в получении раствора-прекурсора ЦТС на основе солей и металлоорганических соединений с последующим гелеобразованием путем его гидролиза и коагуляции. Золь-гель метод обеспечивает высокую гомогенность раствора, возможность точного контроля стехиометрии, меньшие, чем при твердофазовом синтезе, потери свинца, связанные со снижением температуры кристаллизации, а также позволяет получать порошки ЦТС высокой чистоты [4].

Термообработка имеет критическое значение в получении ЦТС, поскольку именно на этой стадии и происходит фазовый переход первого рода структуры пирохлора в структуру перовскита и формируется необходимая стехиометрия ЦТС [5]. Пьезоэлектрические и диэлектрические свойства поляризованных изделий из ЦТС в пределах одного состава существенно зависят от структуры и стехиометрии, которые в свою очередь определяются размером и ориентацией зерен перовскита, концентрацией оксида свинца. Концентрация избыточного оксида свинца оказывает значительное влияние на сегнетоэлектрические свойства. При недостатке оксида свинца в процессе кристаллизации фазовый переход пирохлор-перовскит произойдет не полностью, и часть объема будет занимать несегнетоэлектрическая низкотемпературная фаза

пирохлора, имеющая структуру кубического флюорита $Pb_2(Ti/Zr)_2O_6$ [6], отрицательно влияющая на пьезоэлектрические свойства, либо других нестехиометрических фаз в зависимости от типа прекурсора и условий синтеза. Отрицательно влияет и избыточное содержание оксида свинца, в связи с появлением микровключений оксида свинца. Кристаллизация порошка ЦТС должна осуществляться при температуре, обеспечивающей полный переход в фазу со структурой перовскита и отсутствие иных примесных фаз. В данной статье была изучена зависимость фазового состава от температуры кристаллизации порошка состава $PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$, полученного золь-гель методом.

Материалы и методы

Для получения порошков ЦТС золь-гель методом тригидрат ацетата свинца (II) предварительно дегидратировали в роторном испарителе при температуре 65-105°C и давлении 1,8 кПа или в сушильном шкафу при температуре 60°C и готовили два раствора в атмосфере осушенного инертного газа: 1) н-пропоксид циркония (IV) (70% р-р в 1-пропанол) и изопропоксид титана (IV) в 2-метоксиэтаноле, 2) безводный ацетат свинца (II) в 2-метоксиэтаноле. Исходные реагенты брали в стехиометрическом соотношении для получения состава $PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$, а также вводили избыток ацетата свинца в количестве 4 мол.% для восполнения потерь при кристаллизации. Затем раствор №2 по каплям добавляли к раствору №1 и перемешивали в течение 1,5 ч. Затем в раствор добавляли гидролизующий агент (дистиллированная вода), после чего в течение 30 минут образовался полупрозрачный гель. Через 20-24 ч после образования геля осуществляли его сушку при температуре 120°C с получением аморфного порошка ЦТС. Кристаллизацию полученного порошка осуществляли при температуре от 300 до 800°C в течение 60 мин со скоростью нагрева 4 °C/мин. Для изучения структуры, качественного и количественного фазового анализа использовали рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометре Bruker A8 Advance (Германия), а также сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) TM-3000 с модулем энергодисперсионного анализа (ЭДС) Oxford Instruments. Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на установке NETZSCH Jupiter STA 449 F5 со скоростью 10 °C/мин.

Экспериментальная часть

На рис. 1 представлены результаты ДСК и ТГА-кривые геля и аморфного порошка ЦТС. При термообработке геля происходит его сушка путем удаления растворителя (2-метоксиэтанола) при температуре его кипения, равной 125°C, что подтверждается эндотермическим пиком на кривой ДСК (рис. 1а). При дальнейшей термообработке ксерогеля ЦТС наблюдается удаление остаточной воды при 100°C, а затем до температуры 300 °C происходит термодеструкция и окисление органических соединений (алкоксидов, ацетатов, ацетилацетонатов) (рис. 2а). Общая потеря массы составляет 33,7%. При

500-600 °C без значительных потерь массы начинается фазовый переход структуры пирохлора в перовскит. По данным ДСК пик фазового перехода расширен и продолжается с 600 до 700 °C, а теплота кристаллизации перовскита составила 10,35 кДж/моль.

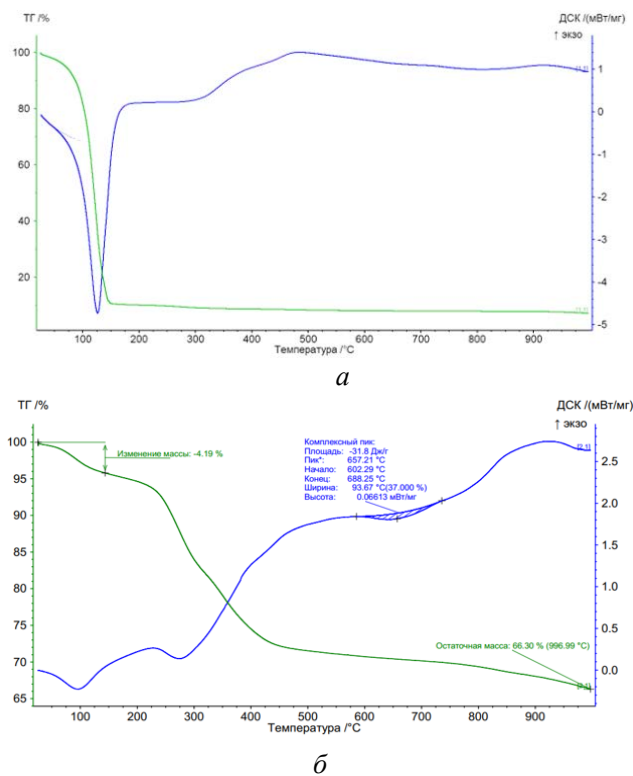
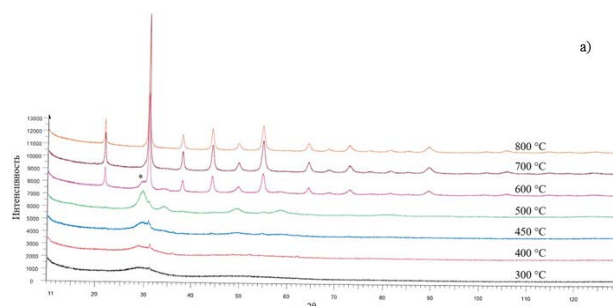


Рис. 1. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА): а) геля ЦТС, б) ксерогеля ЦТС

Температура кристаллизации фазового перехода пирохлор-перовскит, равная 500-600 °C, подтверждается результатами РФА порошка, кристаллизованного при различных температурах от 300 до 800 °C (рис. 2а). При температуре 600 °C наблюдаются характерные пики структуры перовскита, однако пик пирохлора все еще присутствует и полностью исчезает при более высокой температуре кристаллизации.

На основе полученных результатов золь-гель методом был синтезирован порошок ЦТС при наименьшей температуре кристаллизации, равной 650 °C (рис. 3). Результаты ЭДС и РФА показывают образование ЦТС состава $PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$ без дополнительных примесей в виде фазы со структурой пирохлора, оксидов Pb и других нестехиометрических фаз (рис. 2б).



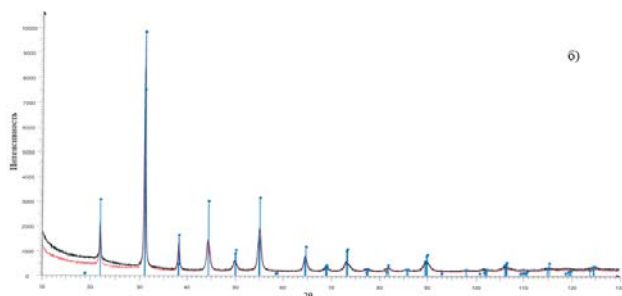


Рис. 2. Дифрактограммы порошков $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$, полученных золь-гель методом при температурах кристаллизации: а) от 300 до 800 °С, б) 650 °С

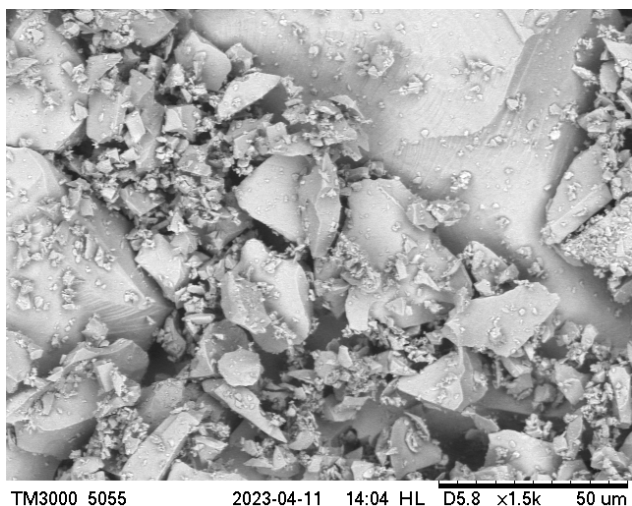


Рис. 3. Порошок $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$, полученный золь-гель методом при температуре кристаллизации 650 °С (увеличение $\times 1500$)

Вероятно, существенное повышение температуры кристаллизации свыше 650 °С для порошков ЦТС, полученных золь-гель методом, нецелесообразно, как из технологических соображений, так и по причине повышения летучести паров оксида свинца. Таким образом, золь-гель метод позволяет получить чистые порошки ЦТС перовскитной структуры при сниженных по сравнению с твердофазными способами синтеза температурах.

Заключение

Методами рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа определена температура кристаллизации порошков пьезокерамики $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$, полученных золь-гель методом, в сегнетоэлектрическую фазу со структурой перовскита. Установлено, что фазовый переход пироклор-перовскит осуществляется при температуре 500-600 °С; температура термообработки порошков $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$, полученных золь-гель методом, составляет 650 °С и является достаточной для получения керамики с заданной стехиометрией и фазовым составом.

Список литературы

1. Воротилов К.А., Мухортов В.М., Сигов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства // Энергоатомиздат, М. – 2011. – 175 с.
2. Панич А.А., Мараховский М.А., Мотин Д.В. Кристаллические и керамические пьезоэлектрики // Инженерный вестник Дона. – 2011. – №1. – С. 53-64.
3. Головнин В.А., Каплунов И.А., Малышкина О.В., Педько Б.Б., Мовчикова А.А. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов // Техносфера. – 2016. – С. 217.
4. Sangsubun C., Watcharapasorn A., Naksata M., Tunkasiri T., Jiansirisomboon S. Preparation of Sol-bonded Lead Zirconate Titanate Ceramics via Sol-gel and Mixed-oxide Methods // Ferroelectrics. – 2007. – 356. – P. 197-202.
5. Linardos S., Zhang Q., Alcock J.R. Preparation Of Sub-Micron PZT Particles With The Sol-Gel Technique // Journal of the European Ceramic Society. – 2006. – 26. – P. 117-123.
6. Stancu V., Sava F., Lisca M., Pintilie L., Popescu M. Comparison between PZT thin films deposited on stainless steel and on platinum/silicon substrate // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – 94. – 012012.
7. Кукушкин С.А., Тентилова И.Ю., Пронин И.П. Механизм фазового превращения пироклорной фазы в перовскитовую в пленках цирконата-титаната свинца на кремниевых подложках // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, вып. 3. – С. 571-575.

УДК 666.913.3

Пономарева П.В., Потапова Е.Н.

Влияние ангидритового вяжущего на свойства гипсоцементно-пуццолановой композиции

Пономарева Полина Владимировна — магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; polina.ponomareva1006@gmail.com

Потапова Екатерина Николаевна — доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрено влияние замены низкообжигового гипсового компонента на ангидрит в составе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего. На основе гипсового камня и фосфогипса получены ангидритовые вяжущие. Определены соотношения компонентов в гипсоцементно-пуццолановом вяжущем и изучены их физико-химические характеристики.

Ключевые слова: гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, гипсовый камень, фосфогипс, ангидритовое вяжущее.

INFLUENCE OF ANHYDRITE BINDER ON THE PROPERTIES OF GYPSUM-CEMENT-POZZOLANIC COMPOSITION

Ponomareva P.V., Potapova E.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article considers the effect of replacing a low-firing gypsum component with anhydrite in the composition of a gypsum-cement-pozzolanic binder. Anhydrite binder was obtained on the basis of phosphogypsum and gypsum stone. The ratios of the components in the gypsum-cement-pozzolanic binder were determined and their physicochemical characteristics were studied.

Key words: gypsum-cement-pozzolanic binder, gypsum stone, phosphogypsum, anhydrite binder

Введение

Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие (ГЦПВ) — гидравлические вяжущие материалы, состоящие из гипсового вяжущего, цемента и активных минеральных (пуццолановых) добавок, которые связывают гидроксид кальция в гидросиликаты кальция, тем самым обеспечивая стабильность затвердевшего вяжущего.

В зависимости от температуры тепловой обработки гипсовые вяжущие могут быть и низкообжиговые, и высокообжиговые.

Низкообжиговые вяжущие обладают следующими преимуществами: способностью к быстрому схватыванию и твердению, свойственной гипсовым вяжущим, а также способностью затвердевать и набирать прочность только в сухих условиях.

Ангидритовое или высокообжиговое вяжущее — это материал, получаемый в результате обжига гипсового камня с последующим помолом либо измельчением природного ангидрита. Это высокопрочное и медленнотвердеющее вяжущее представляет собой нерастворимый ангидрит,

который практически не взаимодействует с водой, как следствие, необходимо использование добавок-активаторов твердения.

Целью данной работы стало получение ангидритового вяжущего и использование его в качестве замены низкообжигового вяжущего в гипсоцементно-пуццолановой композиции.

Материалы и методы исследования

Для получения гипсоцементно-пуццоланового вяжущего в данной работе использовались следующие материалы. В качестве цементной составляющей применялся портландцемент марки ЦЕМ I 42,5 Н производства ООО «ХайдельбергЦемент Рус». В качестве активной минеральной добавки применяли микрокремнезем.

Для получения гипсового вяжущего использовали гипсовый камень ООО «Кнауф Гипс» и фосфогипс Воскресенского завода минеральных удобрений. Для анализа термических превращений гипсового сырья был проведен дифференциально-термический анализ. Химический состав гипсового камня и фосфогипса представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав исходного гипсового сырья

	Химический состав, мас. %							Сумма
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	ППП	
гипсовый камень	31,52	4,14	0,82	0,72	2,6	37,8	20,54	98,14
фосфогипс	39,50	0,61	2,40	0,15	0,06	57,0	0	99,72

Экспериментальная часть

Гипсовый камень и фосфогипс были измельчены и подвергнуты обжигу при 400, 800 и 900°C, время изотермической выдержки составило 1 час. Для установления минералогического состава полученного ангидритового вяжущего был проведен рентгенофазовый анализ (рис 2). Согласно результатам анализа ангидритовое вяжущее в основном представлено безводным сульфатом кальция ($d = 3,897; 3,515; 3,136 \text{ \AA}$), в образцах, обожженных при температуре 400°C, наблюдается наличие полуводного гипса. При повышении температуры обжига до 800-900 °C, спеки содержали только CaSO_4 .

Для определения оптимального состава гипсоцементно-пуццоланового вяжущего была использована методика для подбора количества активной минеральной добавки в составе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего, разработанной б. МИСИ им. В.В. Куйбышева [1]. В результате определения концентрации оксида кальция в подготовленных водных суспензиях, состоящих из портландцемента, гипсового ангидрита и активной минеральной добавки были получены следующие графики, по которым впоследствии был определен оптимальный состав ГЦПВ (рис. 3). Несмотря на различный вид кривых, определенное по методике содержание компонентов оказалось одинаковым: гипсовое вяжущее – 50 %; портландцемент – 31,25 %, активная минеральная добавка – 18,75 %.

Была определена нормальная густота и сроки схватывания приготовленных смесей (таблица 2).

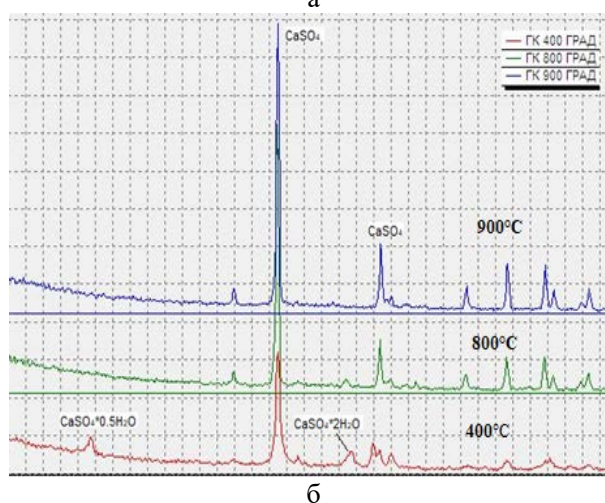
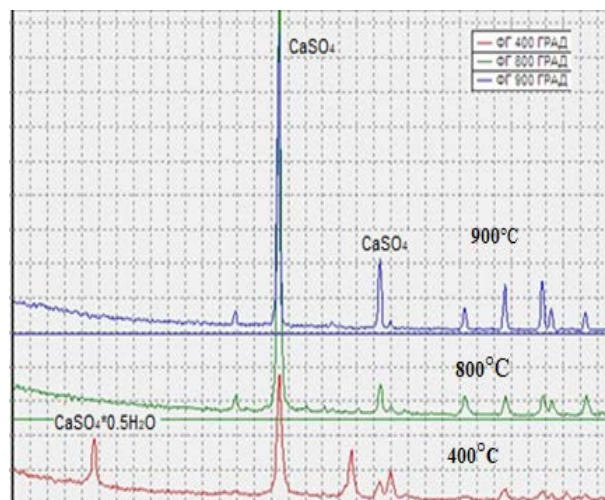


Рисунок 1 Влияние температуры на продукты обжига фосфогипса (а) и гипсового камня (б)

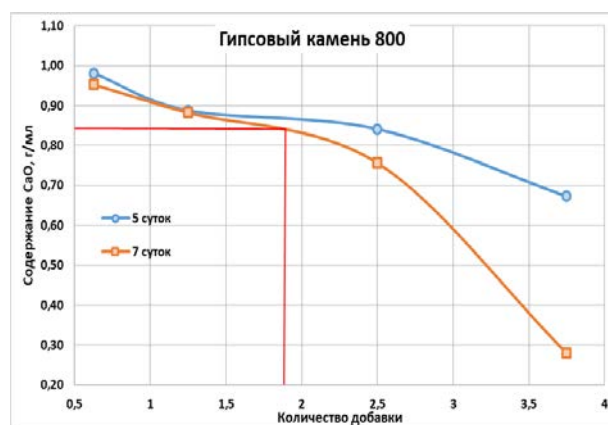
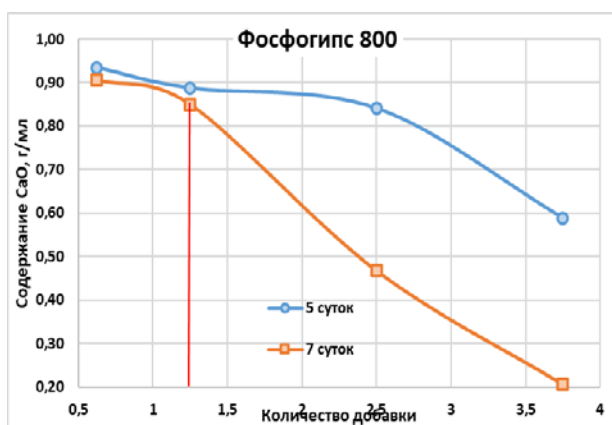
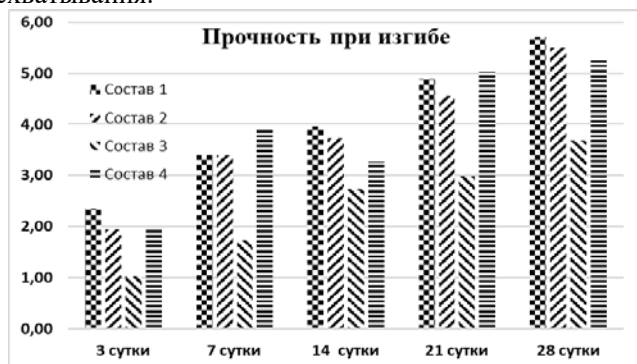


Рисунок 2 Поглощение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворах суспензий

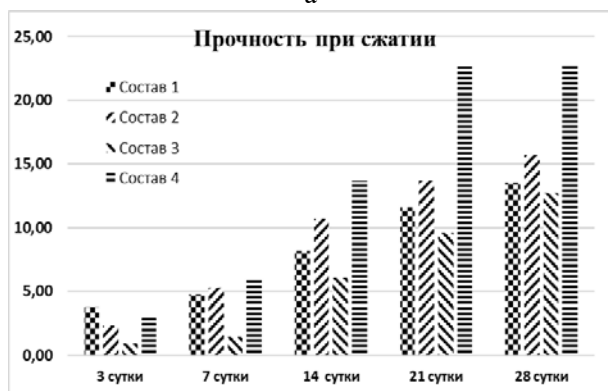
Таблица 2. Нормальная густота и сроки схватывания гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

Состав	Вид гипсового вяжущего	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин	
			начало	конец
1	Фосфогипс (400°C)	54	4,5	10,5
2	Гипсовый камень (400°C)	57	2,5	7,5
3	Фосфогипс (800°C)	48	25,5	более 180
4	Гипсовый камень (800°C)	50	16	более 180

Стоит отметить, что вяжущие на основе гипсовых материалов, обожженных при более высоких температурах, обладают меньшей нормальной плотностью и при этом более длительными сроками схватывания.



а



б

Рис. 4 Изменение прочностных показателей ГЦПВ при изгибе (а) и сжатии (б)

Прочность всех составов возрастала на протяжении всего времени твердения (рис.4). Составы 1 и 2, в которых гипсовый компонент был обожжен при 400°C, демонстрируют наибольшие показатели прочности при изгибе, однако их прочность при сжатии относительно состава 4, приготовленного на основе гипсового камня, обожженного при 800°C, значительно ниже. Наименьшими показателями прочности из всех представленных образцов обладает состав 3.

Заключение

В ходе работы было установлено влияние замены низкообжигового гипсового вяжущего в составе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего на ангидрит, полученный при обжиге фосфогипса и гипсового камня. Были рассчитаны оптимальные составы вяжущих и определены их физико-механические свойства.

Список литературы

1. ТУ 21-31-62-89. Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее вещество. Технические условия. - Москва: Издательство стандартов, 1989. - 19 с.
2. Бутт, Ю.М. Практикум по технологии вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. - Москва: Высшая школа, - 1973. - 504 с.

УДК 666.651.4

Поскотинова А.М., Шургая Н.С., Холодова В.В., Вершинин Д.И.

Получение монофазных порошков $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ заданного гранулометрического состава

Поскотинова Анастасия Михайловна - обучающаяся 3-го курса бакалавриата кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; nastysya07062002@gmail.com

Шургая Никита Сергеевич - обучающийся 3-го курса бакалавриата кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; shurgaya.nikita@yandex.ru

Холодова Вероника Владимировна - обучающаяся 4-го курса бакалавриата кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; veronika.holodova@mail.ru

Вершинин Дмитрий Игоревич – кандидат технических наук, ассистент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; D.I.Vershinin@yandex.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.; D.I.Vershinin@yandex.ru

В работе получен монофазный порошок $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ по спековой технологии. Установлено, что при температуре синтеза 1100 °С наблюдается обратимый распад соединения с образованием вторичной фазы неизвестного состава, а синтез при температуре выше 1100 °С позволяет получить монофазный термически стабильный порошок с совершенной микроструктурой. Подобраны условия измельчения, при которых удастся достичь площади удельной поверхности порошка более 8000 см²/г, что в дальнейшем позволит осуществлять формование керамики методом пленочного литья. Полученный порошок перспективен для создания на его основе различных микроэлектронных компонентов по технологии LTCC.

Ключевые слова: керамические диэлектрики; LTCC; $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$; $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$; фазовые превращения; гранулометрический состав

PREPARATION OF SINGLE-PHASE $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ POWDERS OF A GIVEN GRANULOMETRIC COMPOSITION

Poskotinova A.M., Shurgaya N.S., Kholodova V.V., Vershinin D.I.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses production of monophase powder $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ by sintering technology. It has been established that at a synthesis temperature of 1100 °C, reversible decomposition of the compound is observed with the formation of a secondary phase of unknown composition, and synthesis at a temperature above 1100 °C makes it possible to obtain a monophase thermally stable powder with a perfect microstructure. The grinding conditions have been selected, under which it is possible to achieve a specific surface area of the powder of more than 8000 cm² / g, which in the future will allow the molding of ceramics by film casting. The resulting powder is promising for creating various microelectronic components based on LTCC technology

Key words: ceramic dielectrics; LTCC; $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$; $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$; phase transformations; granulometric composition

Введение

Активное использование керамики в области микроэлектроники при производстве многослойных интегральных схем (МИС), фильтров, резонаторов и других электронных компонентов является перспективным и активно используемым способом миниатюризации и компактизации wi-fi систем и устройств беспроводных коммуникаций [1-3]. Современные керамические материалы для микроэлектроники производят по т.н. технологии низкотемпературного со-обжига керамики (LTCC), которая предполагает проведение обжига керамической составляющей и формирование прочного контакта между керамикой и металлизацией в одну стадию, т.е. со-обжиг. В качестве проводящего слоя используется серебро, золото, платина или их сплавы, при этом со-обжиг производят при температурах ниже температуры плавления указанных металлов, как правило ниже 961 °С. Поэтому используемая керамика должна спекаться также при температуре менее 961 °С. Кроме этого, формование керамики в технологии LTCC осуществляют тонкопленочным литьем суспензий,

содержащих керамический порошок и ряд органических компонентов, используемых для повышения литейной способности. Поэтому при производстве LTCC-пленок строго контролируется не только фазовый состав керамического порошка, предопределяющий диэлектрические свойства будущего изделия, но и гранулометрический, т.к. он оказывает влияние на литейные свойства суспензий, активность порошка при спекании, изотропность свойств по объему изделия и т.д. В производстве гранулометрический состав контролируют по величине площади удельной поверхности $S_{уд}$ и используют порошки с площадью более 8000 см²/г [1, 2, 4].

Одним из наиболее перспективных соединений для разработки LTCC является $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ [1, 2, 5]. Авторами [5] сообщается, что указанное соединение демонстрирует сравнительно высокое значение относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_r = 25,6$, что и позволяет миниатюризировать электронные компоненты. Следует отметить, что данное соединение имеет сложный оксидный состав и формирует широкий ряд твердых растворов, что

сказывается на стехиометричности и термической стабильности соединения при его синтезе и дальнейшем спекании. Это может привести к формированию вторичных фаз в ходе синтеза или обжига, что нежелательно, так как наличие вторичных фаз как правило приводит к ухудшению диэлектрических свойств. Поэтому целесообразно исследовать ход фазообразований и определить условия синтеза соединения $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$, которые позволяют получить монофазный и при этом термически стабильный порошок. Имеется ряд работ [6-9], посвященных указанной проблеме, однако в них рассмотрен ход фазовых превращений в диапазоне температур 700-900 °С, при этом получаемые порошки следует считать крайне активными к дальнейшему спеканию. Целесообразно исследовать возможность некоторого повышения температуры синтеза соединения, при условии сохранения фазового состава, так как это способствует совершенствованию структуры порошков и повышению их стабильности при дальнейшем спекании.

Цель данного исследования заключалась в получении порошка $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ заданного фазового состава по спековой технологии, а также в подборе условий измельчения полученного спека, позволяющих достичь S_{y0} более 8000 $\text{см}^2/\text{г}$ для дальнейшей разработки на его основе низкотемпературной со-обжиговой керамики.

Экспериментальная часть

Для получения порошка в системе $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ в качестве исходных материалов использовали Li_2CO_3 , ZnO и TiO_2 в форме рутила квалификации «ч» и выше. Порошки исходных компонентов в стехиометрическом соотношении (1:1:3 в пересчете на оксиды Li_2O , ZnO , TiO_2 соответственно) и с учетом потерь при прокаливании смешивали в валковой мельнице по мокрому способу в среде ацетона с корундовыми мелющими телами в соотношении порошок:тела 1:2 в течение 24 ч. После смешения суспензию высушивали при 75 °С и полученный порошок дважды перетирали через сито № 05.

На первом этапе работы, с целью определения влияния температуры синтеза на фазовый и гранулометрический состав порошка, проводили его синтез в свободной засыпке в корундовых тиглях в камерной печи с карбидкремневыми нагревателями. Термообработку осуществляли при 900, 1000, 1100 и

свыше 1100 °С, выдержка при конечных температурах составляла 2-6 ч. После синтеза порошки дезагрегировали в фарфоровой ступке, а затем просеивали через сито № 05 два раза. Фазовый состав синтезированных порошков, а также рентгеновскую плотность определяли по результатам рентгенофазового анализа (РФА), полученным с помощью дифрактометра ДРОН-3М. Дополнительно фазовый состав порошков после синтеза изучали при помощи поляризационного микроскопа Полам Р-211 иммерсионным методом. Морфологию частиц и агрегатов полученных порошков, а также их размер, изучали по результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микроскопические исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

Кроме этого, важным фактором для получения в дальнейшем изделий по ЛТСС-технологии с однородной структурой и изотропными свойствами является их дисперсность и распределение частиц по размерам. Поэтому на втором этапе работы исследовали кинетику измельчения порошков, синтезированных при оптимальных условиях. Известно, что интенсивность измельчения с точки зрения режима помола, зависит от интенсифицирующей среды, характеристик используемых мелющих тел – их массы, твердости, геометрической формы и размеров, а также соотношения порошок:тела, и скорости вращения барабана [10, 11]. Для определения наиболее эффективного способа измельчения, помол порошков проводили в валковой и планетарной мельницах по мокрому способу в среде органических растворителей.

Основные параметры режимов измельчения представлены в таблице 1.

После помола суспензии высушивали при 75 °С и полученные порошки протирали через сито № 05 дважды. Площадь удельной поверхности S_{y0} и средний диаметр частиц d_{cp} рассчитывали по результатам, полученным методом газопроницаемости на приборе ПСХ-11М. Для порошков, S_{y0} которых после измельчения превысила 8000 $\text{см}^2/\text{г}$ определяли распределение частиц по размерам на лазерном гранулометре Analysette-22.

Результаты определения фазового состава порошков системы $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ после их синтеза при температурах свыше 900 °С представлены на рисунке 1.

Таблица 1. Режимы измельчения порошка $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$

Режим	Агрегат для измельчения	Среда	Используемые мелющие тела	Соотношение порошок:тела	Длительность помола, ч
Режим 1	Валковая мельница	Органический растворитель	Корундовые	1:3	≥ 30
Режим 2	Валковая мельница	Органический растворитель	Корундовые	1:более 3	≥ 30
Режим 3	Планетарная мельница	Органический растворитель	Корундовые и диоксид циркониевые	1:более 3	≥ 2

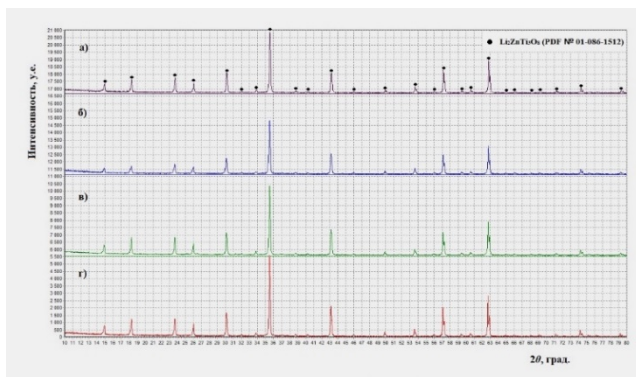


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа шихт для получения $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ после синтеза при: а) 900 °С; б) 1000 °С; в) 1100 °С; г) > 1100 °С

Образование фазы $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ происходит в полной мере уже при 900 °С, что согласуется с данными работы [9]. Увеличение температуры синтеза не приводит к изменению фазового состава. Рассчитываемая рентгеновская плотность (таблица 2) при температурах 900 и 1000 °С не изменяется, однако при 1100 °С происходит ее снижение. При повышении температуры синтеза до 1200 °С снова происходит увеличение плотности до максимума, который составляет 99,92 % от теоретической.

Согласно результатам оптической микроскопии, при температуре 1100 °С наблюдается распад тройного соединения с формированием вторичной фазы неизвестного состава по границам кристаллов $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ в количестве 2-3 %. Уменьшение или увеличение длительности выдержки до 2 и 6 ч соответственно при 1100 °С также приводит к понижению плотности (таблица 2). Формирование вторичных фаз нежелательно в LTCC, так как их наличие негативно сказывается на диэлектрических свойствах керамических изделий. При температуре свыше 1100 °С вторичная фаза отсутствует, а рентгеновская плотность – снова возрастает и достигает максимума. Таким образом, при температуре 1100 °С

происходит обратимый процесс распада соединения $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$. Следовательно, синтез при указанной температуре не является эффективным и технологически выгодным, а при повышении температуры свыше 1100 °С удается получить термически стабильный монофазный порошок.

Микроструктура порошков после синтеза представлена на рисунке 2.

Увеличение температуры синтеза закономерно приводит к увеличению размера частиц порошка. При температуре синтеза 900 °С (рисунок 2, а) порошок представлен частицами неправильной формы, размер которых не превышает 2,5 мкм. Увеличение температуры синтеза до 1000 °С (рисунок 2, б) приводит к незначительному росту частиц – до 1,0-3,0 мкм. Однако, при температуре 1100 °С (рисунок 2, в) происходит значительное увеличение размера частиц до 3,0-6,0 мкм, а также их припекание, о чем свидетельствует наличие агрегатов с когерентными границами. Кроме того, при этой температуре наблюдаются мелкие частицы оскольчатой формы, принадлежащие вторичной фазе, о которой говорилось ранее. Дальнейшее повышение температуры (рисунок 2, г) приводит к крайне активной рекристаллизации с образованием кристаллов размером 20,0-40,0 мкм, и формированию внутрикристаллической пористости.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод о том, что синтез порошка $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ при температуре свыше 1100 °С позволяет получить как монофазную и устойчивую, так и наиболее совершенную структуру. При этом наблюдается активная рекристаллизация и формирование закрытой пористости. Активный рост кристаллов в ходе синтеза соединения $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ обуславливает необходимость последующего измельчения порошка. Результаты исследования кинетики измельчения порошка $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$, синтезированного при > 1100 °С представлены в таблице 3.

Таблица 2. Рентгеновская плотность для порошков, синтезированных при различных температурах

Условия синтеза	900 °С	1000 °С	1100 °С/2 ч	1100 °С/4 ч	1100 °С/6 ч	> 1100 °С
$\rho_{\text{рентг}}$, г/см ³	3,9533	3,9533	3,9533	3,9525	3,9438	3,9709

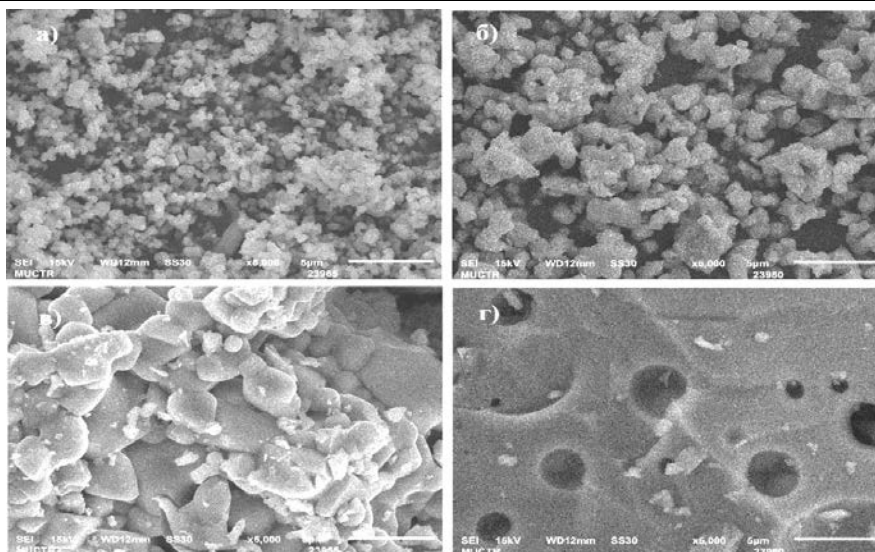


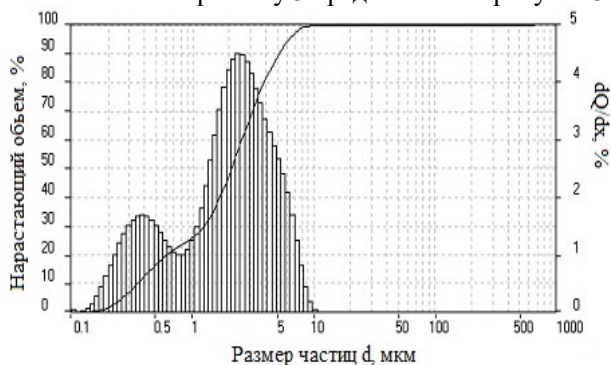
Рис. 2. Изображения микроструктуры порошков при увеличении 5000х и полученных при: а) 900 °С; б) 1000 °С; в) 1100 °С; г) > 1100 °С

Таблица 3. Результаты определения $S_{уд}$ порошков $Li_2ZnTi_3O_8$ при различных режимах измельчения

Режим измельчения	Исходная $S_{уд}$, см ² /г	Время измельчения до достижения $S_{уд}$ более 4000 см ² /г	Время измельчения до достижения $S_{уд}$ более 6000 см ² /г	Время измельчения до достижения $S_{уд}$ более 8000 см ² /г
Режим 1	Менее 600	≥ 12 ч	≥ 20 ч	≥ 30 ч
Режим 2		≥ 3 ч	≥ 6 ч	≥ 12 ч
Режим 3		≤ 1 ч	≥ 1 ч	≥ 2 ч

Из полученных данных следует, что в случае измельчения в валковой мельнице по режиму 1 необходимого уровня дисперсности порошка не удастся достичь в течение более чем 30 ч. Увеличение количества мелющих тел при измельчении по режиму 2 способствует интенсификации процесса, а достичь $S_{уд}$ более 8000 см²/г удастся в ходе помола в течение 12 ч и более. Также необходимой дисперсности удастся достичь и при использовании планетарной мельницы – в этом случае длительность измельчения составляет более 2 ч. Таким образом наиболее оптимальным способом измельчения полученного спека с точки зрения энергозатрат и длительности процесса следует считать измельчение в планетарной мельнице в течение более 2 ч.

Гранулометрический состав порошка, измельченного по режиму 3 представлен на рисунке 3.

Рис. 3. Распределение частиц порошка $Li_2ZnTi_3O_8$ по размерам

Фракционный состав порошка после измельчения представлен преимущественно, частицами от 1,0 до 5,2 мкм. При этом площадь удельной поверхности частиц составляет более 8000 см²/г. Указанный гранулометрический состав полностью отвечает требованиям, предъявляемым к порошкам для LTCC-технологии.

Заключение

На первом этапе работы определено влияние температуры синтеза на фазовый и гранулометрический состав порошка при синтезе соединения $Li_2ZnTi_3O_8$. Установлено, что монофазный порошок со структурой, способствующей его повышению термической устойчивости, удастся синтезировать при температуре более 1100 °С. Кроме этого потенциально опасной с точки зрения образования вторичных фаз является температура 1100 °С, так как при указанной температуре происходит обратимый распад соединения $Li_2ZnTi_3O_8$.

На втором этапе работы исследована кинетика измельчения синтезированного порошка с использованием различных агрегатов и режимов измельчения. Определено, что требуемой дисперсности

порошка ($S_{уд}$ более 8000 см²/г) наиболее эффективно удастся достичь при измельчении в планетарной мельнице в течение более чем 2 ч.

Полученный монофазный порошок $Li_2ZnTi_3O_8$ перспективен для создания на его основе таких микроэлектронных компонентов как фильтры, резонаторы, монополи и т.д., а достигнутая дисперсность позволит реализовать их производство по технологии LTCC.

Список литературы

1. Sebastian M.T. Dielectric Materials for Wireless Communication // Elsevier Science. – 2008. – 688 p.
2. Imanaka, Y. Multilayered low temperature cofired ceramics (LTCC) technology / Y. Imanaka // Springer Science & Business Media. – 2005. – 252 p.
3. Кондратюк, Р. LTCC – низкотемпературная совместно обжигаемая керамика / Р. Кондратюк // Наноиндустрия. – 2011. – № 2. С. 26-30.
4. Arun, S. $Li_2ZnTi_3O_8$ based high K LTCC tapes for improved thermal management in hybrid circuit applications / S. Arun, M.T. Sebastian, K.P. Surendran // Ceramics International. – 2017. – V. 43. – № 7. P. 5509-5516.
5. George, S. Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of $Li_2ATi_3O_8$ (A=Mg, Zn) Ceramics / S. George, M.T. Sebastian // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2011. – Vol. 8. – Iss.6. P. 1400–1407.
6. Liu, C.Y. Influence of B_2O_3 additive on microwave dielectric properties of $Li_2ZnTi_3O_8$ ceramics for LTCC applications / C.Y. Liu et al. // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2013. – Iss. 10. P. E49-E56.
7. Zitani, M.K. Microstructural and microwave dielectric properties of LZT ($Li_2ZnTi_3O_8$) ceramics sintered in presence of bismuth borate glass for LTCC applications / M.K. Zitani et al. // Ceramics International. – 2018. – Iss. 44. – № 4. P. 4016-4026.
8. Hou, M. Low-temperature firing and microwave dielectric properties of LBS glass-added $Li_2ZnTi_3O_8$ ceramics with TiO_2 / M. Hou et al. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2012. – № 23. P. 1722-1727.
9. Хусаинов, И.Н. Влияние условий синтеза на фазовый состав порошков в системе $Li_2O-ZnO-TiO_2$ / И.Н. Хусаинов, Д.И. Вершинин, Н.А. Макаров // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – № 5. С. 100-102.
10. Ходаков, Г.С. Физика измельчения / Г.С. Ходаков // Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. - 1972. - 308 с.
11. Шах-Назарян, Н. Изучение влияния механической активации при твердофазном синтезе керамики: учеб.-метод. пособие. / Н. Шах-Назарян // Ростов-на-Дону. - 2009. - 24 с.

УДК 666.948.5

Серпичев А.С., Бурлов И.Ю.

Влияние сырьевых материалов на свойства сульфоалюминатного цемента

Серпичев Артём Сергеевич – магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; artemserpiche@mail.ru

Бурлов Иван Юрьевич – кандидат технических наук, заведующий кафедрой кафедры химической технологии композитных и вяжущих материалов; burlov.i.i@muctr.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены процессы получения сульфоалюминатного цемента из низкоалюминатного техногенного сырья. Исследована кинетика минералообразования сульфоалюмината кальция при температурах 1300°C и 1350°C. Установлено влияние степени насыщения исходных сырьевых материалов на процесс минералообразования в клинкере. Определены основные свойства сульфоалюминатного цемента.

Ключевые слова: Сульфоалюминатный цемент, алюминатный шлак, ангидрит, сульфоалюминат кальция, микроструктура клинкеров, рентгенофазовый анализ

INFLUENCE OF RAW MATERIALS ON THE PROPERTIES OF SULPHOALUMINATE CEMENT

Serpichev A.S., Burllov I. U.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article considers the processes of obtaining sulfoaluminate cement from low-aluminate technogenic raw materials. The kinetics of calcium sulfoaluminate mineral formation at temperatures of 1300°C and 1350°C was studied. The influence of the degree of saturation of the initial raw materials on the process of mineral formation in clinker has been established. The main properties of sulfoaluminate cement have been determined.

Key words: Sulfoaluminate cement, aluminate slag, anhydrite, calcium sulfoaluminate, clinkers microstructure, X-ray diffraction analysis

Введение

Сульфоалюминатный цемент – специальный вид цемента, имеющий ряд особенностей по сравнению с портландцементом. Он отличается от обычного портландцемента более быстрым набором прочности на изгиб, а также низким усадочными свойствами. Также в качестве отличительных свойств сульфатсодержащего цемента можно выделить более низкую температуру обжига его клинкера (1200 – 1300°C), по сравнению со стандартным портландцементом (1450°C), что уменьшает количество выбросов углекислого газа в атмосферу при его обжиге. Из-за более низкой температуры обжига также сокращаются энергетические затраты при производстве сульфоалюминатного клинкера.

Помимо этого, это вяжущее имеет ряд отличительных свойств, таких как: быстрый набор прочности, морозостойкость, стойкость к сульфатной коррозии, сопротивляемость абразивному износу, расширение или отсутствие усадки при твердении. Данные свойства позволяют использовать сульфоалюминатные цементы в различных областях, таких как: строительство дорог и автострад, в том числе для создания быстротвердеющих бетонных смесей; производство абразивных материалов, таких как шлифовальные круги и наждачные бумаги; производство огнеупорных материалов, которые должны выдерживать высокие температуры; производство быстротвердеющих клеев, которые используются при укладке плитки или керамических изделий; производство балочек, используемых в качестве опор для линий электропередачи.

Также сульфоалюминатный цемент может быть использован в качестве добавки к обычному портландцементу для улучшения и регулирования его свойств.

Сульфоалюминат кальция $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$ ($\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$) – основной минерал этого цемента. Для получения цемента с высоким содержанием $\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$ обычно используют высокоглиноземистый материал, такой как боксит. В основном его используют для получения алюминия и из-за своей дороговизны мало востребован в цементной промышленности.

По этой причине сегодня остро стоит вопрос замене боксита на более доступное и дешевое сырье. С помощью замены боксита можно значительно расширить производство и увеличить объем производства сульфоалюминатного цемента, а также решить экологические проблемы утилизации техногенных отходов.

Целью работы явилось получение сульфоалюминатного цемента из техногенных отходов и исследование его свойств.

Исходные материалы. При работе были использованы следующие сырьевые материалы: в качестве карбонатного компонента – известняк; сульфатсодержащего компонента – природный гипсовый камень, фосфогипс; глиноземсодержащих компонентов – глина (природный), алюминатный шлак и алюминатная пыль (техногенные материалы). Химический состав сырьевых компонентов представлен в таблице 1.

Расчет и приготовление сырьевой смеси. Для получения сульфоалюминатного цемента были изучены методы расчета сырьевой смеси. Одной из

основных методик расчета состава сырьевой смеси является методика, разработанная Кузнецовой Т. В. [2]. Она основана на расчете с использованием сульфатного (S_M) и алюминатного (A_M) модулей.

Второй метод был разработан Т.А. Атакузиевым и Ф. М. Мирзаевым [3]. Этот метод основан на допущениях, что в составе клинкера отсутствуют такие минералы как: C_3S , C_3A , $C_{12}A_7$ и геленит. Весь кремнезем в клинкере связывается в C_2S и $(C_2S)_2CS$. Алюмоферритная фаза в клинкере представлена в виде C_4AF . Помимо вышеуказанных соединений в клинкере присутствует C_4A_3S , который является основной фазой. Основными модульными

характеристиками в данном методе расчета являются коэффициент насыщения (КН) и степень насыщения (СН).

Были рассчитаны составы 4 сырьевых смесей (табл. 2), содержание которых отвечает следующим допущениям и требованиям:

- для всех составов количество сульфоалюмината кальция максимально;
- для состава 1 и 2 содержание глины ограничено 15%, для состава 4 содержание алюминатной пыли ограничено 5%;
- степень насыщения для всех составов 1,5;
- коэффициент насыщения для всех смесей равен 1.

Таблица 1. Химический состав сырьевых компонентов, масс. %

Компонент	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	TiO	ППП	Сумма
Известняк	54,20	4,33	3,40	0,80	0,20	0,15	0,00	35,68	98,76
Фосфогипс	39,50	0,61	2,40	0,15	0,06	57,00	0,00	0,00	99,72
Гипс	31,52	4,14	0,82	0,72	2,6	37,8	0,00	20,54	98,14
Шлак	2,00	9,00	57,00	3,00	4,00	0,00	2,00	3,00	80,00
Глина	0,00	43,11	28,14	0,96	0,00	0,00	0,00	26,63	98,84
Пыль	1,00	1,30	98,00	0,30	0,00	0,00	0,00	2,35	102,95

Таблица 2. Составы сырьевых смесей, масс. %

Состав	Известняк	Фосфогипс	Гипс	Шлак	Глина	Пыль
1	50,52	23,86	-	10,62	15,00	-
2	45,08	-	34,06	5,86	15,00	-
3	46,75	21,02	-	32,23	-	-
4	41,97	-	30,07	22,96	-	5

Синтез сульфоалюминатного клинкера. Обжиг клинкеров проводился при температурах 1300°C и 1350°C в печи SNOL-10/16. Нагрев был непрерывный – 500°C/час, время изотермической выдержки – 1,5 часа, после чего медленное охлаждение печи.

Полученные спеки при низких температурах обжига имели светло-серый цвет, местами с зеленоватым оттенком (рис. 1а). Зеленоватый оттенок поверхности клинкера говорит о присутствии в клинкере сульфоалюмината кальция. С повышением температуры обжига спеки темнели и становились темно-серого или иногда красно-коричневого цвета (рис. 1б). Светлая поверхность клинкеров на основе глины объясняется меньшим содержанием красящих оксидов (прежде всего железа). Также при увеличении температуры обжига спеки оплавлялись, становились более плотными и впоследствии труднее измельчались.



А) Б)
Рис. 1 Спеки образцов сульфоалюминатных клинкеров

Дальнейшее повышение температуры увеличивает риск расплавления образцов и

разложением C_4A_3S и $CaSO_4$, что делает нецелесообразным проведения обжига при более высокой температуре.

Был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) полученных клинкеров. По результатам РФА (рис. 2а) видно, что основными фазами практически всех клинкеров, полученных при температуре 1300°C являются C_4A_3S (3,75; 2,65; 2,16 Å), C_2S (2,91; 2,78; 2,74 Å), $C_{12}A_7$ (d=4,89; 3,00; 2,68 Å), $(C_2S)_2CS$ (3,34; 3,21; 2,56Å), $CaSO_4$ (3,49; 2,33 Å).

Исключение составляет клинкер состава 3, там сульфоалюминат кальция полностью отсутствует.

Если в результате обжига не весь C_4A_3S успевает образоваться или не образуется вовсе, то в клинкере остаются алюминаты кальция. Как следствие, наибольшие интенсивности дифракционных максимумов алюмината кальция $C_{12}A_7$ имеют составы 2 и 3.

С увеличением температуры обжига интенсивность дифракционных максимумов майенита уменьшается, т.к. он начинает связываться с $CaSO_4$, образуя при этом сульфоалюминат кальция, что отражается на его интенсивностях дифракционных максимумов – они возрастают практически в 2 раза. (рис. 2б). Для состава 3 дифракционные максимумы майенита полностью исчезают и образуется C_4A_3S с увеличением температуры обжига. На рентгенограмме состава 4 дифракционные максимумы алюминатов кальция присутствуют даже при температуре обжига 1350 °C, хотя и имеют очень низкую интенсивность.

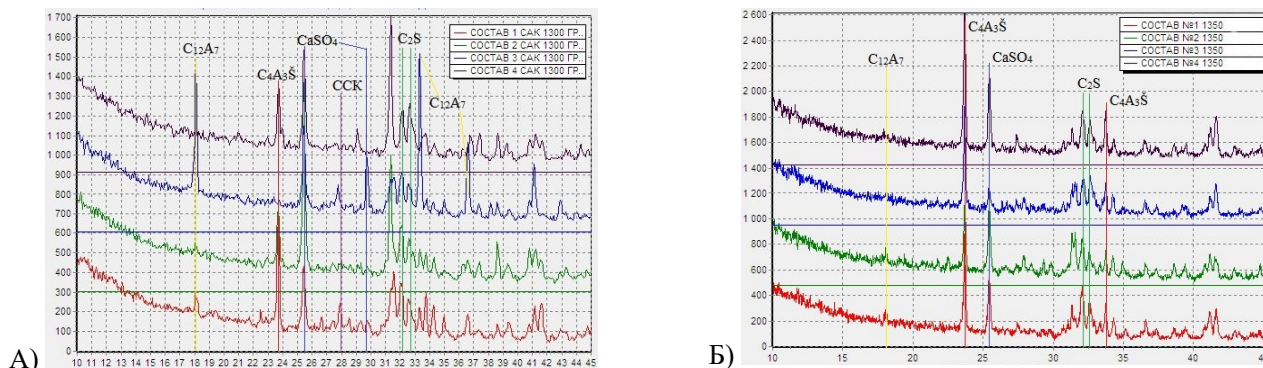


Рис. 2 Рентгенограммы клинкеров, обожженных при температурах 1300°C (а) и 1350°C (б)

По завершению обжига у спеченных образцов было определено содержание свободного оксида кальция. Во всех образцах свободный оксид кальция отсутствует, что говорит о полной степени связывания материалов.

Была проведена сканирующая электронная микроскопия клинкеров. Исследования были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева. При анализе микроструктуры клинкеров (рис. 3), было установлено, что структура плотно спечённая, пористая. Размер пор изменяется от 30 до 400 мк. В состав клинкера входят округлые светлые кристаллы, которые сложены из кристаллов белита и сульфалоуминатов кальция.

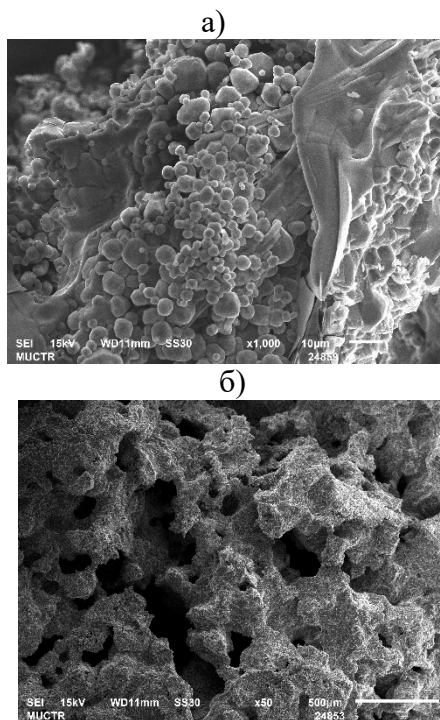


Рис. 3 Микроструктура клинкеров составов 1 (а) и 3 (б)

Несвязанный CaSO_4 представлен в виде гексагональных призм. Размер кристаллов ангидрита составляет от 20 до 40 мк.

Гидратация и свойства сульфалоуминатного цемента. На основании содержания свободного CaO и результатов РФА, для дальнейшего получения цемента и исследования его свойств был выбран

состав 4 и проведен контрольный обжиг при температуре 1350°C.

Сульфалоуминатный цемент был получен помолом клинкера до удельной поверхности 2600 $\text{cm}^2/\text{г}$.

На полученном материале были определены нормальная плотность и сроки схватывания (табл. 3).

Таблица 3. Нормальная плотность и сроки схватывания сульфатсодержащего цемента

НГ, %	Начало Схватывания	Конец схватывания
22	11 мин	21 мин

Сульфатсодержащий цемент в своем составе содержит большое количество сульфатов, что вместе с сульфалоуминатом кальция вызывает быстрое образование этtringита, который может включать в свой состав до 32 молекул воды, в результате чего цементное тесто быстро теряет подвижность. Кроме того, при гидратации сульфатсодержащего цемента образуется $\text{Al}(\text{OH})_3$ также адсорбирующий воду.

После чего были определены прочностные характеристики цементного камня (рис. 4). Для определения прочностных характеристик готовились образцы-балочки размером 10x10x30 мм, условия твердения – воздушно-влажные.

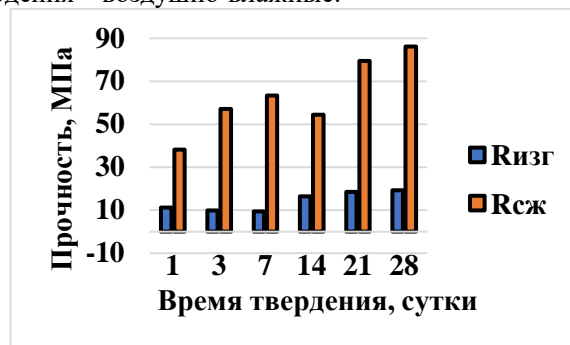


Рис. 4 Прочность сульфалоуминатного цемента

Прочности нарастают в линейной зависимости. В 14 сутки наблюдается небольшой сброс прочности на 10%, в следствие возможной перекристаллизации этtringита в моносульфатную форму $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. В дальнейшем прочности повышаются, в следствие стабилизации концентрации сульфат-ионов в твердеющей системе камня.

Также была выполнена сканирующая электронная микроскопия гидратированного цемента, которая подтвердила данные минералогического состава исходного сульфоалюминатного клинкера. В структуре цементного камня основную массу составляют игольчатые кристаллами этtringита (рис. 5а) различного габитуса от 10 до 100 мкм и кубические кристаллы гидроксида алюминия (рис. 5б).

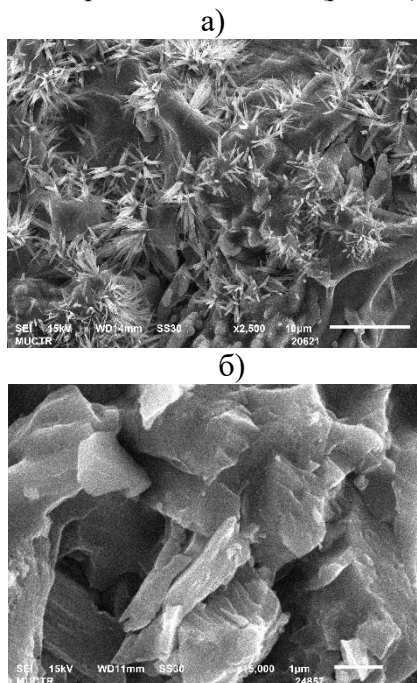


Рис. 5 Микроструктура гидратации цементного камня 28 суток

Проведенный РФА гидратированного сульфоалюминатного цемента (рис. 6) показал уменьшение дифракционных максимумов $C_4A_3\tilde{S}$ на 80% к 28 суткам твердения, что свидетельствует о его высокой гидратационной активности. Интенсивность дифракционных максимумов белита также снизилась к 28 суткам твердения, но незначительно.

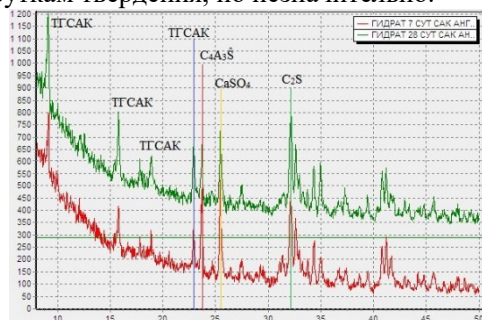


Рис. 6 Сравнение РФА гидратированного цемента после 7 и 28 суток твердения

Интенсивность дифракционных максимумов $CaSO_4$ к 28 суткам твердения уменьшилась на 10-15%.

Это говорит о том, что ангидрит находится в избытке, а это в свою очередь может вызвать атипичную гидратацию цемента и в более поздние сроки твердения может привести к образованию дефектов в структуре, которые влияют на прочность и долговечность бетона. Поэтому для увеличения срока службы бетона необходимо снизить количество $CaSO_4$ в цементе. Из продуктов гидратации наибольшие интенсивности имели дифракционные максимумы этtringита. Гидросиликаты кальция (C_2SH , C_6S_6H), несмотря на их присутствие среди продуктов гидратации идентифицировались плохо, вследствие их преимущественно гелеобразной структуры.

Все сульфатсодержащие цементы являются быстросхватывающимися. Минералом $C_4A_3\tilde{S}$ отвечает за высокие строительно-технические свойства сульфоалюминатного цемента. Он обладает высокой гидратационной активностью и при взаимодействии с водой образует этtringит, который обеспечивает расширение цементного камня [4].

Заключение

В ходе проведенной работы было установлено, что получение сульфоалюминатного цемента из низкоалюминатного сырья и техногенных отходов возможно. Определены основные фазы клинкеров, это: $C_4A_3\tilde{S}$, C_2S , $(C_2S)_2C\tilde{S}$ и $C_{12}A_7$. Также в качестве самостоятельной фазы присутствует свободный $CaSO_4$. Выявлена взаимосвязь температуры обжига сырьевой смеси и минералогического состава клинкера. Изучены процессы гидратации и определены свойства сульфоалюминатного цемента. Избыток свободного ангидрита может негативно сказываться на свойствах цементного камня, особенно в поздние сроки твердения цементного камня.

Список литературы

1. Пухаренко Ю.В., Черевко С.А. Вяжущие системы на основе солевого шлака // Строительные материалы. - 2016. - С. 60-62.
2. Кузнецова Т.В. Аллюминатные и сульфоаллюминатные цементы/ Т. В. Кузнецова. М.: Стройиздат, 1986. 208 с.
3. Атакузиев Т. А. Сульфоминеральные цементы на основе фосфогипса/ Т. А. Атакузиев, Ф. М. Мирзаев. Ташкент: ФАН, 1979. С. 151.
4. Штарк Й. Химия цемента и долговечность бетона. Позднее образование этtringита в бетоне/ И. Штарк, К. Больманн // 2 Международное совещание по химии и технологии цемента. - М.: -2000. - т.1. - С 64-94.

УДК 666.952

Смольская Е.А., Потапова Е.Н.

Влияние комплексной добавки известняка и кальцинированной глины на свойства низкоуглеродного цемента

Смольская Екатерина Алексеевна – аспирант 2-го года обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; sea.smol@yandex.ru.

Потапова Екатерина Николаевна – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

В статье рассмотрено влияние комплексной добавки известняка и кальцинированной глины на свойства портландцемента. Показано, что комплексная добавка известняка и кальцинированной глины может заменить до 50 % портландцементного клинкера без потерь прочности и качества цемента, что снизит выбросы углекислого газа при производстве цемента.

Ключевые слова: кальцинированная глина, пуццолановая активность, портландцемент, известняк, низкоуглеродный цемент.

THE EFFECT OF A COMPLEX ADDITIVE OF LIMESTONE AND CALCINED CLAY ON THE PROPERTIES OF LOW-CARBON CEMENT

Smolskaya E.A., Potapova E.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article considers the effect of a complex additive of limestone and calcined clay on the properties of Portland cement. It is shown that a complex additive of limestone and calcined clay can replace up to 50 % of Portland cement clinker without loss of strength and quality of cement, which reduces carbon dioxide emissions during cement production.

Key words: calcined clay, pozzolan activity, Portland cement, limestone, low-carbon cement.

Введение

С каждым годом вопрос о защите природы становится все более актуальным. Климатический кризис приводит к масштабным бедствиям по всему миру: наводнения, ураганы, аномальная жара – становятся все более частыми явлениями. Это напрямую связано с выбросами углекислого газа в атмосферу, который относится к классу парниковых газов. Концентрация парниковых газов ежедневно растет, и в 2022 г. рост стал рекордным в России [1]. В связи с чем, в 2023 г. будут введены ГОСТы по контролю за выбросами предприятий РФ, так как в настоящее время контроль за выбросами ведется только с помощью мониторинга выбросов [2].

Безусловно, на концентрацию парниковых газов влияет, в первую очередь, сжигание ископаемого топлива. Так, для производства 1 т портландцементного клинкера требуется 122 кг топлива (угля), а это 836 кг выбросов CO₂ в атмосферу. В феврале 2023 г. в России выпущено 3,2 млн т цемента [3], который на 80-100 % состоит из портландцементного клинкера. Это значит, что примерно столько же может выбрасываться в атмосферу углекислого газа при производстве цемента.

Портландцемент клинкер – является полуфабрикатом для получения цемента, исключить который из производственной цепочки нельзя, но можно заменить его большую часть альтернативными добавками, которые позволят снизить выбросы парниковых газов [4]. Так, например, можно использовать в качестве добавки кальцинированную глину. При определенных условиях термообработки алюмосиликаты превращаются из инертного компонента в активную минеральную добавку,

способную связывать свободный оксид кальция во время гидратации цемента, что значительно уплотняет структуру, исключает растрескивание образцов на поздних сроках твердения, повышает прочность и коррозионную стойкость материала [5-6].

Помимо кальцинированных глин, можно использовать карбонатные добавки [7]. Известняк не требует дополнительной обработки, кроме измельчения, что позволит уменьшить затраты на обжиг сырья. Продуктами гидратации цемента и карбонатсодержащих добавок будут являться твердые растворы между гидрокарбоалюминатом кальция и гидроалюминатами кальция различного состава, которые будут повышать прочность и морозостойкость таких цементов.

Экспериментальная часть

Для исследования свойств цемента с альтернативными добавками были выбраны природные глина и известняк, которые применяются для производства клинкера, чтобы исключить дополнительные траты производителя на закупку дополнительного сырья или добавок.

Глина содержит в своем составе калиевый полевой шпат и мусковит, что позволило после термообработки при T = 750 °C в течение 60 мин получить активную минеральную добавку с активностью по [8] 51,3 мг/г. Из инертного материала в активную добавку глина превращается за счет разрушения мусковита и полевого шпата при T > 700 °C. С помощью дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализов было установлено, что оптимальной температурой обжига является 750 С. После кальцинирования, для подтверждения полученных

данных, глины были исследованы с помощью инфракрасной спектроскопии (рис. 1).

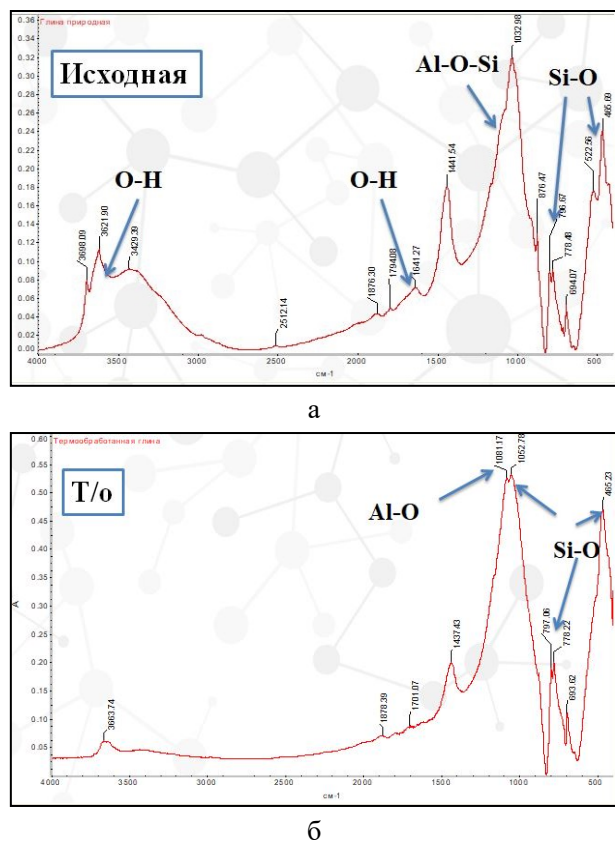


Рис. 1 Инфракрасная спектрограмма:

а – природной глины; б – кальцинированной при $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 60 мин

После расшифровки установлено, что глина теряет конституционную воду при температуре до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 1, а), после чего образуются аморфные эвтектики, которые в последующем отвечают за пуццоланическую активность глины. На рисунке 1 (а) видно, что в области от 3800 см^{-1} до 3000 см^{-1} фиксируется наличие свободной воды в большом количестве, а после термообработки (рис. 1, б) данные водородно-кислородные колебания отсутствуют. При этом интенсивность кремнекислородных, алюмокислородных связей значительно возрастает с ростом температуры, а связь Al-O-Si полностью разрушается. Это говорит о разложении кристаллических фаз и переходе в аморфные состояния оксидов кремния и алюминия.

На следующем этапе с помощью РФА и ИК был изучен природный известняк. Установлено, что образец содержит минералы кальцита и в небольшом количестве – арагонита. Примеси практически отсутствуют.

Чтобы оценить эффективность данных добавок, были исследованы свойства цемента в присутствии известняка и кальцинированной глины, такие как нормальная плотность и сроки схватывания (рис. 2).

На рисунке 2 представлен график зависимости нормальной плотности цементного теста от содержания кальцинированной глины и известняка. На графике отчетливо видно, что добавки по-разному влияют на водопотребность цемента. Кальцинированная глина

отличается повышенной водопотребностью за счет малого размера частиц и своего минералогического состава, в отличие от карбонатной добавки, которая содержит в большей степени минералы кальцита и арагонита.

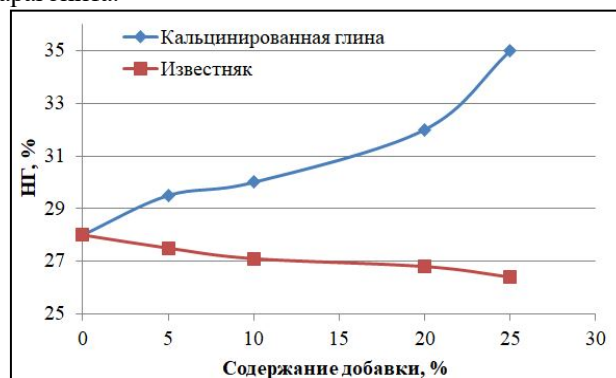


Рис. 2 Влияние добавок известняка и кальцинированной глины на нормальную плотность цементного теста

Так, нормальная плотность цементного теста составляет 28 %, при добавлении известняка от 5 % до 25 % наблюдается незначительное уменьшение показателя нормальной плотности (с 27,5 % до 26,4 % соответственно).

При введении же в состав цемента кальцинированной глины в тех же концентрациях, что и известняка, наблюдается повышение нормальной плотности с 29,5 % до 35 %.

При проведении дальнейших экспериментов необходимо учитывать данные показатели, чтобы скорректировать состав цемента, для получения высокопрочного низкоуглеродного вяжущего.

Сроки схватывания бездобавочного образца цемента составляют 110 мин – начало, 150 мин – конец (табл. 1). Кальцинированная глина удлиняет сроки схватывания, как начало, так и конец. Максимальное значение сроков схватывания наблюдается для состава с содержанием кальцинированной глины в количестве 25 % (начало – 135 мин, конец – 185 мин), для которого наблюдалось максимальное значение нормальной плотности.

Добавка известняка незначительно удлиняет начало схватывания цемента (до 120 мин), при этом сокращается время конца схватывания до 130 мин для состава с содержанием 25 % известняка (таблица 1).

Таблица 1. Влияние добавок на сроки схватывания цемента

Содержание добавки, масс. %	Известняк		Кальцинированная глина	
	Начало, мин	Конец, мин	Начало, мин	Конец, мин
0	110	150	110	150
5	115	145	110	155
10	115	140	120	165
20	120	135	130	175
25	120	130	135	185

Далее исследовалась прочность цемента с добавкой известняка и кальцинированной глины. Установлено, что кальцинированная глина оказывает положительное влияние на прочность портландцемента за счет связывания свободного оксида кальция, образуя

дополнительное количество гидросиликатов и гидроалюминатов кальция и уплотняя цементный камень.

Введение в состав цемента от 5 до 25 % кальцинированной глины позволило увеличить прочность с 63,8 МПа до 70,3 МПа при сжатии, соответственно, что в 1,2 раза больше по сравнению с бездобавочным образцом – прочность при сжатии 58,6 МПа на 28 сут.

Аналогичная картина наблюдается при испытаниях образцов на изгиб. Прочность увеличивается с 31,5 МПа до 41,5 МПа, что в 1,3 раза больше по сравнению с бездобавочным образцом – прочность при изгибе 30,1 МПа на 28 сут твердения.

Известняк является инертным минеральным компонентом, который широко используется для производства цемента в мировой практике. Данный материал не обладает ни гидравлической, ни пуццоланической активностью. Поэтому количество известняка при производстве цемента обычно ограничено цифрой не более 15-16 %, в отличие от активных минеральных добавок – шлака и золы, которые можно вводить в количестве до 60 %. Основная функция известняка состоит в оптимизации гранулометрического состава цемента, в уплотнении структуры и снижении пустотности цементного камня.

Однако, помимо этого, установлено, что продуктами гидратации портландцемента с карбонатными добавками являются не только карбоалюминаты кальция, но и возможно образование твердых растворов между гидрокарбоалюминатом кальция и гидроксоалюминатом кальция состава $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, есть предпосылки образования гидрокарбосиликатов кальция, которые представляют собой малоизученные рентгеноаморфные неорганические полимеры, которые трудно обнаружить. Механизм их образования, по одному из предположений, заключается во взаимодействии карбонатных добавок с продуктами гидратации силикатов портландцемента фазы C-S-H, с образованием $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, которое распадается на ионы гидрокарбоната кальция и гидрокарбоната CaHCO_3^+ и HCO_3^- [9].

В связи с этим, исследовалось влияние известняка на прочность цементного камня в различные сутки твердения. Известняк вводили в количестве от 5 % до 25 %. Установлено, что при введении известняка до 15 % от массы цемента прочность увеличивается по сравнению с бездобавочным цементом с 30,1 МПа до 36,5 МПа на изгиб и с 58,6 МПа до 62,1 МПа на сжатие.

Увеличение содержания добавки известняка в составе цемента до 20-25 % приводит к снижению прочности, однако, с учетом погрешности измерений, не понижают марку цемента (прочность на сжатие более 52,5 МПа на 28 сут твердения). В связи с чем, для дальнейших исследований можно использовать состав и с 25 %-содержанием известняка.

Как установлено ранее, известняк снижает нормальную плотность цементного теста, в то время как термоактивированная глина существенно повышает данный показатель. Необходимо контролировать

данный показатель, так как повышенная нормальная плотность в дальнейшем может отрицательно сказаться на прочности и долговечности цемента из-за большого объема пор и дефектности структуры.

Комплексная добавка кальцинированная глина + известняк также повышает нормальную плотность цементного теста с 28 % до 40,1 % с содержанием добавки от 0 до 50 % соответственно (таблица 2). Данный показатель можно компенсировать путем введения пластифицирующих добавок, которые позволят сократить количество воды и уплотнить структуру разрабатываемого низкоуглеродного цемента.

Сроки схватывания также изменяются, начало схватывания удлиняется до 160 мин, а конец – до 190 мин при максимальном содержании добавки – 50 % (таблица 2).

Таблица 2. Влияние добавок на свойства цемента с комплексной добавкой

Содержание добавки, %		НГ, %	Сроки схватывания, мин	
Кальцинированная глина	Известняк		начало	конец
-		28,0	110	150
25	5	31,2	125	160
	10	34,3	130	155
	20	36,8	145	165
	25	40,1	160	190

На следующем этапе была изучена прочность низкоуглеродного цемента (рис. 3). Максимальную прочность на 28 сут твердения достигает образец с содержанием кальцинированной глиной (КГ) – 25 % и известняка (И) – 15 %. Итого, суммарное количество добавки – 40 %. Прочность на сжатие для данного состава – 75,1 МПа, на изгиб – 30,5 МПа. По сравнению с бездобавочным составом прочность увеличилась в 1,3 раза. При этом состав с содержанием комплексной добавки 50 % также отличается высокими показателями прочности и практически не уступает бездобавочного составу.

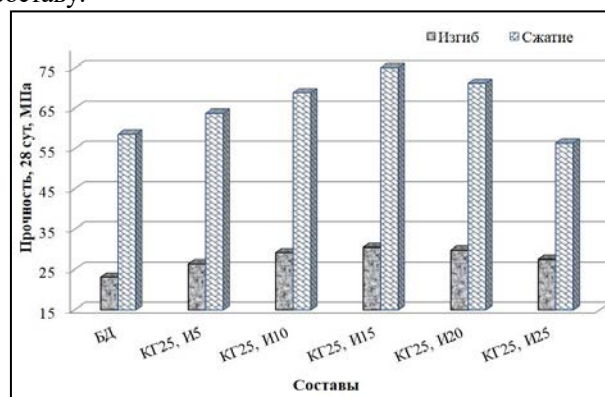
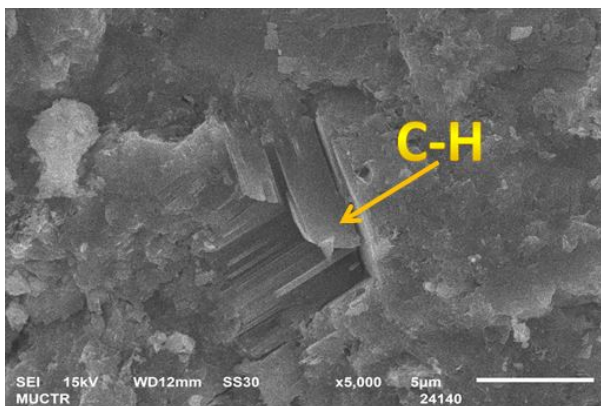
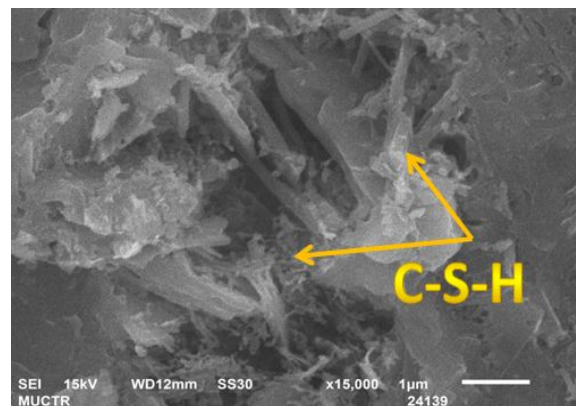


Рис. 3 Прочность композиционного цемента на 28 сут твердения

Для подтверждения полученных результатов была изучена структура цементного камня в возрасте 28 сут с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 4).



а



б

Рис. 4 СЭМ цементного камня, твердевшего 28 сут. Составы цементов: а – бездобавочный, б – с содержанием КГ – 25 % + известняка – 15 %.

Полученные результаты показали, что затвердевший цементный камень содержит крупные кристаллы портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рис. 4, а), которые заполняют большую часть цементного камня, что в дальнейшем может негативно сказываться на его прочности и долговечности.

При введении в состав цемента термообработанной глины и известняка структура затвердевшего цементного камня изменяется (рис. 4, б) – кристаллы гидроксида кальция «обрастают» кристаллами гидросиликатов кальция (C-S-H), образуя игольчатые сростки. Это свидетельствует о том, что гидроксид кальция, образующийся за счет гидратации трехкальциевого силиката, реагирует с оксидами кремния и алюминия из кальцинированных глин с образованием дополнительного количества гидросиликатов и гидроалюминатов кальция.

Однако еще предстоит более подробно изучить влияние карбонатной составляющей на реакцию гидратации цемента и установить основные фазы, образующиеся при их взаимодействии. Тем не менее, в присутствии известняка и кальцинированной/термообработанной глины формируется плотная структура, что и приводит к росту прочности системы в целом.

Заключение

Таким образом, исследованы свойства цементного теста в присутствии комплексной добавки известняка и кальцинированной глины, а также прочность низкоуглеродного цемента. Подобраны оптимальные дозировки каждого компонента (максимальную прочность на 28 сут твердения достигает образец с содержанием кальцинированной глиной – 25 % и известняка – 15 %. Итого, суммарное количество добавки – 40 %), исследована структура цемента с комплексной добавкой. Прочность на сжатие для низкоуглеродного цемента составила 75,1 МПа на сжатие и 30,5 МПа на изгиб. По сравнению с бездобавочным составом прочность увеличилась в 1,3 раза. При этом состав с содержанием комплексной добавки 50 % также отличается высокими показателями прочности и практически не уступает бездобавочного составу.

Применение разработанного цемента позволит существенно снизить выбросы углекислого газа при

производстве клинкера, что положительно скажется на климатических условиях.

Список литературы

1. Гальчева А. Углекислый рекорд [Электронный ресурс] // РБК, Экономика, № 38 (3708) (2803), 2023: сайт. – URL: <https://www.rbc.ru/newspaper/2023/03/28/641d57ef9a794746fcee72> (дата обращения 20.05.2023 г.)
2. В России введут ГОСТы по контролю за выбросами предприятий [Электронный ресурс] // Цемент и его применение, 2023: сайт. – URL: <https://cement.ru/content/news/v-rossii-vvedut-gosty-po-kontrolyu-za-vybrosami-predpriyatiy/> (дата обращения: 20.05.2023 г.)
3. Анализ рынка цемента России. Февраль 2023 [Электронный ресурс] // Союзцемент, Цементный бюллетень СМ ПРО – 02/2023: сайт. – URL: <https://soyuzcem.ru/analitika#rec96576091> (дата обращения: 20.05.2023 г.)
4. Korchunov I.V., Dmitrieva E.A., Potapova E.N., Sivkov S.P., Morozov A.N. Resistance of the Hardened Cement with Calcined Clays // Iranian Journal of Materials Science and Engineering. 2022. V. 19 (4). Pp. 1-9.
5. Miller S.A., John V.M., Pacca S.A., Horvath A. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050 // Cement and Concrete Research. 2018. № 114. Pp. 115–124.
6. Potapova E., Dmitrieva E. The effect of metakaolin on the processes of hydration and hardening of cement // Materials Today: Proceedings. 2019. № 19. Pp. 2193-2196.
7. Корчунов И.В., Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н., Сивков С.П., Волошин Е.А., Лукошкин С.А. Использование известняка при разработке составов добавочных цементов повышенной морозостойкости // Цемент и его применение. 2022. № 2. С. 44-49.
8. ГОСТ Р 56593—2015. Добавки минеральные для бетонов и строительных растворов. Методы испытаний. М.: Стандартинформ, 2016. 11 с.
9. Ермилова Е.Ю., Камалова З.А., Рахимов Р.З., Хантимирова А.Г., Габбасов Д.А. Исследование влияния добавок карбонатных пород на физико-механические свойства композиционного цемента // Известия КГАСУ: Строительные материалы и изделия. 2016. № 4 (38). С. 1-8.

УДК: 666.3-121:546.05

Тарасенко М.А., Золотцев А.В., Макаров Н.А.

Диэлектрические свойства материалов из тонкодисперсных порошков $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$, полученных различными методами

Тарасенко Михаил Александрович – аспирант 1-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; mishat96@mail.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

Золотцев Александр Владимирович – магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; zalex97@mail.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

Макаров Николай Александрович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Химической технологии керамики и огнеупоров; nikmak-ivmt@mail.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская пл, д. 9

*В статье проведен сравнительный анализ различных методов получения монофазного порошка из $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ для микроволновой техники, исследованы интегральные и диэлектрические свойства материала.**Ключевые слова: диэлектрические резонаторы, твердофазное спекание, искровое плазменное спекание, ZST, диэлектрическая проницаемость.***DIELECTRIC PROPERTIES OF MATERIALS FROM FINE $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$ POWDERS PRODUCED BY VARIOUS METHODS**Tarasenko M.A.¹, Zolotsev A.V.¹, Makarov N.A.¹.¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation*In the article, a comparative analysis of various methods for obtaining a single-phase powder from $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$ for microwave technology is carried out, and the integral and dielectric properties of the material are studied.**Key words: dielectric resonators, solid phase sintering, spark plasma sintering, ZST, permittivity.***Введение**

Материалы на основе титаната циркония-олова, становятся все более востребованными в современной электронике, благодаря своим уникальным диэлектрическим свойствам. Среди них особое место занимает соединение $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$, которое обладает высокой диэлектрической проницаемостью и термической стабильностью, что делает его перспективным для использования в различных электронных устройствах. Однако, для того чтобы полностью раскрыть потенциал этого материала, необходимо провести сравнительный анализ его диэлектрических свойств при различных методах получения [1-4]. В данной статье производится сравнение диэлектрических свойств образцов $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$, полученных методом искрового плазменного спекания и твердофазным спеканием, с целью выявления особенностей их поведения в зависимости от метода получения [5-10].

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов для получения керамики из титаната циркония-олова использовали следующие соединения: оксид циркония ТУ 6-09-1406-76 (ZrO_2), оксид олова (IV) ГОСТ 22516-77 (SnO_2), оксид титана (IV) ТУ 6-09-2166-77 (TiO_2), гексагидрат нитрата лантана (III) ТУ 6-09-4676-83 ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$). Все вещества имели степень чистоты «ЧДА».



Каждый из компонентов был измельчен отдельно на планетарной мельнице с использованием циркониевых шаров и изопропилового спирта в соотношении порошок : шары 1:4,5. После измельчения были измерены удельная поверхность и средний диаметр частиц каждого порошка с помощью ПСХ-11. Целью было достичь удельной поверхности $10000 \text{ см}^2/\text{г}$ для всех компонентов.

Для оценки фазовых превращений в системе оксидов ZrO_2 - SnO_2 - TiO_4 был проведен дифференциальный-термический анализ. Результаты ДТА приведены на рисунке 1.

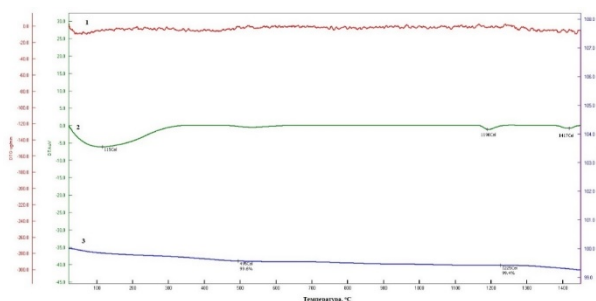
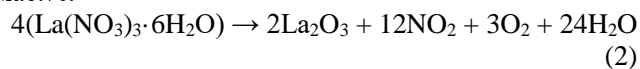


Рис. 1 ДТА системы оксидов ZrO_2 - TiO_2 - SnO_2 (1 – DTG, 2 – DTA, 3 – TG)

Результаты ДТА показали, что синтез соединения $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ происходит через синтез двухкомпонентного соединения ZrO_2 - TiO_2 при температуре $1190 \text{ }^\circ\text{C}$, в то время как полный синтез

трехкомпонентного соединения достигается при 1417 °С.

Для получения смеси оксидов использовался метод совместного помола в планетарной мельнице с циркониевыми мелющими телами при соотношении порошок: мелющие тела, равным 1:4,5 в изопропиловом спирте. В качестве добавки использовали гексагидрат нитрата лантана ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), который прокаливали при 1000 °С и вводили в виде оксида лантана (La_2O_3) в количестве 4 мас. %:



Порошок высушивали в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение нескольких часов.

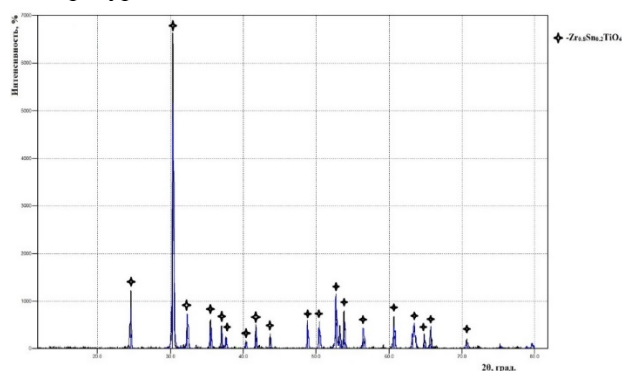


Рис. 2 РФА синтезированного порошка при 1200 °С 2 часа выдержки с введением добавки La_2O_3

Результаты РФА (рис. 2) показали, что основной и единственной фазой является $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$, образовавшаяся из оксида олова (IV), оксида циркония (IV) и оксида титана (IV). Добавка La_2O_3 была введена в небольшом количестве, этого было недостаточно для образования отдельной фазы оксида лантана (III). После завершения синтеза, полученный порошок подвергали мокрому помолу в

изопропиловом спирте в планетарной мельнице с циркониевыми мелющими телами. Соотношение порошок – мелющие тела – 1:4,5, время помола составило 2 часа. Порошок высушивали в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение нескольких часов. Полученные порошки $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$ были обожжены двумя различными методами, а именно твердофазным спеканием и реактивным искровым плазменным спеканием.

Метод твердофазного спекания включал в себя несколько этапов: стехиометрическую смесь порошков подвергали прессованию на гидравлическом прессе с давлением 100 МПа в цилиндрические образцы диаметром 12 мм. В качестве связующего был выбран пластификатор (поливиниловый спирт) в количестве 10 мас. %. Обжиг проводили в воздушной среде при температуре 1400 °С с выдержкой в течение 4 часов. Скорость нагрева поддерживали на уровне 4 °С/мин. После обжига у образцов были измерены усадка, водопоглощение, открытая пористость и средняя плотность методом гидростатического взвешивания. Полученные данные представлены в таблице 1.

Отправной точкой для метода реактивного искрового плазменного спекания было измельчение стехиометрической смеси порошка с целью предотвращения образования вторичных фаз при механическом легировании компонентов и получению мелкодисперсного порошка. Образцы спекали с использованием системы Dr.Sinter-1080 SPS (Fuji-SPS, Япония) при температуре 1300 °С в течение 5 мин при одноосном давлении 50 МПа и 65 МПа со скоростями нагрева и охлаждения 100 °С/мин. и 70 °С/мин. соответственно. Все уплотненные образцы в форме диска имели размер 10 мм в диаметре и 10 мм в высоту. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Средние значения структурных характеристик $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$, полученных различными методами

Метод	Давление, МПа	Температура обжига, °С	Открытая пористость, %	Средняя плотность, г/см ³	Относительная плотность, %
Твердофазное спекание	–	1400	10,8	3,87	74,0
Искровое плазменное спекание	50	1300	8,8	4,52	87,1
	65		4,1	5,01	95,9

По результатам, представленным в таблице 1 следует, что образцы, спеченные методом искрового плазменного спекания, показали лучшие результаты, чем образцы, полученные методом твердофазного спекания.

Определены диэлектрические свойства дисков при частоте 1 МГц на образцах, полученных различными методами с наименьшей открытой пористостью, а именно образцы, полученные при давлении 100 МПа и температуре обжига 1400 °С методом твердофазного спекания и образцы, полученные при давлении 65 МПа и температуре обжига 1300 °С методом искрового плазменного спекания. Данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Средние значения диэлектрических характеристик образцов $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$, полученных различными методами со спекающей добавкой La_2O_3

Метод	Добротность	$\text{tg } \delta \cdot 10^{-4}$	ϵ
Твердофазное спекание	1077	9,3	23,2
Искровое плазменное спекание	2263	4,4	30,5

По результатам таблицы 2 можно сделать вывод что при увеличении значения добротности (от 1077 до 2563) и уменьшении тангенса угла диэлектрических потерь (от $9,3 \cdot 10^{-4}$ до $4,4 \cdot 10^{-4}$) значение диэлектрической проницаемости также увеличивается (от 23,2 до 30,5). Это связано с тем, что

при меньших потерях энергии в материале больше энергии сохраняется в электрическом поле, что приводит к увеличению его эффективности.

Заключение

В результате исследования было установлено, что методы искрового плазменного спекания и твердофазного спекания позволяют получить керамический материал $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$ с высокими диэлектрическими свойствами. Однако, метод искрового плазменного спекания показал более высокие значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь по сравнению с методом твердофазного спекания. Это может быть связано с более высокой плотностью материала, полученного методом искрового плазменного спекания, а также более равномерным распределением добавки La_2O_3 в структуре материала. Таким образом, метод искрового плазменного спекания может быть более предпочтительным для получения материалов с высокими диэлектрическими свойствами.

Список литературы

1. Fiedziuszko, S.J. at al. Dielectric materials, devices, and circuits. IEEE Trans. Microw. Theory Tech. 2002. P.706–720.
2. Reaney, I.M.; Iddles, D. Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks. J. Am. Ceram. Soc. 2006. Vol. 89. Pp. 2063–2072.
3. Ohsato, H. Functional advances of microwave dielectrics for next generation. Ceram. Int. 2012. Vol.38. P.141–146.
4. Avadanei, O.G. at al. Superior modes in high permittivity cylindrical dielectric resonator antenna excited by a central rectangular slot. IEEE Trans. Antennas Propag. 2012. Vol.60. P.5032–5038.
5. Cruickshank, D.B. Microwave Material Applications: Device Miniaturization and Integration; Artech House: Norwood, MA, USA. 2016.
6. Wang, X.; Li, H.; Zhou, J. Asymmetric transmission in a Mie-based dielectric metamaterial with Fano resonance. Materials. 2019. Vol.12. P.1003.
7. Dash, S.K.K.; Khan, T. Recent developments in bandwidth improvement of dielectric resonator antennas. Int. J. RF Microw. Comput-Aid. Eng. 2019. Vol. 29. P 21701.
8. Muñoz-Enano, J. at al. Planar Microwave Resonant Sensors: A Review and Recent Developments. Appl. Sci. 2020. Vol.10. P.2615.
9. Nedelcu, L., at al. Microwave and Terahertz Properties of Spark-Plasma-Sintered $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$ Ceramics // Materials. 2022. Vol.15. P.1258.
10. Ctibor P. at al. Spark Plasma Sintering of Dielectric Ceramics $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$. ISSN Materials science (Medžiagotyra). 2016. Vol.22. P.435–439.

УДК 669.1:666.95

Турушева Е.В., Сивков С.П.

Использование закристаллизованных сталерафинировочных шлаков в качестве реакционно-активной минеральной добавки в цементе

Турушева Екатерина Владимировна – аспирант 2-го года обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; katka1988@mail.ru.

Сивков Сергей Павлович – кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

В статье рассмотрена возможность использования ковшового металлургического шлака в составе цемента в качестве добавки, а также рассмотрено влияние данной добавки на основные строительно-технические свойства цемента. Исследования показали, что применение металлургического шлака в составе цемента позволяет нейтрализовать резкое снижение прочности цемента при введении в него большого количества минеральных добавок.

Ключевые слова: ковшовый металлургический шлак, углеродный фактор, цемент, прочность цемента.

USING OF CRYSTALLIZED STEEL SLAG AS A REACTIVE MINERAL ADDITIVE IN CEMENT

Turusheva E.V.¹, Sivkov S.P.¹.

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article considers the possibility of using ladle metallurgical slag in the composition of cement as an additive, as well as the influence of this additive on the basic construction and technical properties of cement. Studies shown that the using of metallurgical slag in the composition of cement makes it possible to neutralize a sharp decrease in the strength of cement when a large amount of mineral additives is introduced into it.

Key words: ladle slag, carbon factor, cement, strength of cement.

Введение

В настоящее время основной тенденцией производства любых материалов является снижение ущерба, наносимого окружающей среде.

Одним из способов снижения выбросов диоксида углерода в атмосферу при производстве цементов, не требующего изменений в технологии производства, является введение максимально возможного количества добавок за счет снижения доли клинкера [1]. Однако, это приводит к снижению прочности цементов, особенно в ранние сроки твердения.

При рафинировании стали, с целью удаления из неё избытка оксидов серы и кремния, образуется большое количество, так называемых, ковшовых шлаков. Только в РФ ежегодный объем этого отхода составляет не менее 1,3-1,5 млн т, не считая ковшовых шлаков, уже находящихся в отвалах. Ковшовый шлак подвержен силикатному распаду до пылевидной фракции, его частицы легко разносятся ветром на большие расстояния, загрязняют почвы, растворяются в грунтовых, осадочных и сточных водах [2].

Ковшовый шлак, являясь закристаллизованным, не проявляет гидравлических или пуццоланических свойств. Однако в его составе содержится довольно значительное количество активных алюминатов и силикатов кальция, что делает его способным взаимодействовать с водой, образовывать дополнительное количество гидратных фаз и, таким образом, оказывать положительное влияние на прочность цемента. В более ранних наших работах показано, что закристаллизованный ковшовый шлак может выступать в роли реакционно-активной минеральной добавки к цементам, не ухудшающей его строительно-технических свойств [3, 4, 5].

Целью настоящего исследования является изучение возможности использования закристаллизованного ковшового шлака в составе комплексной минеральной добавки к цементам совместно с известняком.

Материалы

В работе был исследован ковшовый шлак Выксунского металлургического завода Нижегородской области, который входит в состав АО «Объединенная металлургическая компания».

Ковшовый шлак образуется в результате процесса рафинирования при получении стали, во время которого расплавленный металл обрабатывается легирующими компонентами в атмосфере аргона при температуре 1600 -1670 °С в дуговой ковш-печи (именно поэтому материал называется «ковшовый шлак»).

Ковшовый шлак, выполнивший свои металлургические функции, после слива из ковша и затвердевания, претерпевает силикатный распад (примерно 80 % частиц распавшегося шлака имеют размер зерна менее 30 мкм [6]). Данное явление обусловлено особенностями его структуры, которое вызвано, в свою очередь, особенностями технологического процесса обработки стали в агрегатах. Основной целью рафинирования шлака является десульфурация стали. Для обеспечения высокой скорости десульфурации, рафинирующая добавка должна иметь определенный состав (содержание CaO от 45 до 70 %, Al₂O₃ от 20 до 35 %, SiO₂ - 10 %) и консистенцию; для этого в неё добавляется комовая известь, плавиковый шпат или другие шлакообразующие и флюсующие материалы [7]. Количество присаживаемых шлакообразующих материалов зависит от необходимого конечного химического состава стали и шлака. Для успешного проведения десульфурации соблюдаются определенные

условия: температура 1580 °С, высокая основность шлака (отношение CaO/SiO₂ должно составлять от 3 до 4), содержание суммы (FeO + MnO) должно быть менее 1%, низкая активность кислорода в металле (FeO), основная огнеупорная футеровка, интенсивное перемешивание с помощью инертного газа (аргона) [8].

Типичное состояние ковшового шлака – рыхлый, кристаллический, типичный цвет – серый, желтоватый, иногда зеленоватый (из-за наличия Cr₂O₃) или темный (из-за повышенного содержания окислов железа и марганца).

Для получения цементов с комплексными минеральными добавками использовался портландцемент, двухводный гипс и известняк цементного завода, расположенного в Тульской области.

Методы исследования

Химический состав ковшового шлака определялся на рентгеноспектральном анализаторе Bruker

(S8 Tiger) согласно ГОСТ 5382–2019. Минералогический состав ковшового шлака исследовался с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker (D2 Phaser), расчет содержания минералов производился с методом Ритвельда. Помол проб шлаков осуществлялся в лабораторной шаровой мельнице. Определение физико-механических свойств модельных цементных смесей с добавкой ковшового шлака производилось в соответствии с ГОСТ 30744–2001. Кинетика тепловыделения при гидратации модельных цементных смесей исследовалась с помощью дифференциального изотермического микрокалориметра TAM Air в соответствии с ГОСТ 310.5–88.

Результаты и обсуждение

Химический состав ковшового шлака приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав ковшового шлака

Содержание оксидов, масс. %							ППП, %	W, %
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	MnO		
10,59	22,18	5,86	48,25	11,45	1,63	0,49	1,83	0,40

Ковшовый шлак содержит высокое содержание CaO, Al₂O₃, SiO₂ и Fe₂O₃, что позволяет ему сформировать гидравлически активные минералы – силикаты, алюминаты кальция, которые способны вступать в реакции гидратации. Наличие MgO в ковшовом шлаке объясняется переходом оксида из магнезиальной или магнезиально-графитовой футеровки ковша в расплав и далее – в шлак.

Минералогический состав ковшового шлака представлен в таблице 2.

Таблица 2. Минералогический состав ковшового шлака

Название (формула) минерала	Содержание, масс. %, в ковшовом шлаке
Трехкальциевый алюминат (3CaO·Al ₂ O ₃)	27,2
Белит, β-модификация (β-2CaO·SiO ₂)	20,3
Майенит (12CaO·7Al ₂ O ₃)	18,3
Периклаз (MgO)	16,4
Белит, γ-модификация (γ-2CaO·SiO ₂)	9,9
Геленит (2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂)	3,0
Белит, α'-модификация (α'-2CaO·SiO ₂)	1,5
Доломит (CaMg(CO ₃) ₂)	1,3
Гематит (Fe ₂ O ₃)	1,2
Кальцит (CaCO ₃)	0,9
Всего:	100

По минералогическому составу ковшового шлака видно, что в нем присутствует большое количество гидравлически активных фаз, которые обеспечивает высокую гидравлическую активность. А именно, двухкальциевый силикат 2CaO·SiO₂: α'- (1,5%), β- (20,3%) и γ- модификации (9,9%), что в сумме

составляет 32%, и алюминаты кальция: трехкальциевый алюминат 3CaO·Al₂O₃ (27,2%) и майенит 12CaO·7Al₂O₃ (18,3%), что в сумме составляет 46%.

Содержание в ковшовом шлаке достаточного количества белита является причиной распада ковшового шлака вследствие его (белита) полиморфного превращения. При охлаждении наблюдается следующий порядок полиморфных превращений белита: α → α' → α'_L → β → γ. В процессе охлаждения модификация α-C₂S при температуре 670 °С сначала преобразуется в β-C₂S, которая при температуре ниже 525 °С медленно переходит в γ-C₂S. Вследствие большой разницы в истинной плотности переход β-C₂S (3,28 г/см³) в γ-C₂S (2,97 г/см³) сопровождается увеличением объема примерно на 12 %, что приводит к рассыпанию ковшового шлака. Таким образом, полиморфные превращения двухкальциевого силиката в шлаке облегчают процесс его помола, но приводят к снижению его гидравлической активности.

Для изучения влияния ковшового шлака на физико-механические свойства цемента использовались портландцемент ЦЕМ I 52,5Н ГОСТ 31108–2020, содержащий 5 масс.% доменного гранулированного шлака в качестве вспомогательного компонента, минеральный порошок (известняк, измельченный до удельной поверхности по Блейну до 408 м²/г) и ковшовый шлак (измельченный до удельной поверхности по Блейну до 402 м²/кг). Дополнительно в модельные составы цементных смесей вводился гипс, измельченный до удельной поверхности по Блейну 400 м²/г (в количестве, достаточном для достижения содержания в составах модельных смесей содержания SO₃ равном 3,10 %).

Составы и результаты физико-механических испытаний модельных цементных смесей приведены в таблицах 3 и 4 соответственно.

Таблица 3. Состав модельных цементных смесей

№ смеси	Портландцемент ЦЕМ I 52,5Н ГОСТ 31108–2020, %		Ковшовый шлак, %	Известняк, %
	1	2		
1	70		0	30
2	60		20	20
3	55		20	25
4	50		20	30

Таблица 4. Результаты физико-механических испытаний модельных цементных смесей

№ смеси	Удельная поверхность по Блейну, м ² /г	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин		Равномерность изменения объема, мм	Прочность при сжатии в возрасте, МПа		
			начало	конец		2 суток	7 суток	28 суток
1	390	29,2	195	225	1,0	20,6	30,6	41,8
2	390	30,4	155	195	1,0	20,7	31,8	39,9
3	390	30,2	155	190	1,0	17,0	28,4	35,3
4	391	30,0	155	190	1,0	15,5	24,6	33,1

По результатам испытаний определено, что при введении в состав модельных цементов ковшового шлака в количестве 20% практически не оказывает влияния на нормальную густоту цемента. Сроки схватывания модельных смесей цементов с добавкой ковшового шлака сокращаются, что объясняется наличием повышенного содержания в составе цементов высокоактивных алюминатов кальция C_3A

и $C_{12}A_7$. Добавка ковшового шлака в цемент не повлияла на равномерность изменения объема, несмотря на содержание в ковшовом шлаке MgO (11,45%). Химический состав цементных модельных смесей приведен в таблице 5. Содержание MgO в модельных цементных смесях с ковшовым шлаком соответствует требованиям ГОСТ 31108–2020 (не более 5,0%).

Таблица 5. Химический состав модельных цементных смесей

№ смеси	Содержание оксидов, масс. %											ППП, %
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	MnO	TiO_2	P_2O_5	
1	14,96	3,34	2,32	59,06	1,43	0,11	0,52	3,01	0,08	0,21	0,53	14,07
2	14,71	7,05	2,90	57,05	3,47	0,09	0,45	3,08	0,17	0,21	0,04	9,95
3	13,89	6,94	2,65	56,57	3,41	0,10	0,42	3,12	0,17	0,19	0,04	11,95
4	12,85	6,81	2,49	56,05	3,37	0,09	0,40	3,05	0,17	0,17	0,04	13,97

Особого внимания заслуживает изучение влияния ковшового шлака на прочностные характеристики цемента. Определено, что добавление ковшового шлака в цементные модельные смеси незначительно снижает их прочность: например, в цементе с суммарным содержанием добавок 50% (смесь №4: ковшовый шлак – 20%, известняк – 30%) в возрасте 2 суток падение прочности при сжатии составляет всего 25% в сравнении с цементом, содержащим 30% известняка, а в возрасте 28 суток – не более 21%. Объяснить это можно добавлением (к уже присутствующим в составе цемента минералам) дополнительного количества алюминатов кальция из состава ковшового шлака (до 5% C_3A и до 4% $C_{12}A_7$).

Гидравлическая активность модельных цементных смесей и их способность взаимодействовать с водой изучалась методом дифференциальной микрокалориметрии. Тепловыделение при гидратации модельных цементных смесей приведено в таблице 6.

Таблица 6. Тепловыделение при гидратации модельных цементных смесей

№ смеси	Тепловыделение, Дж/г			
	1 сутки	2 сутки	3 сутки	7 сутки
1	92	142	159	187
2	106	148	168	206
3	106	146	164	199
4	99	135	153	183

Интегральное количество тепла, выделяющееся при гидратации смесей представлено на рисунке 1.

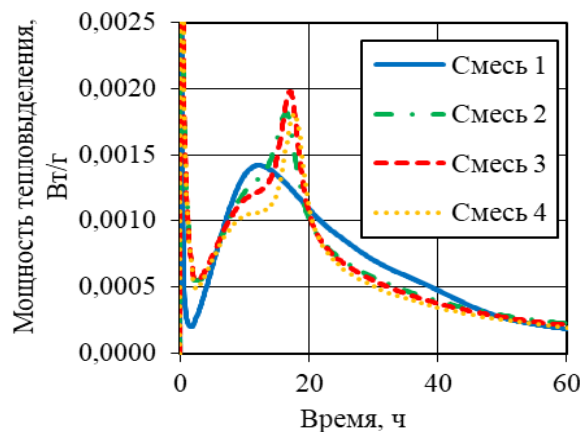


Рис. 1 Дифференциальные кривые тепловыделения при гидратации модельных цементных смесей

Модельные цементные смеси (№2, 3), в составе которых присутствует ковшовый шлак, демонстрируют большее тепловыделение, чем смесь без ковшового шлака (т. е. №1 – с известняком), что указывает на большую скорость взаимодействия ковшового шлака с водой. Данное исследование в очередной раз подтверждает тот факт, что использование ковшового шлака в качестве минеральной добавки к цементам позволяет уже на

ранних этапах процесса твердения получить в составе цемента дополнительное количество гидратных новообразований, которые приводят к повышению прочности твердеющего цемента.

Заключение

Присутствие в ковшовом шлаке высокоактивных гидравлических форм алюминатов и силикатов кальция, при введении его (ковшового шлака) в состав цемента, обеспечивает формирование дополнительного количества гидратных фаз и, как следствие - увеличение прочности цемента, кроме того, уплотняет его структуру и позволяет увеличить общее содержание минеральных добавок в цементе при сохранении его прочностных свойств. Ковшовый шлак отличается от гидравлически активных (доменные гранулированные шлаки, пуццоланы, золы) и инертных (известняк) добавок, поэтому ковшовый шлак можно назвать новым видом добавок в цемент – реакционно-активная минеральная добавка.

Выражаю благодарность доктору технических наук, профессору кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов Потаповой Екатерине Николаевне, ассистенту кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов Смольской Екатерине Алексеевне, лаборатории цементного завода в Тульской области, заместителю руководителя группы физико-химических испытаний строительных материалов АО «НИЦ «Строительство» Котову Сергею Владимировичу.

Список литературы

1. Мировая цементная промышленность [Электронный ресурс]. - URL: <http://www.perspektivy.info/print.php?ID=142481> (дата обращения 15.05.2023 г.)

2. Вопросы утилизации рафинировочных шлаков сталеплавильного производства: монография / О. Ю. Шешуков, М. А. Михеенков, И. В. Некрасов, Д. К. Егизарьян, А. А. Метелкин, О. И. Шевченко; М-во образования и науки РФ; ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», Нижнетагил. технол. ин-т (фил.). – Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2017. – 208 с.

3. Сивков С.П., Турушева Е.В., Мошкова С.В., Крылов А.П., «Использование металлургических ковшовых шлаков в качестве минеральной добавки при производстве цементов», Цемент и его применение, 64-66 стр., выпуск 2-2022.

4. Турушева Е.В., «Использование металлургического ковшового шлака в качестве добавки в цемент», XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке, том 1, секция 1 «Химия и химическая технология неорганических веществ и материалов», 171-172 стр., 2022 г.

5. Турушева Е.В., Сивков С.П., «Использование металлургических ковшовых шлаков в качестве минеральной добавки при производстве цементов», Национальная молодежная научно-техническая конференция «ПОИСК - 2022».

6. Демин, Б.Л. Технические решения по переработке самораспадающихся шлаков [Текст] / Б.Л. Демин, Ю.В. Сорокин, Е.Н. Щербаков [и др.] // Черная металлургия: Бюл. науч.-техн. информации. 2012. № 12. С.63–70.

7. Дюдкин, Д. А. Производство стали на агрегате печь-ковш [Текст]: монография / Д. А. Дюдкин, С. Ю. Бать, С. Е. Гринберг, С. Н. Маринцев. – Донецк, Юго-Восток Лтд, 2003. – 300 с.

8. Дюдкин Д. А. Производство стали. Том 1. Процессы выплавки, внепечной обработки и непрерывной разливки [Текст]: монография / Д. А. Дюдкин, В. В. Кисиленко. – М.: Теплотехник, 2008. – 528 с.

УДК 666.94.052.6

Урбанов А.В., Потапова Е.Н.

Применение модификаторов свойств цемента в качестве интенсификаторов помола

Урбанов Андрей Витальевич - аспирант 1 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, andreiururb@gmail.com;

Потапова Екатерина Николаевна - д.т.н., профессор, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Проведены исследования по влиянию различных по химическому составу модификаторов свойств на характеристики цементов. Полученные результаты показывают, что химические вещества, входящие в состав добавок, вносят различный вклад в гидратацию цементов. Изученные в работе добавки были использованы в качестве интенсификаторов помола.

Ключевые слова: модификаторы свойств, прочностные характеристики, реология, интенсификаторы помола, удельная поверхность.

APPLICATION OF CEMENT QUALITY IMPROVERS AS GRINDING AIDS

Urbanov A.V.¹, Potapova E.N.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Studies on the effect of quality improvers of different chemical composition on the characteristics of cements have been conducted. The results show that the chemicals in the composition of additives make different contributions to the hydration of cements. The additives studied in this work have been used as grinding aids.

Keywords: quality improvers, strength characteristics, rheology, grinding aids, specific surface area.

Введение

Повышение эксплуатационных характеристик изделий из цемента – одна из важнейших задач на сегодняшний день. Высокий темп строительства зданий и различных сооружений из бетона определяет требования, предъявляемые к используемым материалам. Зачастую, немаловажным требованием к бетону является набор прочности в ранние сроки до уровня марочных значений. Использование различных пластифицирующих добавок, ускорителей или замедлителей схватывания дает возможность сделать качественную бетонную смесь, которая бы отвечала всем требованиям.

Перспективным решением является использование комплексных добавок, вводимых в небольших концентрациях, которые называются модификаторы свойств цемента. Использование модификаторов свойств как самостоятельных добавок позволяет изменять параметры бетона, помимо применения классических добавок [1]. К тому же, по своей структуре они являются высокополярными веществами, соответственно, целесообразно вводить их в цемент еще во время помола.

Увеличение прочности бетона возможно за счет снижения водоцементного отношения (при использовании пластифицирующих добавок), применения ускорителей схватывания, которые меняют скорость протекания реакций гидратации или при повышении тонкости помола цемента.

Известно, что использование различных алканолламинов позволяет изменять сроки схватывания, а также увеличивать прочность цемента за счет влияния на процессы гидратации. В отличие от традиционных ускорителей схватывания на основе

неорганических солей, такие вещества широко используются в качестве интенсификаторов помола.

Изменение удельной поверхности цемента предполагает увеличение энергозатрат при производстве цемента, что негативно сказывается на экономической составляющей. Чтобы снизить энергозатраты при процессе помола и увеличить производительность мелющих агрегатов, используют специальные добавки, которые называются интенсификаторы помола.

Интенсификаторы помола – вещества, которые в ходе процесса измельчения нейтрализуют электростатический заряд с частиц измельчаемого материала, тем самым предотвращая их агломерацию [2, 3]. За счет этого происходит корректное разделение частиц в сепараторе и увеличивается производительность мельниц. В качестве основных компонентов могут использоваться различные высокополярные вещества, среди которых широкое применение получили алканолламины, гликоли и поликарбоксилатные эфиры [4].

Целью данной работы является изучение влияния модификаторов свойств на процессы гидратации как самостоятельных добавок, вводимых в бетон, так и добавок, используемых в качестве интенсификаторов помола.

Экспериментальная часть

В данной статье наименования всех используемых материалов были изменены, чтобы не создавать конфликт интересов. В работе изучалось влияние различных модификаторов свойств цемента, отличающихся химическим составом, на процессы гидратации и эксплуатационные свойства цементов (Таблица 1). Используемые модификаторы свойств представляют собой водные растворы

высокополярных химических соединений: GA31 – представляет собой смесь на основе алканоламинов и гликолей, GA35 – смесь гликолей, GA51 – смесь соединений алканоламинов, гликолей и углеводов, GA80 – смесь алканоламинов, GA31 – смесь соединений алканоламинов, углеводов и неорганических солей, GA13 – смесь на основе поликарбоксилатных эфиров (ПКЭ) и алканоламинов.

На первом этапе работы изучалось влияние добавок модификаторов на процессы гидратации и эксплуатационные свойства цементов различного

минералогического состава. Выбор дозировки добавок основывался на техническом описании производителя.

При исследовании влияния модификаторов свойств различного химического состава на цемент ЦЕМ II/A-II 42,5 Н (рис.1) определено, что на ранних сроках твердения наибольший прирост по прочностным характеристикам удается достичь при использовании GA31, GA23 и GA13 (прирост составляет до 6%).

Таблица 1. Минералогический состав клинкеров и цементов

Вид цемента	Содержание минералов в клинкере, %				Вид и содержание минеральных добавок в цементе, %
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF,	
ЦЕМ II/A-II 42,5 Н	63,6	11,6	6,9	13,1	Известняк – 12,0
ЦЕМ II/A-III 42,5 Н	66,0	12,0	7,0	11,0	Гран. шлак – 15,0

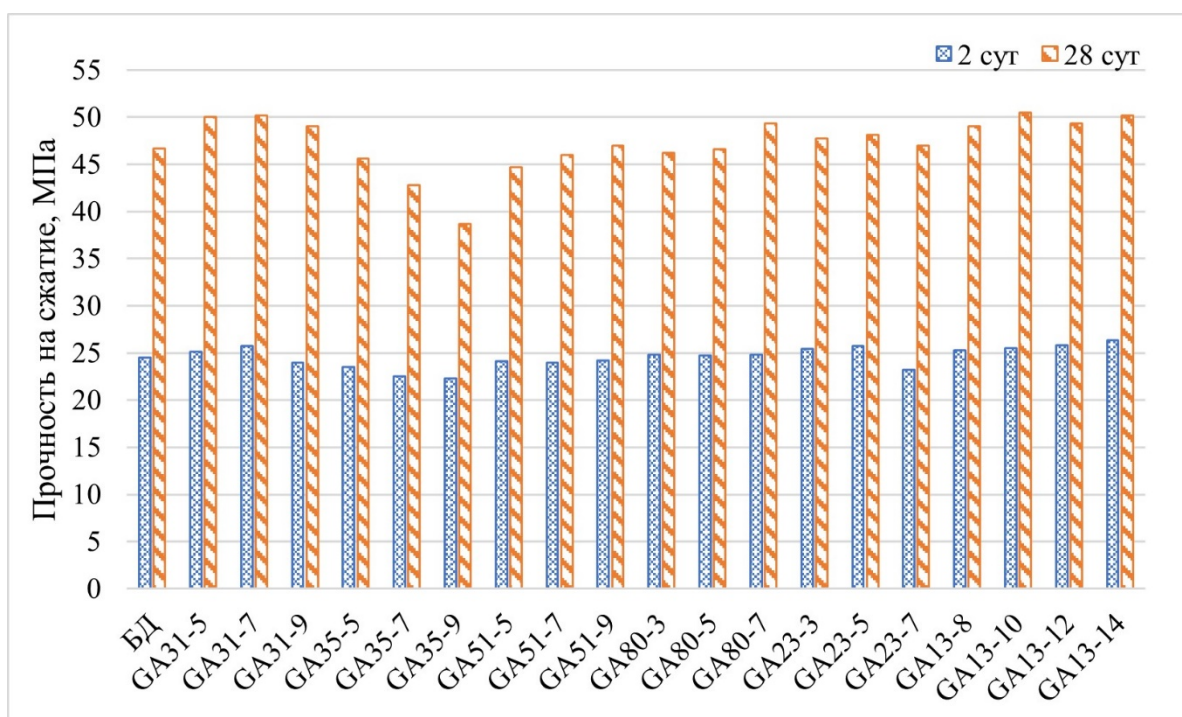


Рис.1 Изменение прочности цемента ЦЕМ II/A-II 42,5 Н в присутствии добавок модификаторов

образцы, содержащие GA51 и GA80 характеризуются сопоставимой прочностью по сравнению с бездобавочным цементом. Падение прочности до 10 % наблюдается при использовании GA35, причем величина падения прямо пропорциональна дозировке добавки. При достижении 28 суток твердения, для всех образцов, за исключением GA35, наблюдается увеличение прочности или сопоставление ее значений с контрольным образцом. Что касается марочной прочности в возрасте 28 сут, то практически все составы показали большую или сопоставимые прочностные характеристики при сравнении с контрольным образцом. Это связано с тем, что в составе добавок присутствует ТПА, введение которого замедляет процессы гидратации C₃A в начале твердения, но увеличивает степень гидратации C₃S на поздних сроках твердения. Однако, образцы,

содержащие GA35 показали заметное падение прочности, порядка 8%. Во многих работах [5] авторами было также доказано, что введение в состав цемента добавок на гликолевой основе отрицательно сказывается на прочности цемента на всех сроках его твердения. Наибольшим приростом по прочности характеризуются составы, содержащие GA31 (+7% при дозировке 0,07 %) и GA13 (+7,5 % при дозировке 0,1 %). Падение на 21 % характерно для состава, содержащего 0,09 % GA35 (максимально исследованная дозировка).

Изучено влияние добавок модификаторов на цемент с добавлением шлака ЦЕМ II/A-III 42,5 Н (рис.2). На основании полученных данных можно прийти к выводу, что большинство изученных добавок положительно влияют на увеличение ранней прочности, кроме GA31 (в составе присутствует ТПА) и GA35.

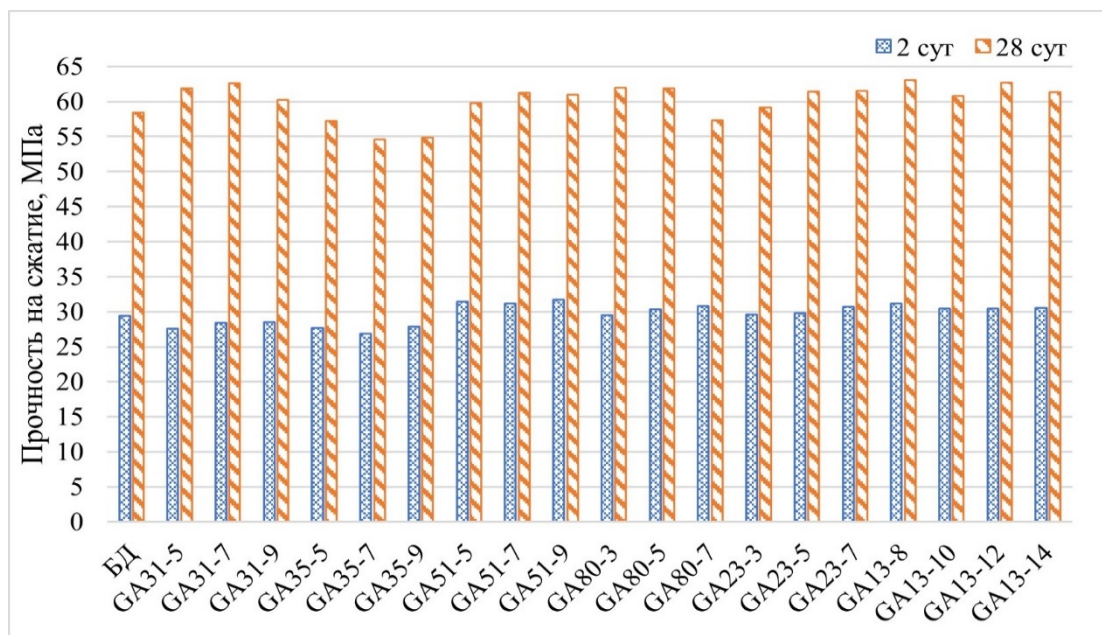


Рис.2 Изменение прочности цемента ЦЕМ II/A-III 42,5 Н в присутствии добавок модификаторов

Добавка GA51 в среднем дает +6 % начальной прочности относительно бездобавочного состава. Также, прирост в +4 % показали составы, содержащие GA13. На марочную прочность положительно влияют все добавки, за исключением GA35. Наибольший прирост прочности наблюдается у следующих составов: 0,07 % GA31 (+6,7 %), 0,03% GA80 (+5,8 %) и 0,08% GA13 (+7,4 %).

Вторым этапом работы проведено исследование влияния добавок модификаторов GA51 (0,07 %) , GA23 (0,05 %) и GA13 (0,115 %) в качестве интенсификатора помола на цементе ЦЕМ II/ А-И 42,5 Н. Выбор дозировок основывался по показателям прочности, которые были получены в ходе первого этапа работы. Процесс помола проводили при одинаковом времени измельчения в лабораторной шаровой мельнице ШЛМ-50Ст.Ок, предварительно клинкер, гипс и известь дробили в щековой дробилке ДЩ-6S.

Изучено влияние добавок модификаторов на основные гранулометрические свойства полученного цемента (Таблица 2).

На основе данных гранулометрического анализа можно сделать вывод о том, что используемые добавки модификаторы увеличивают количество частиц размером 5-30 мкм, которые вносят больший вклад в формирование прочности цементного камня. Образец цемента, при помеле которого использовалась добавка GA13, имеет самое большое количество частиц размером 5-30 мкм. Данный эффект характерен для модификаторов, которые содержат в свое составе ПКЭ, за счет разветвленной структуры и высокой молярной массы, которые позволяют лучше снимать электростатические заряды, а также диспергировать частицы цемента [6].

Используемые в работе добавки существенным образом не повлияли на сроки схватывания полученного цемента (Таблица 3). Закономерно изменилась нормальная плотность цементного теста за счет того, что увеличилась удельная поверхность образцов (см. Таблица 2).

Таблица 2. Гранулометрические свойства полученного цемента в присутствии добавок модификаторов

Образец	Уд. пов-ть по Блэйнму, см ² /г	Остаток на сите R 0045, %	Гранулометрический состав (содержание фракций, мкм), %			
			0-5	5-30	30-80	>80
БД	4420	19,9	27,81	36,08	24,05	12,06
GA51 (0,07 %)	4490	20,3	26,58	38,74	24,56	10,44
GA23 (0,05 %)	4500	19,7	27,66	37,26	23,82	11,26
GA13 (0,115 %)	4550	19,6	27,41	39,38	24,43	8,79

Таблица 3. Свойства цемента в присутствии добавок модификаторов

Образец	НГ, %	Сроки схватывания, мин		Водотделение, %	Плотность упл, г/см ³
		начало	конец		
БД	25,6	160	290	23,2	1,541
GA51 (0,07 %)	26,0	165	290	21,0	1,490
GA23 (0,05 %)	26,2	155	280	21,0	1,420
GA13 (0,115 %)	26,6	160	290	20,8	1,459

Стоит отметить, что при введении добавок модификаторов снизилось водоотделение и плотность цемента в уплотненном состоянии. Это можно объяснить тем, что применяемые в добавках компоненты, способствуют дополнительному вовлечению воздуха между частицами цемента. В случае с плотностью в уплотненном состоянии – происходит ее снижение, т.к. уменьшается доля вещества в объеме. В случае с водоотделением – вовлеченный воздух обладает стабилизирующим эффектом, что способствует снижению водоотделения цементного теста.

Изучено влияние добавок модификаторов на прочностные характеристики цемента ЦЕМ II/A-II 42,5 Н. Введение GA23 и GA13 позволяет увеличить прочность на сжатие в возрасте 2 сут на 2 и 3 МПа соответственно (рис.3). В возрасте 28 сут все использованные добавки модификаторы показали прирост по прочности относительно бездобавочного состава. Это связано не только с химическими веществами, содержащимися в добавке, которые повышают прочностные характеристики цемента, но также и с тем, что введение интенсификаторов помола позволило увеличить содержание частиц размера 5-30, которые положительным образом влияют на прочность цемента.

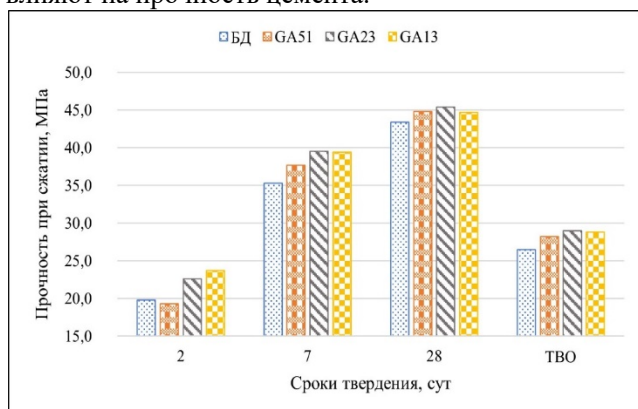


Рис 3. Прочность при сжатии цемента ЦЕМ II/A-II 42,5 Н в присутствии добавок модификаторов

При определении активности цемента после ТВО по циклу 2-3-6 и максимальной температуре 80°C составы, полученные при помоле совместно с добавками модификаторами, также характеризуются

повышением прочности при сжатии относительно контрольного образца минимум на 2 МПа.

Заключение

Таким образом, в работе было изучено влияние модификаторов свойств различной химической природы на свойства цементов разного минералогического состава. Установлено, что одни и те же добавки по разному влияют на свойства цементов. Определено, что добавки на основе гликолей сильно ухудшают прочностные характеристики цементов. Изучено влияние модификаторов GA51, GA23 и GA13 на характеристики цемента ЦЕМ II/A-II 42,5 Н. Входящие в состав добавок высокополярные соединения положительно влияют на процесс помола, увеличивая удельную поверхность цемента и содержание частиц размера 5-30 мкм. Выбранные добавки не только изменяют гранулометрический состав цемента в сторону уменьшения размера частиц, но и улучшают такие показатели как водоотделение, раннюю и конечную прочности, активность после ТВО, что делает актуальным их применение в производстве.

Список литературы

1. Haiyan Lin, Yongfu Yang, Yujiang Wang. Study on Grinding Aids of Different Organic Group // Advanced Materials Research. 2012. Vol. 477. P. 1702-1708.
2. Ratan K. Mishra. Comprehensive understanding of grinding aids // ZKG International. 2014. Vol. 6. P. 28-39.
3. Paul Prziwara, Arno Kwade. Grinding aids for dry fine grinding processes – Part I: Mechanism of action and lab-scale grinding // Powder Technology. 2020. Vol. 375. P. 140-160.
4. Hao Shihua, Liu Binghua, Yan Xinyong. Review on research of cement grinding aids and certain problems // Key Engineering Materials. 2017. Vol. 753. P. 295-299.
5. Joseph J. Assaad, Camille A. Issa. Rheological properties of cement pastes containing amine- and glycol-based grinding aids // Advances in Cement Research. 2015. Vol. 27. P. 28-41.
6. Yan He, Shuhua Liu, Qi Luo, Wenbin Liu, Mingfeng Xu. Influence of PCE-type GA on cement hydration performances // Construction and Building Materials. 2021. Vol. 302. P. 328-339.

УДК 666.914

Фисенко Д.И., Потапова Е.Н.

Влияние модифицирующих добавок на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с термоактивированной глиной

Фисенко Дарья Игоревна - магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; e-mail: malefis@list.ru

Потапова Екатерина Николаевна – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены вопросы актуальности использования гипсовых вяжущих и методы влияния на их свойства. Предложено в качестве активной минеральной добавки использовать термоактивированные глины различной дисперсности. Методом симплекс планирования эксперимента получены составы с различной концентрацией модифицирующих добавок - гиперпластификатора, эфира целлюлозы и редуцируемого полимерного порошка. Показано, что при введении в состав гипсоцементно-пуццоланового вяжущего различных добавок существенно изменяются характеристики вяжущего, что отражается на его строительно-технических свойствах.

Ключевые слова: гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, термоактивированная глина, методы планирования эксперимента, гиперпластификатор, эфир целлюлозы, редуцирующий полимерный порошок.

INFLUENCE OF A COMPLEX OF ADDITIVES AND VARIOUS CEMENTS ON THE PROPERTIES OF GYPSUM BINDER

Fisenko D.I.¹, Potapova E.N.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the relevance of the use of gypsum binders and methods of influencing their properties. It is proposed to use thermally activated clays of various dispersities as an active mineral additive. Compositions with different concentrations of modifying additives - hyperplasticizer, cellulose ether and a redispersible polymer powder - were obtained by simplex experiment planning. It is shown that when various additives are introduced into the gypsum-cement-pozzolan binder, the characteristics of the binder significantly change, which affects its construction and technical properties.

Keywords: gypsum-cement-pozzolan binder, thermally activated clay, experimental planning methods, hyperplasticizer, cellulose ether, redispersing polymer powder.

Введение

Вяжущие вещества и материалы на их основе повсеместно применяются во всем мире. В прошлом гипс использовали активно, в качестве дополнительного или главного компонента различных смесей, используемых для строительства, например, кладочных растворов, а также как декоративное вяжущее вещество для архитектурно-строительных целей и т.д. Данный вид воздушного вяжущего был и остается довольно распространенным [1].

Гипсовые вяжущие до сих пор остаются популярными среди строительных материалов, однако они имеют недостатки по сравнению с гидравлическими вяжущими, с которыми продолжают бороться. В связи с этим, актуальными остаются исследования, направленные на улучшения свойств гипсовых, вяжущих различными путями, например, применение многофункциональных добавок, комплексов различных добавок или использование композиционных материалов. Для решения данных актуальных проблем зачастую используют метод повышения водостойкости гипсового материала, предложенный А.В. Волженским – введение в гипсовые вяжущие активных минеральных добавок и портландцемента

[2,3]. Получено смешанное связующее - гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ). Вяжущие на основе ГЦПВ занимают большую часть рынка строительных материалов, данное распространение объясняется их высокими свойствами и возможность эксплуатации в различных условиях. Для них характерным является высокая прочность на изгиб, сжатие, они обладают высокой огнестойкостью, высоким тепло и звукоизоляционными свойствами. Отличительной особенностью таких материалов также является ускоренный набор прочности [3].

Свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего определяются его составом. Поэтому необходимо подобрать правильное соотношение между компонентами вяжущего и оптимизировать его свойства в присутствии модифицирующих добавок [4].

Данное соотношение рассчитывается по специальной методике ТУ 2131-62-69 [5], которая учитывает гидравлическую активность цемента и пуццолановую активность минеральной добавки.

Экспериментальная часть

Изучить свойства гипсоцементно-пуццолановых вяжущих (ГЦПВ) можно посредством изменения

соотношения между активными минеральными добавками (АМД).

В работе использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н производства филиал ООО «ХайделбергЦемент-Рус», гипсовое вяжущее производства ООО «Русгипс» марки Г-5 Б (II) (ГВ), глина ОАО «Себряковцемент» (АМД), гиперпластификатор Melflux 5581 (ГП), редиспергируемый полимерный порошок Vinnapas LL 5999/1 (РПП), эфир целлюлозы Mecellose FMC 7550 (ЭЦ).

Содержание компонентов в составе ГЦПВ было определено по методике ТУ 2131-62-69 [3]. По

полученным данным эксперимента был рассчитан состав ГЦПВ, в котором содержание гипсового вяжущего 53,33%, портландцемента 33,33%, глины 13,34%.

Чтобы ускорить поиск оптимального состава вяжущего, был использован метод симплекс решетчатого планирования, который позволяет сократить количество экспериментов, с помощью которого определяется количество модифицирующих добавок, при введении которых получают наибольшие прочностные характеристики.

Таблица 1 – Химический состав глины

Оксиды	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	ППП
Содержание, %	57,79	13,5	5,42	6,32	1,93	2,33	12,71

Таблица 2 Влияние функциональных добавок на свойства ГЦПВ при дисперсности глины 80 мкм

№ состава параметров		Бездобавочный	1	2	3	4	5	6	7
НГ		44	33	37	47	37	33	39	37
Н.С.		103	115	99	126	106	86	141	120
К.С.		156	177	156	246	157	125	237	183
1 сутки	R _{изг}	3,72	3,03	3,47	5,88	4,76	4,62	3,90	4,29
	R _{сж}	7,73	2,98	7,90	13,13	11,28	7,78	7,90	8,30
3 сутки	R _{изг}	7,47	6,35	1,68	8,1	6,72	8,1	6,93	7,23
	R _{сж}	12,3	22,5	15,7	24,3	21,6	24,3	17,5	17,8
7 сутки	R _{изг}	6,53	9,96	4,85	8,22	8,12	8,22	7,77	7,67
	R _{сж}	9,6	24,93	18,33	24,7	25,3	24,7	19,2	17,33
28 сутки	R _{изг}	5,66	7,85	6,68	8,96	7,79	8,22	7,23	8,76
	R _{сж}	10,83	13,33	17,08	17,43	13,93	14,70	13,75	17,53
Водопоглощение		21,30	23,24	18,73	18,68	16,27	18,40	19,97	18,30
Водостойкость		0,35	0,19	0,30	0,36	0,37	0,38	0,28	0,24
Пористость		98,87	97,73	97,81	98,12	97,54	97,99	97,93	97,86

Таблица 3 Влияние функциональных добавок на свойства ГЦПВ при дисперсности глины 200 мкм

№ состава параметров		Бездобавочный	1	2	3	4	5	6	7
НГ		43	32	36	46	36	32	37	36
Н.С.		109	125	106	150	108	110	140	124
К.С.		143	170	171	250	158	150	198	175
1 сутки	R _{изг}	3,32	1,77	3,96	3,65	3,93	3,90	2,22	2,84
	R _{сж}	7,10	1,70	8,10	6,88	7,58	5,87	2,90	3,88
3 сутки	R _{изг}	3,81	6,84	4,95	4,71	5,79	4,71	4,59	7,2
	R _{сж}	15,97	17,68	19,13	24,85	21,7	24,85	18,18	18,15
7 сутки	R _{изг}	5,16	8,09	7,41	5,67	11,61	5,67	7,20	7,53
	R _{сж}	11,625	14,38	15,75	16,2	24,1	16,2	18,5	17,45
28 сутки	R _{изг}	5,07	5,37	7,02	6,29	8,27	11,58	4,98	7,76
	R _{сж}	10,75	12,10	13,40	16,85	18,15	16,87	15,05	14,28
Водопоглощение		20,60	22,82	18,46	17,60	15,65	18,29	19,36	18,29
Водостойкость		0,28	0,25	0,22	0,43	0,32	0,15	0,25	0,29
Пористость		98,99	97,92	98,02	97,54	97,45	98,59	97,75	97,69

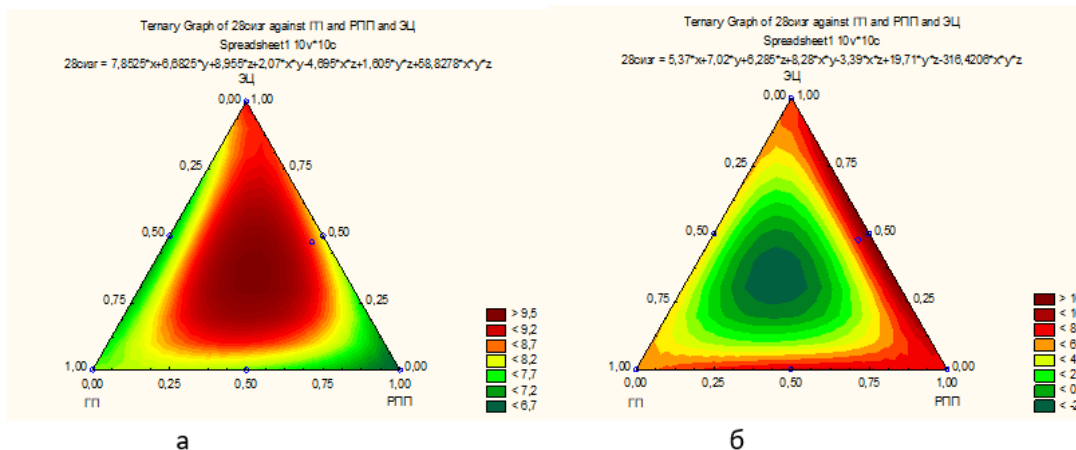


Рисунок 1 – Влияние модифицирующих добавок на прочность (изгиб) на 28 сут: а – 80 мкм, б – 200 мкм

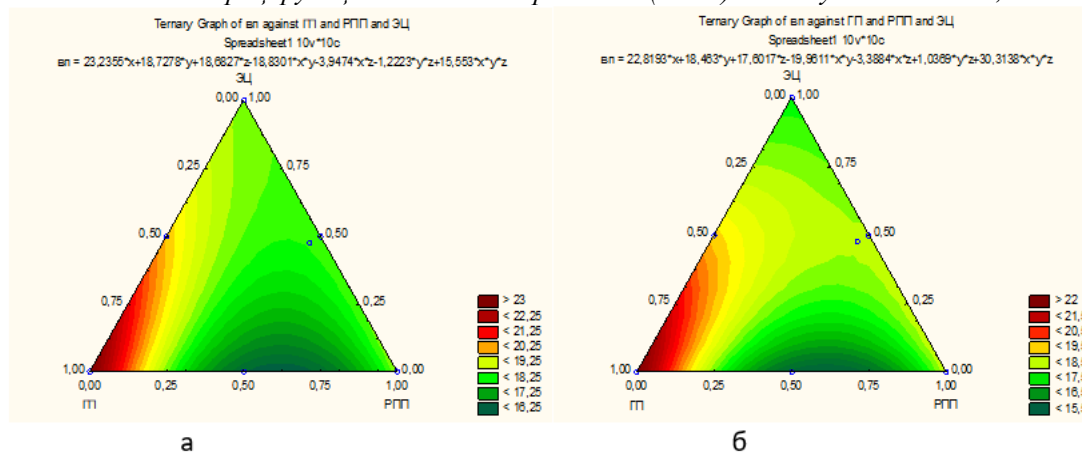


Рисунок 2 – Влияние модифицирующих добавок на водопоглощение: а – 80 мкм, б – 200 мкм

Как можно заметить, введение максимальной концентрации эфира целлюлозы существенно повышает значение нормальной плотности цементного теста, а также значительно замедляет как начало, так и конец схватывания. Также результаты при добавлении добавки Mecellose показывают максимальные прочностные значения на 28 сут как у термоактивированной глины дисперсностью в 80 мкм, так и в 200 мкм. Наибольшее значение водопоглощения показывают составы с максимальной концентрацией гиперпластификатора Melflux. Введение гиперпластификатора Melflux и редиспергируемого полимерного порошка Vinnapas, в отличие от эфира целлюлозы Mecellose, благотворно влияют на снижение пористости образцов.

Заключение

В ходе исследования было показано, что использование комплекса модифицирующих добавок в составах ГЦПВ оказывает большое влияние на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего. Исходя из вышесказанного, можно говорить о прогнозировании строительно-технических свойств вяжущего материала. Исследования комплексных составов ГЦПВ позволило определить, как

изменяются параметры вяжущего, и спрогнозировать возможные перемены в прочностных и не только характеристиках.

Список литературы

1. Потапова Е.Н. История вяжущих материалов: учебное пособие. СПб: Издательство «Лань», 2018. 224 с.
2. Мухаметрахимов Р.Х., Галаутдинов А.Р. Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее на основе низкомарочного сырья и отходов промышленности// Вестник технологического университета. 2016. Т.19. №24. С. 56-59. Волженский А.В., Ферронская А.В. Гипсовые вяжущие и изделия (технология, свойства, применение). М.: Стройиздат. 1974. 328 с.
3. Волженский А.В., Ферронская А.В. Гипсовые вяжущие и изделия (технология, свойства, применение). М.: Стройиздат. 1974. 328 с.
4. Потапова Е.Н. ГЦПВ — как пример композиционного гипсового вяжущего// Alitinform №2 (63) 2021. С. 56-72.
5. ТУ 2131-62-89 Гипсоцементнопуццолановое вяжущее. Технические условия. М.: Издательство стандартов. 1989. с. 17.

УДК 666.3-1:546.05

Харин О.И., Анисимов В.В., Макаров Н.А., Абдурахимова А.У.

Получение керамики на основе титаната циркония-олова твердофазовым синтезом

Харин Олег Игоревич – студент бакалавриата 4-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; kharinoleg2001@mail.ru

Анисимов Валерий Валериевич – ассистент кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров;

Макаров Николай Александрович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Химической технологии керамики и огнеупоров;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская пл, д. 9

Абдурахимова Азиза Уразалиевна – кандидат технических наук, доцент, декан филиала РХТУ им. Д.И. Менделеева в г. Ташкенте (Республика Узбекистан);

Республика Узбекистан, Ташкент, 100142, Мирзо-Улугбекский район, массив ТТЗ-1, д. 47.

*В статье рассмотрены получение и свойства керамики из титаната циркония-олова. Исследовано влияние температуры обжига керамики на её открытую пористость и среднюю плотность**Ключевые слова: керамика, титанат циркония-олова***PRODUCTION OF CERAMICS BASED ON ZIRCONIUM TIN TITANATE BY SOLID-STATE SYNTHESIS**Kharin O.I.¹, Anisimov V.V.¹, Makarov N.A.¹, Abdurahimova A.U.²¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² Branch of Dmitry Mendeleev University in the city of Tashkent, Tashkent, Uzbekistan*The article discusses the production and properties of ceramics from zirconium-tin titanate for microwave technology.**The effect of ceramic firing temperature on its open porosity and average density was studied**Key words: ceramics, zirconium tin titanate***Введение**

С быстрым развитием технологий беспроводной связи, таких как мобильные телефоны, системы спутниковой связи и глобальные системы позиционирования, увеличился спрос на высококачественные микроволновые керамические компоненты. Быстрое развитие беспроводной связи и информационных технологий требует применения микроволновых диэлектриков [1-4]. Высокая диэлектрическая проницаемость и малые потери на очень высоких частотах позволяют разрабатывать оборудование с уменьшенными размерами и улучшенными характеристиками. Микроволновые диэлектрики необходимы для изготовления генераторов, стабилизированных диэлектрическим резонатором (ДР), высокоселективных фильтров и мультиплексоров, диэлектрических резонаторных антенн, метаматериалов и т.д. [5–8]. Требования к этим диэлектрическим резонаторам включают высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon_r > 25$) для возможной миниатюризации (размер диэлектрического резонатора обратно пропорционален диэлектрической проницаемости материала резонатора), высокую добротность ($Q > 5000$) для стабильной резонансной частоты и близкий к нулю температурный коэффициент резонансной частоты (f) для термически стабильных цепей [9].

Керамика на основе титаната циркония характеризуется низкими диэлектрическими потерями и уникальной зависимостью температурного коэффициента от состава на микроволновых частотах (ТК ϵ для титаната циркония варьируется от $-20 \cdot 10^{-6}$ до $+20 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹). Титанат циркония-олова состава

$Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ обладает на микроволновых частотах ТК ϵ , равным 0 [10]. Композиции твердых растворов $Zr_xSn_yTi_zO_4$

($x+y+z = 2$) обычно используются в качестве компонентов резонатора в микроволновых устройствах [11].

Готовая керамика должна обладать нулевой пористостью, так как диэлектрические свойства изделий сильно ухудшаются при наличии в своем составе пор. Титанат циркония-олова получают различными способами: искровым плазменным спеканием, золь-гель методом, твердофазовым синтезом, замораживанием [11–14]. Наиболее простым и доступным из них является твердофазовый метод, поскольку не требует применения сложного и дорогостоящего оборудования.

Экспериментальная часть

В качестве исходных соединений использовали оксид циркония (IV), оксид олова (IV), оксид титана (IV). Для получения монофазного порошка титаната циркония-олова исходные ZrO_2 , SnO_2 и TiO_2 измельчали отдельно в планетарной мельнице «САНД-1» в среде изопропанола в течение 2 часов. В качестве мелющих тел использовались шары из стабилизированного оксида циркония диаметром 5 мм. Далее оксиды циркония, олова и титана смешивали в мольном соотношении 4 : 1 : 5 и измельчали в планетарной мельнице «САНД-1» в среде изопропанола в течение 2 часов. Полученную суспензию сушили в сушильном шкафу при температуре 80 °C. Температуру синтеза порошка определяли при помощи дифференциального

термического анализа (ДТА), рисунок 1, результаты которого для титаната циркония-олова в интервале температур от 0 °С до 1450 °С изображены на рисунке 1.

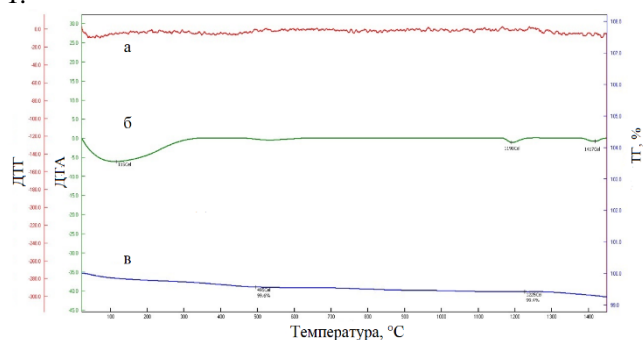


Рис. 1 Результаты ДТА для титаната циркония-олова. а – дифференциально-термогравиметрическая кривая; б – дифференциально-термическая кривая; в – термогравиметрическая кривая.

Из результатов дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТГ, рисунок 1, а) следует, что титанат циркония-олова в данном интервале температур не претерпевает химических превращений, связанных с потерей массы. На кривой ДТА (рисунок 1, б) наблюдаются два эндотермических пика, при температурах 1190 °С и 1417 °С. Первый эффект, вероятно, соответствует образованию твердого раствора замещения оксида олова (IV) в диоксиде циркония, а также переход ZrO_2 из моноклинной модификации в тетрагональную. Второй эффект соответствует образованию фазы титаната циркония-олова. Кривая термогравиметрического анализа (ТГ, рисунок 1, в) отображает небольшую потерю массы образца при нагревании, связанную с испарением одного или нескольких компонентов системы.

Синтезированные при температурах 1190 °С и 1400 °С порошки исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА). На рисунке 2 представлены результаты РФА порошка, полученного при температуре 1190 °С.

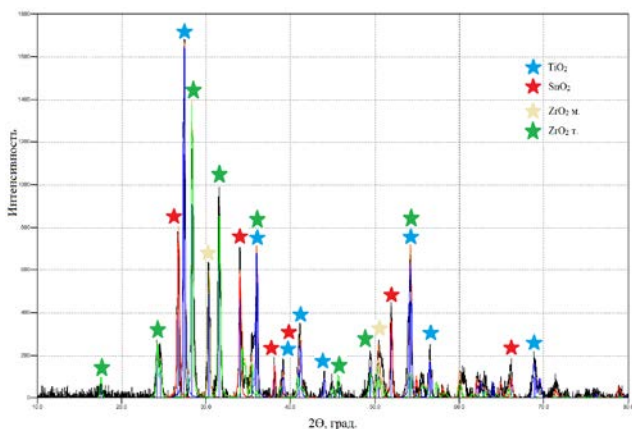


Рис. 2 Результаты РФА порошка титаната циркония-олова, полученного методом твердофазового синтеза при температуре обжига 1190 °С

Присутствуют фазы всех исходных оксидов, а титанат циркония-олова отсутствует. Также наблюдается одновременное существование в системе и моноклинной, и тетрагональной модификации оксида циркония, предположительно это свидетельствует об образовании твердого раствора между ZrO_2 и SnO_2 или TiO_2 , который стабилизирует тетрагональную фазу, но данное утверждение необходимо исследовать отдельно.

На рисунке 3 представлены результаты РФА порошка, полученного при температуре 1400 °С. После обжига образуется монофазный титанат циркония-олова, не содержащий примесей других фаз.

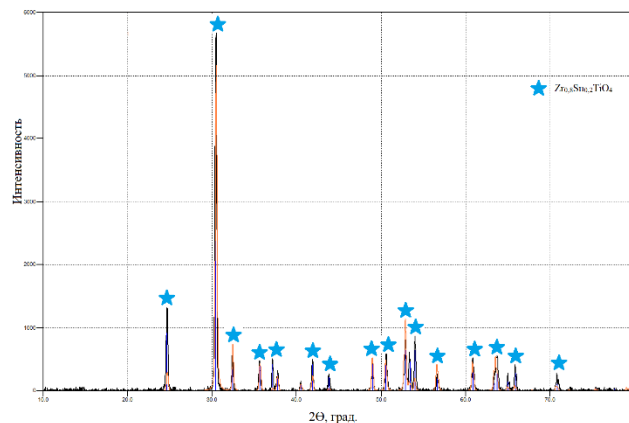


Рис. 3 Результаты РФА порошка титаната циркония-олова, полученного методом твердофазового синтеза при температуре обжига 1400 °С

Исходя из данных ДТА и результатов РФА, для синтеза титаната циркония-олова была выбрана температура 1400 °С. Высушенную смесь оксидов прокаливали в течение 3 часов со скоростью нагрева 4 °С/мин в воздушной среде.

Полученный титанат циркония-олова дезагрегировали в планетарной мельнице в течение 2 часов в изопропанол. Полученную суспензию сушили в сушильном шкафу при температуре 80 °С.

Образцы в форме дисков прессовали на гидравлическом прессе при давлении 100 МПа. В качестве временной технологической связки использовался 5 % раствор поливинилового спирта в количестве 10 мас. % от массы порошка. Обжиг заготовок проводили при 1300, 1350 и 1400 °С в течение 3 часов со скоростью нагрева 4 °С/мин в воздушной среде.

Открытую пористость и среднюю плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Результаты измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики образцов керамики $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$, спеченных при различных температурах.

Температура обжига, °С	Линейная усадка, %	Пористость, %	Средняя плотность, г/см ³
1300	0,0± 0,0	39,4± 0,2	3,49± 0,01
1350	4,3± 0,3	31,4± 0,2	3,85± 0,02
1400	8,1± 0,0	21,8± 2,3	4,16± 0,47

Из результатов, представленных в табл. 1, следует, что порошок титаната циркония-олова спекается при температурах выше 1300 °С. Наименьшая открытая пористость и наибольшая средняя плотность достигнуты при температуре обжига 1400 °С. При этом наблюдаются зависимости увеличения усадки и плотности и уменьшение пористости с повышением температуры обжига.

Заключение

В ходе исследования установлено, что керамика из титаната циркония-олова, полученная твердофазовым методом из оксидов титана, циркония и олова без добавок при температуре обжига 1400 °С, обладает слишком высокой пористостью, чтобы применять ее в микроволновой технике. Для получения беспористого материала требуется проводить дополнительные исследования, а именно: увеличивать температуру обжига, подбирать режим обжига, а также вводить спекающие добавки.

Список литературы

1. Yang, R. Y. TEM observation of liquid phase sintering in V_2O_5 modified $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ microwave ceramics / R. Y. Yang, M. H. Weng, H. Kuan // *Ceramics international*, 2009. – Т. 35. – №. 1. – С. 39-43.
2. Lyu, X. S. High-Q microwave dielectrics in wolframite magnesium zirconium tantalate ceramics / X. S. Lyu, L. X. Li, H. Sun, S. Zhang, S. Li // *Ceramics International*, 2016. – Т. 42. – №. 1. – С. 2036-2040.
3. Zhang, Y. Bond analysis of novel $MnZrTa_2O_8$ microwave dielectric ceramics with monoclinic structure / Y. Zhang, S. Ding, C. Li, T. Song, Y. Zhang // *Journal of materials science*, 2020. – Т. 55. – №. 20. – С. 8491-8501.
4. Bafrooei, H. B. High-performance $ZnTiNb_2O_8$ microwave dielectric ceramics produced from $ZnNb_2O_6$ - TiO_2 nano powders / H. B. Bafrooei, M. Feizpour, A. Sayyadi-Shahraki, K. X. Song // *Journal of Alloys and Compounds*, 2020. – Т. 834. – С. 155082.
5. Guo, J. Microwave dielectric properties of $(1-x)ZnMoO_4-xTiO_2$ composite ceramics / J. Guo, D. Zhou, H. Wang, X. Yao // *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. – Т. 509. – №. 19. – С. 5863-5865.

6. Zhou, H. Phase structure, sintering behavior and adjustable microwave dielectric properties of $Mg_{1-x}Li_xTi_xO_{1+2x}$ solid solution ceramics / H. Zhou, X. Tan, J. Huang, N. Wang, G. Fan, X. Chen // *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. – Т. 696. – С. 1255-1259.

7. Xiang, H. A novel low-firing microwave dielectric ceramic $Li_2ZnGe_3O_8$ with cubic spinel structure / H. Xiang // *Journal of the European Ceramic Society*, 2017. – Т. 37. – № 2. – С. 625-629.

8. Zhang, Y. Microwave dielectric properties of temperature stable $MO-ZrO_2-Ta_2O_5$ ceramics / Y. Zhang, S. Ding, T. Song, Y. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. – Т. 798. – С. 194-203.

9. Huang, A. A. Microwave Dielectric Properties and Microstructures of V_2O_5 -Modified $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ Ceramics / A A Huang, C. L., Weng, M. H., Wu, C. C., Wei, C. C. // *The Japan Society of Applied Physics*, 2001. - №1, 2A. - С. 698-702.

10. Viticoli, M. Structural and dielectric properties of $ZrTiO_4$ and $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ deposited by pulsed laser deposition / M. Viticoli, G. Padeletti, S. Kaciulis, G. M. Ingo, L. Pandolfi, C. Zaldo // *Materials Science and Engineering*, 2005. – Т. 118. – С. 87-91.

11. Kudesia, R. Effects of La_2O_3/ZnO additives on microstructure and microwave dielectric properties of $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ ceramics / R. Kudesia, A. E. McHale, R. L. Snyder // *Journal of the American Ceramic Society*, 1994. – Т. 77. – №. 12. – С. 3215-3220.

12. Nedelcu, L. Microwave and Terahertz Properties of Spark-Plasma-Sintered $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ Ceramics / L. Nedelcu, M. Burdusel, M. A. Grigorescu, C. D. Geambasu, M. Enculescu, O. Badica, M. G. Banciu // *Materials*, 2022. – Т. 15. – №. 3. – С. 1258.

13. Ho, Y. S. Nano powder nd Microwave Dielectric Properties of Sol-Gel-Derived $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ Ceramics / Y. S. Ho, M. H. Weng, B. T. Dai, S. S. Wang // *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005. – Т. 44. – №. 8. – С. 6152-6155.

14. Olhero, S. M. Fostering the properties of $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ (ZST) ceramics via freeze granulation without sintering additives / S. M. Olhero, A. Kaushal, J. M. F. Ferreira // *RSC Advances*, 2014. – Т. 4. – №. 89. – С. 48734-48740.

УДК 621.742.44

Штах Е.А., Андреев Д.В., Захаров А.И.

Формовочная ювелирная смесь на основе гипса и кристобалита, полученного из золы рисовой шелухи

Штах Евгения Александровна – обучающийся группы Н-48 кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; evgeniashstah@yandex.ru

Андреев Дмитрий Вадимович – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Захаров Александр Иванович – доктор технических наук, заведующий кафедрой общей технологии силикатов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрен обобщенный состав формовочных смесей, а также выполняемые функции всех составляющих. Описано получение кристобалита при обжиге шелухи риса. Был осуществлен подбор оптимального состава формовочной ювелирной смеси с помощью dilatометрического исследования образцов: эталонных импортных и опытных на основе гипса и кристобалита, полученного из рисовой шелухи.

Ключевые слова: формовочные смеси, гипс, кремнезем, кристобалит, рисовая шелуха.

MOLDING JEWELRY MIXTURE BASED ON GYPSUM AND CRISTOBALITE PRODUCED FROM RICE HUSK ASH

Shtakh E.A., Andreev D.V., Zakharov A.I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article considers the generalized composition of molding sands, as well as the functions of all components. The preparation of cristobalite during roasting of rice husks is described. The selection of the optimal composition of the molding jewelry mixture was carried out using a dilatometric study of samples: reference imported and experimental ones based on gypsum and cristobalite obtained from rice husks.

Key words: molding sands, gypsum, silica, cristobalite, rice husks.

Введение

Для изготовления литейных форм применяют формовочные смеси, обладающие следующими свойствами: небольшое время затвердевания, высокая чистота поверхности, достаточная прочность, хорошая газопроницаемость и минимальное взаимодействие с расплавами металлов [1]. В основе формовочных смесей используется гипс и кристаллический наполнитель, например, оксид кремния. Гипс выполняет роль связующего, удерживает все составляющие смеси, но обладает значительной усадкой в диапазоне рабочих температур. Для того чтобы форма при термическом расширении не растрескивалась, имела хорошую газопроницаемость и термостойкость, добавляют кристобалит в составе кремнезема. С целью регулирования вязкости и сроков схватывания в смесь вводят различные модифицирующие добавки, например, гидроксипропилцеллюлозу, модифицированный декстрин, поливиниловый спирт, калиевую селитру, дигидрофосфат калия и др. [2, 3].

Основные производства формовочных смесей находятся в США, Китае, Великобритании. В Россию в настоящее время поставки смесей из-за рубежа ограничены, поэтому существует необходимость в создании отечественного материала, не уступающего известным аналогам.

В состав разрабатываемой смеси входят высокопрочный гипс, зола рисовой шелухи, содержащая кристобалит, и пластификатор.

Известны различные методы получения кристобалита. В одном из них, относительно новом,

экологичном и недорогом методе, кристобалит получают из рисовой шелухи, поскольку в ее золе содержится около 90% кремнезема [4].

Возможность получения кристобалита обжигом рисовой шелухи хорошо исследована [5]: при 600–700 °С образуется активный аморфный кремнезем; при температуре выше 750 °С начинает происходить кристаллизация кремнезема в виде α-кварца, α-тридимита и α-кристобалита; при 900 °С и выше получается кристобалит с примесью небольшого количества тридимита.

Кристобалит, получаемый из рисовой шелухи используют в виде модифицирующей добавки. В настоящей работе использовали золу рисовой шелухи, содержащую кристобалит, в качестве основного компонента, в количестве более 60%. Задача по подбору оптимального состава смеси решалась исследованием изменения линейных размеров образцов и сравнением с данными по импортным аналогам.

Целью работы было изучение поведения разработанного состава формовочной массы при нагревании до рабочих температур.

Экспериментальная часть

Для проведения dilatометрии (ДКВ-4) изготавливали образцы в виде стержня круглого сечения с диаметром 10 мм и длиной 50 мм. В составе смесей содержание золы составляло не менее 60%. Также добавляли пластификатор в качестве модифицирующей, а именно водоредуцирующей и

противоусадочной добавки. Количество воды подбиралось по подвижности получаемых масс.

По результатам дилатометрии опытных образцов (рис. 1) был сделан вывод о наиболее оптимальном соотношении компонентов.

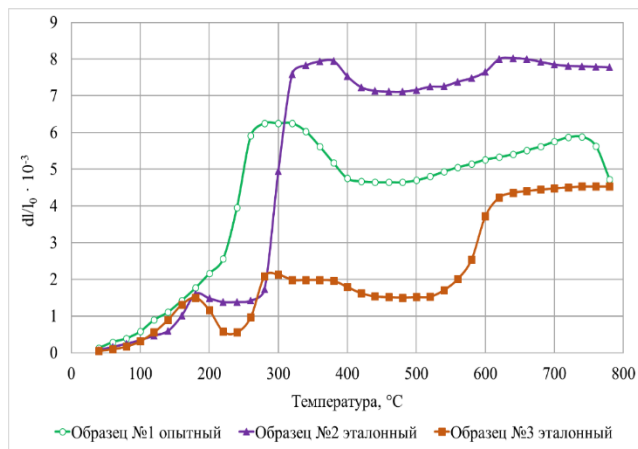


Рис. 1 Относительное линейное расширение при нагревании образцов

Результаты показали, что характер изменения дилатометрических кривых отобранного опытного образца №1 и эталонных образцов №2 (США) и №3 (Китай) одинаковый, различия лишь в деталях.

Начиная с 40 °С и до 180 °С происходит плавное расширение всех образцов.

В двух эталонных образцах в интервале температур 180–280 °С наблюдается либо спекание, либо выгорание компонентов данных смесей. В связи с тем, что точный состав неизвестен, определить происходящий процесс не представляется возможным.

В диапазоне температур 280–380 °С у разработанных образцов и эталонного №2 происходит выгорание пластификатора. Этот температурный интервал можно назвать опасным, так как происходят наиболее существенные линейные изменения.

При температуре 520–620 °С (для эталонных образцов) происходит линейное расширение, связанное с полиморфным превращением α -кварца в β -кварц, согласно диаграмме состояния однокомпонентной системы SiO_2 (по Феннеру) [6].

При температуре 740 °С кривая опытного образца начинает стремительно падать. Это можно объяснить

началом спекания образца. Такого ярко выраженного эффекта у двух эталонных образцов не наблюдается.

Заключение

Проведенная работа показала, что образцы, изготовленные из разработанной смеси и эталонные – из зарубежных аналогов, имеют схожий характер дилатометрических кривых при нагреве до рабочих температур форм, используемых в ювелирной промышленности, лишь с несущественными различиями. Результаты могут быть полезны для развития процесса производства ювелирных изделий с использованием экологических материалов формовочных смесей.

Список литературы

1. Галанин С.И., Арнольди Н.М., Зезин Р.Б. Технология ювелирного производства. Москва : СПМ-Индустрия, 2017. 511 с.
2. Смесь формовочная для изготовления отливок ювелирных изделий: пат. 2165817 Российская Федерация. № 2000107297/02; заявл. 28.03.2000; опубл. 27.04.2001. 8 с.
3. Expanding gypsum casting powder and its paste-making method by using water: пат. CN1281831A Китайская Народная Республика №00119619.7; заявл. 17.08.00; опубл. 31.01.01. 6 с.
4. Аунг Хтут Тху, Захаров А.И. Исследование термической обработки и содержания кремнезема в рисовой шелухе различных регионах // Инновационные материалы и технологии-2020: материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых. Минск : БГТУ, 2020.
5. Аунг Хтут Тху Получение композиционных материалов на основе продуктов переработки рисовой шелухи : специальность 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» : Диссертация на соискание кандидата технических наук; РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 2020. 202 с.
6. Тихомирова, И.Н. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. : Лабораторный практикум: учеб.пособие / И.Н. Тихомирова, А.В. Макаров, С.В. Кирсанова. – М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. – 92 с. – ISBN 978-5-7237-1405-2

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

РХТУ им. Д.И. Менделеева

ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVII

№ 5 (267)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9