

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVI

№ 3

Москва
2022

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 XXXVI,
У78 № 3 (252). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – 155 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XVIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2022», XXXVI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2022», 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

Аунг Чжо Ньейн, Потапова Е.Н.

**ВЛИЯНИЕ ВИДА ПУЦЦОЛАНОВОЙ ДОБАВКИ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА
ГИПСОЦЕМЕНТНО- ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО7**

Азовцева О.В., Потапова Е.Н.

**ВЯЖУЩЕЕ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДСКОГО И
СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТОВ10**

Ахунова Д.Р., Попова Н.А., Лукин Е.С., Пашков О.Д., Кучеряев К.А.

**КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ
ТВЕРДОТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (ОБЗОР)13**

Безногова О.Ю., Потапова Е.Н.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АДДИТИВНОГО СТРОИТЕЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА16

Беляков А.В., Пашков О.Д., Дементьева А.Г., Алымова Я.А., Климова М.А.

**СПОСОБЫ ГРАНУЛИРОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВЫХ
МАСС (ОБЗОР)19**

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)22**

Брусенцева А.Л., Зинина Э.М., Савинков В.И., Клименко Н.Н., Сигаев В.Н., Бузов А.А., Чуев В.П.

**НОВЫЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ПЛОМБИРОВОЧНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СТРОНЦИЕВОАЛЮМОБОРОСИЛИКАТНОЙ
СИСТЕМЫ26**

Войтович И.И., Гаврилова Н.Н., Вартамян М.А.

**АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК ТРУБЧАТЫХ КОРУНДОВЫХ МЕМБРАН ДЛЯ
ПОЛУЧЕНИЯ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СПОСОБОМ29**

Войтович И.И., Конкин Н.Р., Попова Н.А., Вартамян М.А.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СОСТАВАХ
СИСТЕМ $RO-Al_2O_3-Y_2O_3$ ($R = Ca, Mg$), ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕР-СОЛЕВЫМ
СПОСОБОМ32**

Волобуева Т.М., Захаров А.И., Елизарова Ю.А.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИЛИ ЧАСТИЧНО-СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЕЙ (ОБЗОР).....35

Гаврилова Д.М., Сивков С.П.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БЕЛИТСУЛЬФОАЛЮМИНАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ.....39

Гладков Д.С., Попова Н.А., Лукин Е.С., Жуков А.В., Санникова С.Н.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ КАРБИДА КРЕМНИЯ И ДИБОРИДА ЦИРКОНИЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОЙ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ.....43

Гуменникова Е.А., Сенина М.О.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА В СИСТЕМЕ $MgAl_2O_4 - HfO_2$, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ Al, Mg -ОЛИГОМЕРА47

Данилин К.Д., Сенина М.О.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА ПОРОШКОВ И КОНЦЕНТРАЦИИ $NbSi_2$ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТА ИЗ $MoSi_2$ 50

Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н.

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧЕАКТИВИРОВАННЫХ ГЛИН НА СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА.....53

Егорова Д.А., Попова Н.А., Лукин Е.С.

ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ (ОБЗОР).....56

Елизарова Ю.А., Волобуева Т.М., Захаров А.И.

ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ ПАССИВНЫХ СИСТЕМ ТЕРМОРЕГУЛЯЦИИ.....59

Затяева Д.А., Потапова Е.Н., Бурлов И.Ю.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СУЛЬФАТОСТОЙКИХ ЦЕМЕНТОВ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ62

Иванова Е.Д., Зинина Э.М., Савинков В.И., Клименко Н.Н., Сигаев В.Н., Романенко А.А., Бузов А.А., Чуев В.П.

НАПОЛНИТЕЛИ СТЕКЛОИОНОМЕРНЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФТОРАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА С УЛУЧШЕННЫМИ ЭСТЕТИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ.....67

Иванова С.Д., Анисимов В.В.

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОРТОСТАННАТА ЦИНКА С ДОБАВКОЙ ОКСИДА МАРГАНЦА70

Казаков С.А., Макаров Н.А.

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, УПРОЧНЕННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ.....73

Кашенкова Е.С., Аунг Чжо Ньеин, Потапова Е.Н.

ВЛИЯНИЕ ВИДА ЦЕМЕНТА НА СТРУКТУРУ ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО.....76

Киселева К.И., Клименко Н.Н.

ДИСПЕРСНОЕ АРМИРОВАНИЕ ЩЕЛОЧЕАКТИВИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ДОМЕННОГО ШЛАКА.....79

Колмогоров А.Ю., Корчунов И.В., Потапова Е.Н.

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА МОРОЗОСТОЙКОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ83

Комаров М. И., Макаров Н. А.

КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-ZrO_2$ ДОПИРОВАННАЯ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ.....86

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

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ $TiO_2-Al_2O_3-ZrO_2-MgO$ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ МАРГАНЦА89

Кроль И.М., Баринаова О.П., Зыкова М.П., Акимова Е.М.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ ZnO/V_2O_5 НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНК БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ КОБАЛЬТОМ.....92

Кузьменко М. К., Потапова Е. Н.

СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА С ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫМИ ГЛИНАМИ96

Курбатова Т.В., Павлова А.М., Шубабко О.Э., Вартамян М.А.

АНАЛИЗ ДИНАМИКИ НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ БЕСКИСЛОРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....99

Медицкая К.С., Сивков С.П.

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК К ЦЕМЕНТАМ ИЗ БЕТНОЛОМА.....102

Мин Хейн Хтет, Потапова Е.Н., Бурлов И.Ю.

КИНЕТИКА МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА106

Мясников А. К., Сычева Л.И.

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО109

Наумов А.С., Лотарев С.В., Липатьев А.С., Савинков В.И., Сигаев В.Н.

ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ АМОРФИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ПРОЗРАЧНЫХ СИТАЛЛАХ112

Павлова А.М., Курбатова Т.В., Шубабко О.Э., Вартамян М.А.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ТИТАНА.....115

Панфилова Д.С., Зиятдинова М.З.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ НЕОДИМОМ ИТРИЙ-АЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ С ДОБАВКАМИ ФТОРИДОВ.....118

Плотникова Д.А., Макаров А.В.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЛЕГКОПЛАВКОГО СВИНЕЦБОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА ДЛЯ ГОРЯЧЕГО ДЕКОРИРОВАНИЯ СТЕКЛОИЗДЕЛИЙ.....121

Пономарева П.В., Сычева Л.И.

ВЛИЯНИЕ АЛЮМИНАТНЫХ ШЛАКОВ НА СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СУЛЬФОМИНЕРАЛЬНОГО ЦЕМЕНТА123

Прилуцкая Е.В., Протасов А.С., Сенина М.О., Лемешев Д.О.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМЕ ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВЫЙ ГРАНАТ – ОКСИД СКАНДИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ127

Серпичев А.С., Сычева Л.И.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ БЕЛИТСУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТА130

Тхет Наинг Мьинт, Хан Тао Ко, Мин Хейн Тхет, Кривобородов Ю. Р.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА СУЛЬФАТИРОВАННЫМИ КЛИНКЕРАМИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЕГО КОРРОЗИОННОСТОЙКОСТИ.....134

Удинцева Я.Е., Кирсанова С.В.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОХРОМНЫХ ГЛАЗУРЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПИГМЕНТА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОАММОНИЙНЫХ КВАСЦОВ.....138

Цепкова А.Р., Сенина М.О.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АДГЕЗИВНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ СКЛЕИВАНИЯ КОНСТРУКЦИОННОЙ ВАКУУМПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ И МЕЛКОЗЕРНИСТОГО ГРАФИТА.....142

Чжо Мьо Манн, Мин Хейн Тхет, Потапова Е.Н., Бурлов И.Ю.

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ144

Шахгильдян Г.Ю., Ветчинников М.П., Наумов А.С., Сигаев В.Н.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА И ИОНАМИ ЭРБИЯ.....147

Шведова П.Н., Вершинин Д.И.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КЕРАМИКА $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ С ДОБАВКОЙ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 150

УДК 691.311

Аунг Чжо Ньейн, Потапова Е.Н.

ВЛИЯНИЕ ВИДА ПУЦЦОЛАНОВОЙ ДОБАВКИ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ГИПСОЦЕМЕНТНО- ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО

Аунг Чжо Ньейн, обучающийся 2 курса аспирантуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: aungkyawnyein.94@gmail.com

Потапова Екатерина Николаевна, д.т.н., профессор, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Изучено влияние вида пуццолановой добавки (микрокремнезём, метакаолин, опоки, трепела) на состав и свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего. Показано, что наилучшими различными составами, содержащими 4 части гипсового вяжущего, 2,5 части портландцемента и 0,5 часть (7,14 %) микрокремнезёма, 1 часть (13,34 %) метакаолина, 1,5 часть (18,75 %) опоки, 1,5 часть (18,75 %) трепела.

Ключевые слова: гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, активная минеральная добавка, микрокремнезём, метакаолин, опока, трепел, прочность

INFLUENCE OF THE TYPE OF POZZOLAN ADDITIVE ON THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF GYPSUM-CEMENT-POZZOLAN BINDER

Aung Kyaw Nian¹, Potapova E.N.¹

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

The influence of the type of pozzolan additive (the content of microsilicon, metakaolin, flask, trepel) on the composition and properties of gypsum-cement-pozzolan binder has been studied. It is shown that the best different compositions containing 4 parts of gypsum binder, 2.5 parts of Portland cement and 0.5 part (7,14%) of silica, 1 part (13,34%) of metakaolin, 1 part (18,75%) of flask, 1.5 part (18,75%) of trepel.

Keywords: gypsum-cement-pozzolan binder, active mineral additive, microsilicon, metakaolin, flask, trepel, strength

Введение

В настоящее время сложные экологические проблемы и новые экономические развития формируют новый подход к производству строительных материалов для различного назначения во всем мире. При этом следует обратить внимание на сбережение ресурсов, максимальное использование природных ресурсов и различного вторичного сырья и отходов различных отраслей промышленности, повышение эффективности использования строительной продукции. Одним из основных решения этих сложных проблем является широкое использование гипсовых материалов в строительстве.

Строительные материалы на основе гипсовых вяжущих могут частично заменять материалы на основе портландцемента для ограждающих строительства благодаря быстрому твердению и быстрому набору прочность на сухом воздухе. Цементные изделия обладают высокой прочностью и водостойкостью, но гидратируются и твердеют медленно. По сравнению с портландцементом гипсовые вяжущие имеют еще много преимуществ - низкое энергопотребление, получаются из отходов, содержащих гипс, производятся простым технологическим путем и характеризуются положительными экологическими свойствами. Однако строительные материалы на основе сульфата кальция в условиях влажного воздуха обладают отрицательным свойством (прочность и водостойкость) [1].

Наиболее эффективным способом повышения водостойкости гипсового вяжущего является в том числе уменьшение растворимости в воде сульфата кальция и создание условий образования нерастворимых соединений, защищающих двугидрат сульфата кальция, а также сочетанием гипсовых вяжущих с гидравлическими компонентами (известью, портландцементом, различными активными минеральными добавками).

В работах [1-4] показано, что гипсоцементно-пуццолановые вяжущие (ГЦПВ) является наиболее эффективной композицией, которая состоит из гипсового вяжущего (полугидрата сульфата кальция), портландцемента и надлежащего количества активных минеральных добавок (АДМ).

Целью данной работы: является разработка водостойкого гипсоцементно-пуццоланового вяжущего (ГЦПВ) на основе гипсового вяжущего, портландцемента и различных активных минеральных добавок.

Экспериментальная часть

Для приготовления гипсоцементно-пуццоланового вяжущего использовали портландцемент ЦЕМ1 42,5 Н ООО Хайдельберг Цемент Рус (ПЦ), гипсовое вяжущее Г-5-Г-6 Б(2) ООО Русгипс (ГП). В качестве активных минеральных добавок использовали различные материалы: микрокремнезем, трепел Фокинского месторождения, опока и метакаолин ООО Пласт-Рифей (МК).

Активные минеральные (или пуццолановые) добавки содержат аморфный диоксид кремния (микрокремнезем, трепел, опока) или одновременно аморфные диоксид кремния и оксид алюминия (метакаолин), которые способны вступать в реакцию с известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Необходимое количество АДМ для приготовления ГЦПВ подбирается по методике ТУ 21-31-62-89 [5] по концентрации оксида кальция, содержащейся в специальных препаратах, представляющие собой водные суспензии полуводного гипса, портландцемента и активной минеральной добавки.

По методике [5] были приготовлены составы: гипсовое вяжущее – 4 части; портландцемент – 2,5 частей; АДМ – 0,31-3,75 частей. Для проведения

эксперимента готовились две партии препаратов близнецов по три в каждой партии, которые выдерживались в течение 5 и 7 сут. После 5 и 7 сут. было определено содержание оксида кальция в растворе. Для этого раствор отфильтровывался и титровался 0,1N раствором соляной кислоты. Необходимое количество активной минеральной добавки подбиралось по графикам зависимости содержания оксида кальция от содержания добавки при условии, что содержание оксида кальция на 5 сут. не превышает 1,1 г/л, а на 7 сут. - менее 0,85 г/л (таблица 1, рис. 1).

На основании полученных результатов был рассчитан состав ГЦПВ с разными активными минеральными добавками (таблица 2).

Таблица 1. Концентрация оксида кальция в растворе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

Состав	5 сут		7 сут	
	Содержание оксида кальция, г/л	Количество добавки, г	Содержание оксида кальция, г/л	Количество добавки, г
микрокремнезем	1,1	0,15	0,85	0,31
метакаолин	1,1	0,18	0,85	0,8
трепел	1,1	0,3	0,85	1,35
опока	1,1	0,3	0,85	1,15

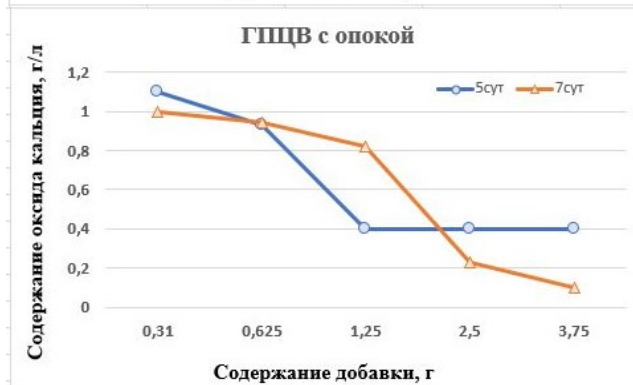
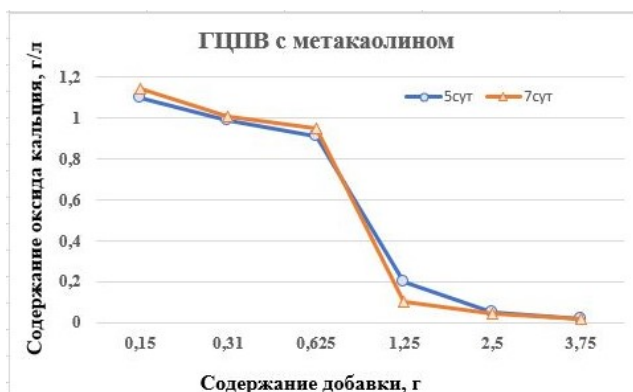


Рис. 1 Зависимость оксида кальция, поглощенное активной минеральной добавкой, от ее содержания в гипсоцементно-пуццолановом вяжущем разного состава

Таблица 2. Состав гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

Активная минеральная добавка	Компоненты ГЦПВ, %		
	Гипсовое вяжущее	Портландцемент	АДМ
микрокремнезем	57,40	35,71	7,14
метакаолин	53,34	33,33	13,33
трепел	50,00	31,25	18,75
опока	50,00	31,25	18,75

Далее были изучены свойства полученных составов ГЦПВ. Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее имеет повышенную водопотребность (нормальную густоту, НГ). Наименьшее значение НГ характерно для ГЦПВ с АМД микрокремнезем – 42,5%, а наибольшее для ГЦПВ с АМД трепел –

50,0%. Все вяжущие характеризовались очень короткими сроками схватывания – начало – 1-2 мин, конец – 2-3 мин.

Далее были определены прочность при изгибе и сжатии на 1, 3, 7, 14 и 28 сут твердения (рис. 2).

Таблица 3. Свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

Активная минеральная добавка	НГ, %	Сроки схватывания (мин)		Пористость, %	Коэффициент водостойкости
		начало	конец		
микрокремнезем	42,5	1	3	29,0	0,66
метакаолин	45,0	1	3	36,7	0,52
трепел	50,0	2	3	47,3	0,44
опока	44,5	1	2	33,1	0,61

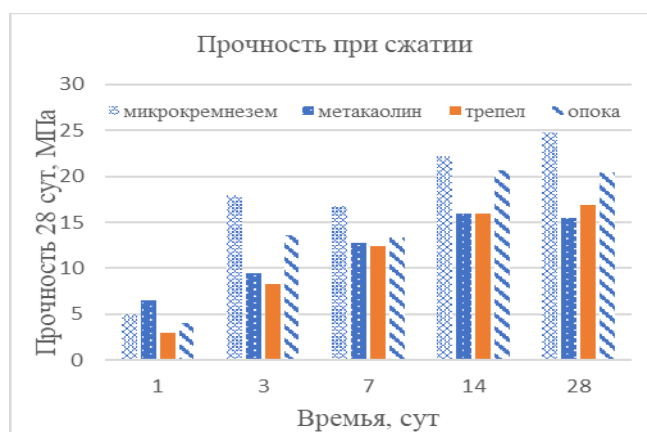
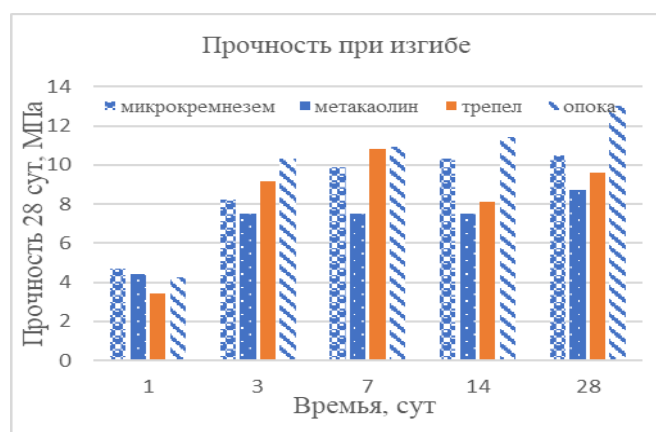


Рис. 2 Прочность при изгибе и сжатии ГЦПВ в зависимости от вида АМД

Полученные данные показывают, что прочность при изгибе в начальные сроки твердения (1 сут) выше у ГЦПВ с микрокремнеземом, а, начиная с 3-х сут твердения – у ГЦПВ с опокой. Однако составы с микрокремнеземом и опокой характеризуются наибольшей прочностью, по сравнению с ГЦПВ с трепелом и метакаолином. Прочность при сжатии в 1-е сут твердения выше у состава с метакаолином. Однако при последующем твердении и в возрасте 28 сут состав с метакаолином характеризуется самой низкой прочностью. Наибольшую прочность при сжатии имеют составы ГЦПВ с микрокремнеземом.

Далее были определены пористости и водостойкости различных составов ГЦПВ, твердевших 28 сут (см. таблица 3). Здесь прослеживается четкая зависимость – чем выше значение НГ, тем больше пористость и ниже водостойкость.

Заключение

Таким образом, вид пуццолановой добавки (микрокремнезем, метакаолин, опока, трепел) оказывает существенное влияние на состав и свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего. Наилучшими характеристиками обладает состав, содержащий гипсовое вяжущее - 57,4 %,

портландцемент – 35,71 %, микрокремнеземом – 7,14%. В возрасте 28 сут вяжущее характеризуется прочностью при изгибе 10,5 МПа, при сжатии – 24,8 МПа.

Список литературы

1. Потапова Е. Н. Технология сухих строительных смесей. Материалы для производства сухих строительных смесей. М.: РХТУ, 2020. 156 с.
2. Потапова Е.Н., Исаева И.В. Повышение водостойкости гипсового вяжущего// Строительные материалы. 2012. № 7. С. 20-24.
3. Потапова Е. Н. Самонивелирующиеся смеси на основе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего// Алитинформ, 2020, № 1 (58), с. 50-66.
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. ТУ 21-31-62-89 «Гипсоцементнопуццолановое вяжущее вещество». Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1989. 19 с.

УДК 666.9.035

Азовцева О.В., Потапова Е.Н.

ВЯЖУЩЕЕ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДСКОГО И СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТОВ

Азовцева Ольга Владимировна, студентка 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; olia.azovtseva@yandex.ru;

Потапова Екатерина Николаевна, д.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; potapova.e.n@muctr.ru;

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

В статье рассмотрено влияние процентного содержания портландского и сульфоалюминатного цементов в смеси на главные характеристики состава, необходимые для 3D-печати. Определено, что лучшие свойства для 3D-печати среди исследуемых образцов наблюдаются у составов, включающих 20-40% сульфоалюминатного цемента и 80-60% портландцемента соответственно.

Ключевые слова: 3D-печать, портландцемент, сульфоалюминатный цемент, подвижность цементов, сцепление слоёв.

BINDER FOR 3D-PRINTING BASED ON PORTLAND AND SULFOALUMINATE CEMENTS

Azovtseva O.V., Potapova E.N.

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

The article considers the influence of the percentage of Portland and sulfoaluminate cements in the mixture on the main characteristics of the composition required for 3D printing. It is determined that the best properties for 3D printing among the studied samples are observed in compositions including 20-40% sulfoaluminate cement and 80-60% Portland cement, respectively.

Keywords: 3D printing, portland cement, sulfoaluminate cement, mobility of cements, adhesion of layers.

Введение

3D-печать является одним из самых неоднозначных, но быстроразвивающихся направлений в области аддитивных технологий. Использование 3D-технологии в строительстве открывает возможности возведения зданий практически любых форм. И это позволяет дизайнерам и архитекторам получить возможность избавиться от определенных рамок и свободно мыслить.

Строительная 3D-печать имеет ряд преимуществ. Например, использование 3D-печати в строительной отрасли позволяет организовать быстрое и точное строительство - 3D-принтер переводит цифровую модель в физический формат. Также плюсом можно считать снижение затрат труда и снижение образования отходов - компоненты могут быть напечатаны на заказ во время строительства. Также использование строительных 3D-принтеров позволяет организовывать возведение различных конструкций на территориях со сложным рельефом, где обычное традиционное строительство является затруднительным.

Одним из ограничивающих факторов на 3D-строительство является отсутствие конкретных норм и стандартов. На рабочие строительные смеси для данной сферы пока нет точных требований и регламентов. Принцип работы строительного 3D принтера основан на технологии экструдирования, при которой каждый новый слой строительного материала выдавливается из принтера поверх предыдущего слоя. 3D-печать позволяет получить уникальные бетонные формы без опалубки.

Происходит подача самой строительной смеси под давлением на головку принтера. И далее идет равномерное распределение по рабочей поверхности из сопла. В процессе укладки слоев возможна укладка арматуры вручную, если есть необходимость [1].

Однако не все строительные смеси подходят для этой задачи. Люди до сих пор стараются усовершенствовать строительные составы для этой сферы. Обычный цемент не годится для создания подобных изделий. И на данный момент нет материала, полностью удовлетворяющего необходимым характеристикам, необходимым для строительных смесей в 3D-технологии. И даже существующие материалы все еще имеют свои недостатки.

Одними из главных характеристик, важных для смесей строительной 3D-печати, являются пластичность цементов, их сроки схватывания и прочность. Наносимые слои должны иметь плотное сцепление и не растекаться под тяжестью друг друга. Также смесь должна достаточно вязкой, чтобы не вытекать, а выдавливаясь из сопла принтера [2-3]. Данные свойства возможно изменять путем введения в состав смесей различных добавок, изменения соотношения количества цемента, заполнителей и т.д.

Поэтому целью данной работы является выявление оптимального соотношения ПЦ и САЦ цементов в смеси, для использования в 3D-печати.

Экспериментальная часть

Для исследований были взяты портландцемент

ЦЕМ I 42,5 Н производства ООО «Хайдельберг Цемент Рус» (далее, ПЦ) и сульфоалюминатный цемент производства ОАО «Подольск-Цемент» (далее, САЦ).

Портландцемент (ПЦ) имеет довольно большие сроки схватывания, что затрудняет его использование в 3D-печати на производстве. Использование сульфоалюминатного цемента дает возможность сократить сроки схватывания смеси и позволяет снизить усадку при твердении, так как сам САЦ при твердении не дает усадки. Его использование на данный момент актуально еще и по причине экологического вопроса. Получение САЦ происходит при более низкой температуре, благодаря чему сокращаются выбросы углекислого газа и экономятся ресурсы.

Для исследуемых составов были определены показатели нормальной плотности (НГ) и сроки

схватывания (СХ). С увеличением содержания САЦ в составе смеси показатели водопотребности увеличивались, поскольку САЦ характеризуется большей водопотребностью, чем ПЦ. Также добавление САЦ влияет на сроки схватывания, сокращая их. Для печати слоёв у состава 100% ПЦ слишком длительные сроки схватывания, а у 100% САЦ, наоборот, слишком короткие.

Проведенные исследования показали (табл.1), что наиболее подходящими по срокам схватывания являются смеси, состоящие из 70% ПЦ и 30% САЦ, а также 60% ПЦ+40% САЦ. Сроки схватывания таких смесей позволяют ей не затвердеть раньше времени, и при этом напечатанный слой к моменту нанесения на него нового (2-го и последующих слоев) успевает схватиться, благодаря чему слои не расползаются под собственной тяжестью.

Таблица 1. Свойства цементного теста и показатели подвижности

№	Состав	НГ, %	Сроки схватывания, мин		Осадка конуса (h=60мм), мм
			начало	конец	
1	100% ПЦ+0% САЦ	28,5	40	120	24
2	90% ПЦ+10% САЦ	30,0	35	80	21
3	80% ПЦ+20% САЦ	31,0	20	35	19
4	70% ПЦ+30% САЦ	33,0	15	30	17
5	60% ПЦ+40% САЦ	34,5	12	25	13
6	50% ПЦ+50% САЦ	36,0	10	16	8
7	40% ПЦ+60% САЦ	37,0	9	13	5
8	30% ПЦ+70% САЦ	37,5	4	11	2
9	20% ПЦ+80% САЦ	37,0	3	10	1
10	10% ПЦ+90% САЦ	38,0	2	8	0
11	0% ПЦ+100% САЦ	38,5	2	6	0

Изучены прочностные характеристики составов. Так как при печати слои выкладываются друг на друга, основной прочностной характеристикой для составов, пригодных для 3D-печати, является прочность на сжатие. По полученным данным самые высокие прочности на сжатие имеют составы, содержащие 10-30% и 90-100% САЦ. Составы, включающие 50% ПЦ и 50% САЦ, а также 40% ПЦ и 60% САЦ, характеризовались самыми низкими прочностными показателями (рис.1).

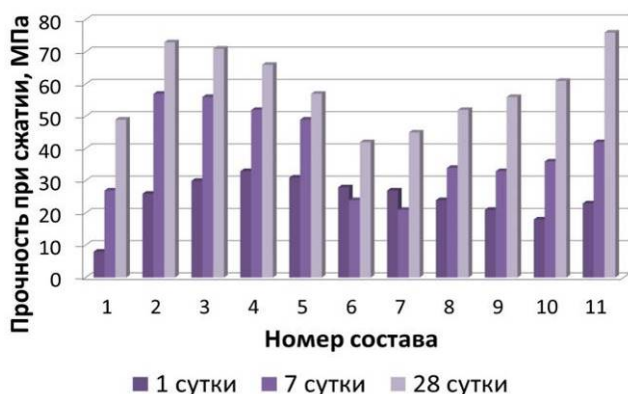


Рис.1 Прочностные характеристики составов

Растворные смеси должны обладать определенной подвижностью для использования в 3D-печати. Но на сегодняшний момент нет конкретных значений, на которые можно опереться при исследовании показателей пластичности для строительной 3D-печати. Однако можно ориентироваться, определяя данные показатели, на ГОСТ 7473-2010 [4].

Методом осадки конуса (конус в лабораторных условиях брался с размерами $D_1=38$ мм, $D_2=65$ мм, $h=60$ мм) был определен важный показатель для печатных смесей – подвижность растворных смесей. По полученным данным среди исследуемых образцов составы №1-5 имеют самые оптимальные показатели для печати слоёв.

Образцы под номерами 6-8 являются слишком густыми и имеют малую осадку конуса (табл.1). А смеси, включающие в состав от 80% САЦ и выше, являются слишком жесткими, и плохо будут выдавливаться из сопла. То есть самыми оптимальными для 3D-печати по показателям подвижности являются составы, включающие от 60% ПЦ и выше.

Также были изучены свойства слоёв различных составов. Их внешний вид зависел от процентного

соотношения ПЦ и САЦ в смеси. Самые ровные слои имели составы, содержащие 30, 40 и 50% САЦ. С повышением содержания САЦ слои выходят из сопла сложнее и получаются более рваные. А слишком большое количество ПЦ делает слои расплывчатыми (рис.2).

По профилю слоёв, выдавленных друг на друга, можно отметить, что хорошее сцепление наблюдается у составов, включающих от 0 до 70% САЦ, с увеличением САЦ в составе слои сцепляются все хуже. Однако у составов, содержащих до 80% ПЦ, слои расплываются и деформируются под собственным весом (рис.3).

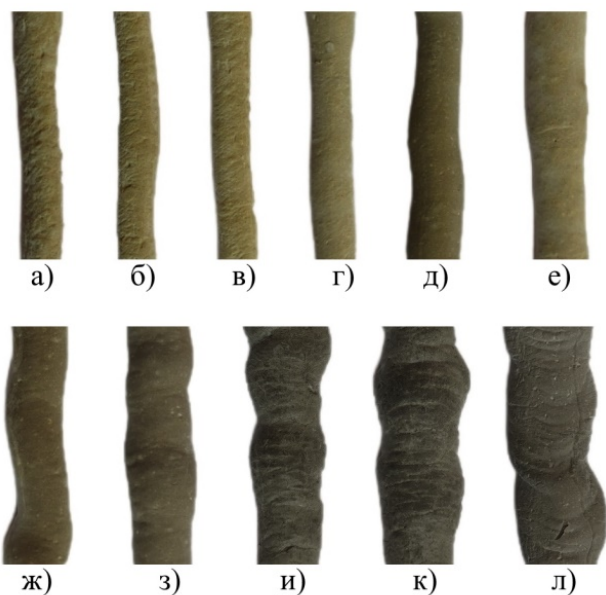


Рис.2 Вид одного рабочего слоя: а - 100%САЦ; б - 90%САЦ; в - 80%САЦ; г - 70%САЦ; д - 60%САЦ; е - 50%САЦ; ж - 40%САЦ; з - 30%САЦ; и - 30%САЦ; к - 10%САЦ; л - 0%САЦ

Заключение

Исследование свойств вяжущих с различным содержанием САЦ и ПЦ цементов в смеси позволило выделить оптимальные составы, которые возможно использовать в качестве материала для 3D-принтеров. Изучение послойного нанесения составов

и их сцепления для исследуемых образцов показало, что наилучшими свойствами характеризуются составы, содержащие от 20 до 40% сульфоалюминатного цемента.

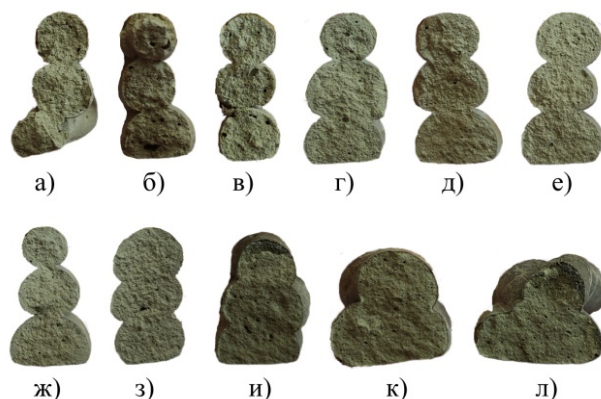


Рис.3 Сцепление рабочих слоёв: а - 100%САЦ; б - 90%САЦ; в - 80%САЦ; г - 70%САЦ; д - 60%САЦ; е - 50%САЦ; ж - 40%САЦ; з - 30%САЦ; и - 30%САЦ; к - 10%САЦ; л - 0%САЦ

Список литературы

1. Xin Huang, Study on the mechanical properties of 3D printing concrete layers and the mechanism of influence of printing parameters / Xin Huang, Weihao Yang, Fangnian Song, Jiuqun Zou // Construction and Building Materials., 2022. Vol. 335, 127496.
2. Ekaterina Potapova, Tatiana Guseva, Kirill Shchelchkov, Hans-Betram Fischer. Mortar for 3D printing based on gypsum binders // Materials Science Forum, 2021. 1037. P. 26-31.
3. Безногова, О. Ю. Модификация состава вяжущего для 3D-печати / О. Ю. Безногова, О. В. Азовцева, Е. Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35. № 14(249). С. 10-12.
4. ГОСТ 7473–2010 Смеси бетонные. Технические условия. Характеристики бетонных смесей. Испытание бетонной смеси. М.: Издательство стандартов, 2010. 19 с.

УДК 666.3.022.4

Ахунова Д.Р., Попова Н.А., Лукин Е.С., Пашков О.Д., Кучеряев К.А.

КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ТВЕРДОТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (ОБЗОР)

Ахунова Диляра Радиковна – магистрант 1-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; dap.forwork@gmail.com

Попова Нелля Александровна к.т.н., доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров

Лукин Евгений Степанович – доктор технических наук, профессор кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров;

Пашков Олег Дмитриевич - магистрант 1 года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; tip.lipwork@gmail.com

Кучеряев Кирилл Алексеевич - студент 3-го обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров, 3k012k01kirill@mail.ru

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

В данной статье рассматриваются перспективные направления создания материалов из диоксида циркония для применения в твердотопливных элементах, перспективные составы для повышения эксплуатационных характеристик.

Ключевые слова: композитная керамика, диоксид циркония, диоксид церия, оксид иттрия.

COMPOSITE CERAMICS BASED ON ZIRCONIUM DIOXIDE FOR SOLID FUEL ELEMENTS (REVIEW)

Ahunova D.R.¹, Popova N.A.¹, Lukin E.S.¹, Pashkov O.D.¹, Kucheryaev K.A.¹

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

This article discusses promising directions for the creation of materials from zirconium dioxide for use in solid fuel elements, promising compositions for improving performance.

Keywords: composite ceramics, zirconium dioxide, cerium dioxide, yttrium oxide.

Потребность в экологически чистых источниках энергии повышается, вместе с этим становится все актуальнее разработка материалов для устройств преобразования энергии, таких как твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Твердые электролиты являются основным узлом ТОТЭ, обеспечивающих высокую степень преобразования химической энергии топлива в электрическую. Одним из таких распространенных твердых электролитов, является кубический легированный диоксид циркония с решеткой флюоритного типа [1].

Данное распространение ZrO_2 как твердого электролита объясняется наличием высокой собственной ионной проводимости и фазовой стабильностью материала как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах. Твердые растворы на основе ZrO_2 обладают высокой подвижностью по кислороду, что позволяет эксплуатировать данный материал при высоких температурах. Данные электролиты применяются в электролизерах, топливных элементах, рабочим диапазоном которых являются повышенные температуры порядка 1000 - 1200°C. При таких эксплуатационных условиях крайне важен выбор состава, который будет обеспечивать фазовую и структурную стабильность в течение длительного времени при данных температурах. В этом заключается стойкость материала к старению, иначе его нельзя будет эксплуатировать и материал не будет иметь промышленного применения.

Важным является вопрос снижения температуры спекания материалов и расширения области применения составов на основе диоксида циркония.

Кубическая фаза без примесных элементов способна существовать лишь при высоких температурах свыше 2000°C, что является технологически невозможным для применения. Введением различных оксидов достигается стабилизация диоксида циркония в его полиморфных модификациях даже при комнатной температуре. Наиболее распространенными для этой задачи являются оксиды Y_2O_3 и CaO . Циркониевая керамика легированная 8 – 10% мол. иттрия, обладает проводимостью до 0,1 С/см и числом переноса ионов кислорода, близким к единице при 1000°C.

Добавление оксидов трехвалентных металлов, таких как Y_2O_3 и Sc_2O_3 позволяет стабилизировать кубическую фазу при рабочих температурах порядка 600°C. Легирование данными оксидами также выполняет и другую роль: в процессе образования твердого раствора происходит замещение четырехвалентного циркония трехвалентным скандием или иттрием, что, в свою очередь, вызывает образование кислородных вакансий в легированном цирконии, так как должно выполняться условие электронейтральности, то данные вакансии способствуют возникновению носителей тока O_2^- . В случае допирования скандием протекает реакция замещения циркония, с образованием вакансий по кислороду.

Применение оксида скандия в качестве стабилизирующего компонента позволяет получать проводимость значительно выше, чем в случае оксида иттрия. Данное явление объясняется близостью размеров скандия и циркония. Ионный радиус Sc по Бокию равен 0,83 Å, в то время как радиус самого Zr составляет 0,82 Å. Ионная проводимость увеличивается в случае введения легирующего катиона близкого к Zr, это объясняется стерическим блокирующим эффектом более крупных катионов.

Крупные легирующие элементы блокируют путь миграции для катионов кислорода из-за изменения решетки.

Скандий хоть и является перспективным для введения оксидом, в то же время обладает метастабильной природой вблизи диапазона рабочих концентрация 10 моль%. Кубическая фаза может быть нарушена из-за незначительных искажений. Результатом данных искажений является образование низкопроводящих фаз, таких как ромбоэдрическая и тетрагональная фазы, которые крайне негативно влияют на проводимость при длительной работе при высоких рабочих температурах. Концентрации ниже 10% также не обеспечивают полной стабилизации, что приводит к появлению низкотемпературной тетрагональной модификации, что также вызывает снижение проводимости. Это означает узкое окно допустимой концентрации, выходы за которое негативно влияет на свойства.

В связи с этим, перспективным направлением является дополнительное легирование вторым элементом, целью которого является обеспечение стабильности скандиевых стабилизированных систем. Допирование такими элементами как Ce, Y, Gd, Yb, Sm, La, Er, Ca, In, Zn, увеличивает проводимость ScSZ систем в низкотемпературной области (ниже 550°C) за счет стабилизации кубической фазы, но у подобного допирования также есть негативный эффект: снижение проводимости в области высоких температур, при чем, наблюдается корреляция между увеличением радиуса иона содопанта и снижением проводимости. Если электрофизические свойства достаточно изучены, то механические свойства материалов изучены крайне скудно и информации о них мало.

Физико-химические свойства и электросопротивление при введении оксида самария и гольмия в ZrO₂ при увеличении температуры обжига и увеличении концентрации допирующего элемента положительно влияет на спекание материалов, снижается открытая пористость, увеличивается плотность [2].

Крайне перспективным для введения в циркониевую матрицу является оксид церия, введение данного оксида позволит снизить рабочие температуры электрохимических устройств, составы с повышенным содержанием такого оксида еще недостаточно изучены. Ионная проводимость керамики с добавлением оксида церия обеспечивает

при 800°C проводимость сопоставимую со значениями стабилизированного диоксида циркония при 1100°C. Оксид церия имеет радиус по Бокию 0,88 Å. Сам оксид церия обладает электронной проводимостью, что отличается от проводимости циркония, где проводимость по ионам кислорода [3].

Использование систем на основе ZrO₂ с добавлением Y₂O₃ и CeO₂ способно обеспечить создание материалов со смешанным характером проводимости, где проводимость будет обеспечиваться с одной стороны подвижностью ионов кислорода, с другой, переносом заряда через электроны. Также совместное легирование предлагается как способ повышения прочности ударной вязкости и термостойкости материалов [4].

В системе ZrO₂ - Y₂O₃ - CeO₂ две области стабильности, отвечающие повышенному содержанию церия и циркония. Температура кристаллизации снижается с увеличением содержания церия, что положительно для прочностных свойств конечного материала [5]. Предел растворимости CeO₂ в однофазном тетрагональном или кубическом растворе составляет 18%, 73% соответственно. Для моноклинной фазы диоксида циркония характерным является образование твердого раствора малой концентрации при введении CeO₂. Области промежуточных концентраций не подходят создания ТОТЭ материалов, так как в этих областях проявляются различные цирконаты, что негативно для проводимости и возможности применения такого материала. Повышение электропроводности в областях с повышенным содержанием церия происходит за счет компенсации заряда между легирующей примесью и самим катионом. В области повышенных содержаний циркония преобладает ионная проводимость [5].

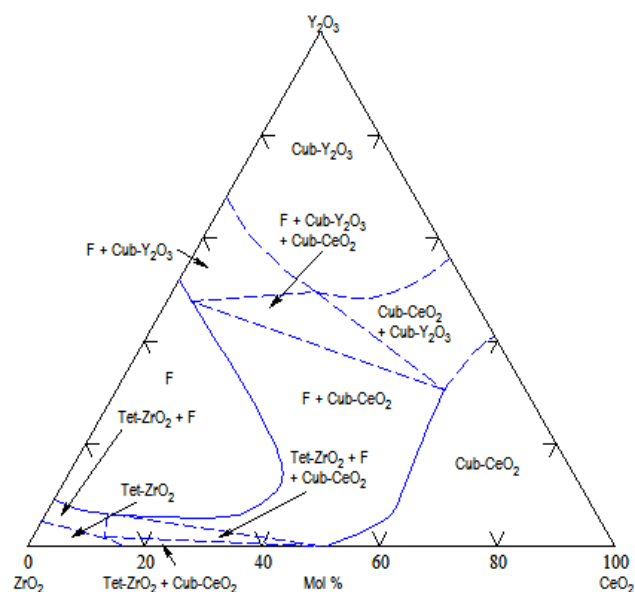


Рис.1. Тройная диаграмма ZrO₂ - Y₂O₃ - CeO₂

Как видно из тройной диаграммы, в области повышенного содержания оксида циркония образуется твердый раствор флюоритовой

структуры, в случае повышенного содержания церия образуется кубическая структура.

Заключение

Синтез новых материалов для ТОТЭ на основе диоксида циркония требует введения различных допантов, часто в количестве больше одного. Такими допантами являются оксиды: скандия, иттрия, церия, гольмия, самария. Механизм действия данных допантов различен, как и влияние на структуру, спекания и электрофизические свойства конечного материала. Оксиды скандия и иттрия при введении в диоксид циркония обеспечивают образование дополнительных вакансий по кислороду, за счет чего повышается ионная проводимость. Оксиды гольмия и самария обеспечивают лучшее спекание материала, снижение температур обжига, что также положительно сказывается на микроструктуре и проводимости конечного материала. Введение оксида церия, обладающего собственной электронной проводимостью, позволяет создавать материалы со смешанным типом проводимости.

Список литературы

1. Никонов А.В., Кайгородов А.С., Кутербеков К.А., Бекмырза К.Ж. МИКРОТВЕРДОСТЬ И ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ZrO_2-SrO_3 , ЛЕГИРОВАННОГО

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ И ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ // Неорганические материалы. - 2017. - №9. - С. 957-962.

2. Попова Н.А., Копаева Е.С. КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА ИЗ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ТВЕРДОТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ // Успехи в химии и химической технологии.. - 2016. - №7. - С. 89-90

3. Whyman G., Kalashnikov A., Zinigrad M. On the dependence of the ionic conductivity on dopant concentration in the cubic zirconium oxide doped with oxides of trivalent metals // Solid state ionics. - 2018. - №316. - P. 34-37.

4. Айдарбеков Н.К., Никонов А.В., Кутербеков К.А., Бекмырза К.Ж., Кабышев А.М., Кубенова М. Синтез твердого электролита, совместимого с катодными материалами на основе двойных перовскитов для твердооксидных топливных элементов // Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева. - 2021. - №1. - С. 86-92.

5. О.Ю. Курапова, А.Г. Глухарев, О.В. Глумов, В.Г. Конаков The effect of the sintering parameters on the structure and oxygen ion conductivity of $Y_2O_3-ZrO_2-CeO_2$ ceramics // Open ceramics. - 2021. - №5

УДК 666.9.035

Безногова О.Ю., Потапова Е.Н.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АДДИТИВНОГО СТРОИТЕЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Безногова Ольга Юрьевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры общей технологии силикатов; olga.beznogova.24@gmail.com.

Потапова Екатерина Николаевна – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии композиционных и вязущих материалов;

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

В статье рассматривается влияние различных функциональных добавок, таких как гиперпластификатор, эфир целлюлозы и редуцируемый полимерный порошок, на свойства цементной смеси, состоящей из портландцемента и сульфатоалюминатного цемента. В ходе исследования были разработаны рабочие составы с наиболее оптимальными свойствами для строительной 3D-печати.

Ключевые слова: портландцемент, сульфатоалюминатный цемент, аддитивное производство, функциональные добавки.

MATERIALS FOR ADDITIVE MANUFACTURING CONSTRUCTION

Beznogova O.Yu., Potapova E.N.

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

The article discusses the effect of various functional additives, such as hyperplasticizer, cellulose ether and redispersible polymer powder, on the properties of a cement mixture consisting of Portland cement and sulfoaluminate cement. In the course of the study, working compositions with the most optimal properties for construction 3D printing were developed.

Key words: Portland cement, sulfoaluminate cement, additive manufacturing, functional additives.

Введение

Одной из самых прогрессивных современных технологий является 3D-печать. Серийная 3D-печать зданий становится реальностью - с помощью строительных 3D-принтеров печатают дома в России, Китае, странах Европы, Азии и Америки [1]. Такие принтеры можно использовать не только в строительных целях. С их помощью можно также производить художественные изделия. Современные технологии позволяют создать огромное разнообразие декоративных эффектов, фактур и цветов. Можно имитировать различные поверхности, например, дерево или камень, что позволит сократить значительные расходы на добычу и доставку натуральных материалов.

Строительный материал для возведения несущих элементов конструкции (стен, перекрытий) – это быстротвердеющий реакционно-порошковый бетон, армированный стальной или полимерной микрофиброй. Особенностью этого бетона является отсутствие крупного заполнителя без потери в соотношении вяжущие/твердая составляющая, а также высочайшие эксплуатационные характеристики [2, 3].

Чтобы придать цементному раствору требуемые свойства, в него вводят функциональные добавки, а также различные наполнители, влияющие на физико-химические и химические процессы при твердении. Наиболее значимыми параметрами смеси для 3D-принтера являются сроки схватывания и набора прочности, а также пластичность цемента и его прочность. Все эти свойства можно контролировать изменением состава смеси: регулировать количество цемента, качество заполнителя и добавлять пластификаторы.

С помощью введения функциональных добавок можно регулировать основные свойства цементной смеси (например, прочность, пластичность, пористость) и придать ей специальные качества. При этом важно комплексно исследовать каждый состав, ведь при улучшении одних показателей могут значительно ухудшаться другие. Правильный выбор функциональных добавок играет важную роль в производстве строительных материалов и изделий из бетона.

Экспериментальная часть

Известно, что сульфатоалюминатный клинкер позволяет получить быстротвердеющий раствор с большей плотностью и водонепроницаемостью. При этом портландцемент имеет меньшую водопотребность, что позволяет экономить ресурсы, и более широкий интервал между началом и концом схватывания, что дает больше времени для формования. Поэтому целесообразным для приготовления рабочей смеси будет использование комбинации двух видов цемента.

Для работы были приготовлены две цементные смеси на основе портландцемента (ПЦ) и сульфатоалюминатного цемента (САЦ): 1/3 САЦ + 2/3 ПЦ – 1:2 и 2/3 САЦ + 1/3 ПЦ – 2:1.

В ходе работы были изучены процессы затворения и твердения смеси цемента без, а также в присутствии функциональных добавок разной концентрации: эфира целлюлозы Mecellose FMC 75502 (ЭЦ), при концентрации 0,15; 0,2 и 0,3%; гиперпластификатора Melflux 1641F (ГП), при концентрации 0,2; 0,3 и 0,5% и редуцируемого полимерного порошка Vinnapas 5010N (РПП) при концентрации 0,1; 0,2 и 0,3%.

Для подбора оптимальной смеси для каждого состава были определены нормальная густота (НГ) и

сроки схватывания цементного теста. На основании полученных значений готовили цементное тесто и формовали образцы-балочки. Изготовленные образцы проходили испытание на прочность на изгиб и сжатие на 1, 3, 7, 14 и 28 сут твердения.

Исследование состава САЦ + ПЦ в соотношении 1:2

Вязущее, полученное смешением 1/3 САЦ с 2/3 ПЦ позволяет уменьшить нормальную густоту, по сравнению с чистым сульфоалюминатным цементом с 40,0 до 32,8 %. При этом сроки схватывания сдвигаются и увеличивается интервал между началом и концом схватывания, что дает больше времени для работы с раствором.

При добавлении эфира целлюлозы НГ возрастает с увеличением концентрации добавки (с 32,8 % у САЦ+ПЦ без добавок до 45,0% с добавкой 0,3% Mecerlose FMC 75502) из-за способности эфира целлюлозы удерживать воду внутри смеси. Начало схватывания при малой концентрации увеличивается до 12,5 минут, а с повышением концентрации добавки снижается до 3,5 минут. Конец схватывания наступает позднее, чем у бездобавочной смеси, при этом с увеличением концентрации добавки конец схватывания наступает раньше (от 27,0 мин при 0,15% до 18,8 мин при 0,3%).

Наибольшую прочность на сжатие на 28 сут имеет чистый портландцемент (36 МПа). Вязущее 1/3 САЦ + 2/3 ПЦ без добавок имеет большие значения прочности (30,5 МПа), чем с добавкой. При добавлении ЭЦ прочность смеси на сжатие снижается с увеличением концентрации добавки (с 25,2 до 17,6 МПа). Наибольшую прочность на изгиб на 28 сутки имеет состав 1/3 САЦ + 2/3 ПЦ без добавок (21,9 МПа), а среди модифицированных составов – состав с добавкой 0,15% ЭЦ (17,7 МПа).

Введение гиперпластификатора Melflux 1641 снижает значение НГ с увеличением концентрации добавки (с 32,8 % до 23,3 % при введении 0,5% ГП). Сроки схватывания увеличиваются по сравнению с бездобавочным составом: начало наступает позже на 5 мин, а конец – на 16 мин.

Среди модифицированных составов наибольшую прочность на изгиб и на сжатие имеет состав с добавлением 0,5% гиперпластификатора (36,7 МПа сжатие и 35,2 МПа изгиб).

При увеличении концентрации добавки РПП возрастает водопотребность смеси (от 32,8 % до 37,0 %). При этом начало и конец схватывания наступают позже, а интервал между началом и концом схватывания увеличивается (с 11,2 до 18,9 мин).

Наибольшим значением прочности обладает состав с добавкой 0,2% РПП (31,3 МПа сжатие и 26 МПа изгиб). При этом прочность на сжатие составов с добавкой значительно ниже бездобавочной смеси, а прочность на изгиб – значительно выше.

Исследование состава САЦ + ПЦ в соотношении 2:1

При смешивании сульфоалюминатного цемента с портландцементов в соотношении 2:1 удастся снизить

нормальную густоту с 40,0 % до 36,0 % в сравнении с чистым САЦ. При этом начало схватывания сдвигается до 4 мин, что дает больше времени для формования.

При добавлении ЭЦ повышается нормальная густота (от 36,0 % до 41,5 %). Добавление 0,2% эфира целлюлозы дает больше времени для формования, т.к. начало схватывания происходит позже остальных составов (на 6 минуте после затворения).

Наибольшим показателем прочности характеризуется состав без добавок (30,4 МПа сжатие и 27,8 МПа изгиб). Среди составов с добавкой эфира целлюлозы наибольшие прочности на сжатие и изгиб имеет состав с добавкой 0,15% (14,6 МПа). При увеличении концентрации добавки прочность снижается.

Введение гиперпластификатора значительно снижает НГ цементного теста с увеличением концентрации добавки (от 36,0 до 30,0 %). Наименьшую нормальную густоту имеет состав с добавкой 0,5% ГП (30,0 %). При этом ГП удлиняются сроки схватывания. Начало схватывания начинается позже, а интервал между началом и концом схватывания расширяется.

С увеличением концентрации ГП увеличивается прочность образцов. Состав с добавкой 0,5% ГП имеет наивысшие показатели прочности (44,7 МПа сжатие и 35,1 МПа изгиб).

Добавление РПП к составу позволяет уменьшить нормальную густоту с увеличением концентрации добавки (от 36,0 до 35,0 %). При этом, чем выше концентрация добавки, тем раньше наступают начало и конец схватывания.

Прочность образцов на сжатие снижается при увеличении концентрации добавки, а прочность на изгиб – повышается. Таким образом, среди составов с добавкой РПП наиболее оптимальными свойствами обладает состав САЦ + ПЦ + 0,2 % РПП (19,8 МПа сжатие и 30,4 МПа изгиб).

Создание рабочих составов с комплексными добавками

На основании исследования влияния индивидуальных модифицирующих добавок были выбраны их оптимальные концентрации для разработки рабочих составов с комплексными добавками, которые будут пригодны для строительной 3D-печати. Для каждого состава были установлены нормальная густота и сроки схватывания. Состав рабочих смесей, а также данные о нормальной густоте, сроках схватывания и открытой пористости представлены в табл. 1.

Состав 3.2 имеет наименьшую нормальную густоту (31%). Состав 3.1 имеет самые широкие сроки схватывания (18–25 мин). При этом, состав 3.1 имеет наиболее высокое значение НГ – 38 %. Добавление модификаторов увеличивает сроки схватывания, что дает больше времени для формования.

На рис. 1 представлены графики зависимости прочностных показателей исследуемых составов при сжатии и изгибе от времени твердения.

Таблица 1. Нормальная густота, сроки схватывания цементного теста с комплексными добавками

Состав	НГ, %	Сроки схватывания, мин	
		начало	конец
САЦ	40,0	2	3
ПЦ	29,6	45	140
1. САЦ (1/3) + ПЦ (2/3)	32,8	4	12
2. САЦ (2/3) + ПЦ (1/3)	36,0	4	7
3.1 САЦ (1/3) + ПЦ (2/3) + 0,2% РПП + 0,15% ЭЦ + 0,2% ГП	38,0	18	25
3.2 САЦ (2/3) + ПЦ (1/3) + 0,2% РПП + 0,15% ЭЦ + 0,2% ГП	31,0	4	6

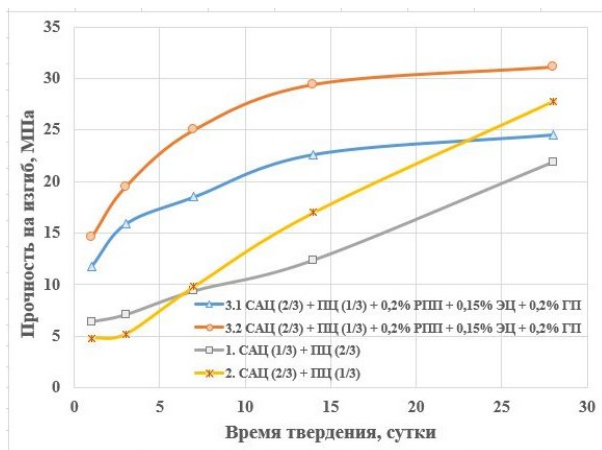
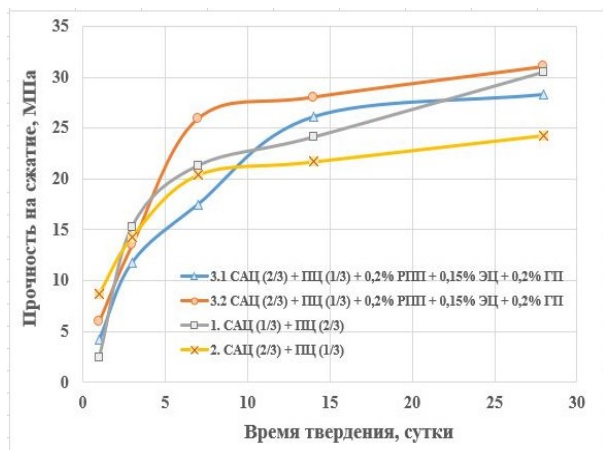


Рис. 1 Кинетика твердения вяжущего на основе САЦ и ПЦ с модифицирующими добавками:

а – при сжатии, б – при изгибе

Состав на основе смеси САЦ и ПЦ в соотношении 2:1 (состав 3.2) имеет большие значения прочности на изгиб и сжатие, по сравнению с составом САЦ и ПЦ в соотношении 1:2 (состав 3.1). При этом, у состава 3.1 наблюдается снижение прочности на изгиб на 7 и 14 сут. При этом состав 3.2 имеет большие значения прочности, чем составы 1 и 2 без добавок.

Закключение

Таким образом, введение функциональных добавок позволяет регулировать такие параметры как сроки схватывания, нормальную густоту и прочность вяжущего. В ходе работы были проведены исследования характеристик смеси сульфоалюминатного цемента и портландцемента без добавок, а также с добавлением гиперпластификатора, эфира целлюлозы, редиспергируемого полимерного порошка.

Установлено, что вяжущее состава 1/3 САЦ + 2/3 ПЦ имеет меньшую водопотребность. Начало схватывания у такого состава наступает позже, что дает больше времени для затворения и формования. При этом состав 2/3 САЦ + 1/3 ПЦ имеет более высокие показатели прочности, что важно для долговечности будущих конструкций.

Исследования влияния функциональных добавок показало, что лучшие показатели по прочности

имеют составы с добавкой 0,2 % РПП, 0,5 % ГП. Добавка ЭЦ увеличивает нормальную густоту цементного теста, а сроки схватывания замедляются. Прочностные характеристики снижаются по сравнению с бездобавочными составами. Поэтому наиболее оптимальные свойства имеет концентрация 0,15 %.

На основании исследования были выбраны их оптимальные концентрации и разработаны рабочие составы с комплексными добавками. Эти составы показали высокие значения прочности, оптимальные сроки схватывания и водопотребность, что делает их пригодными для строительной 3D-печати.

Список литературы

- 3D-печать в строительстве: как это работает, технологии и 3D-принтеры [Электронный ресурс] — URL: <https://top3dshop.ru/blog/3d-printing-of-buildings-technologies-and-3d-printers.html> (дата обращения: 15.05.2022).
- Потапова Е.Н. Конструирование изделий из минеральных вяжущих. М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016, с. 228.
- Безногова О.Ю., Азовцева О.В., Потапова Е.Н. Модификация состава вяжущего для 3D-печати// Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35, № 14 (249). С. 10-12.

УДК 666.3.022.4

Беляков А.В., Пашков О.Д., Дементьева А.Г., Алымова Я.А., Климова М.А.

СПОСОБЫ ГРАНУЛИРОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВЫХ МАСС (ОБЗОР)

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

Пашков Олег Дмитриевич – магистрант 1-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; tip.lipwork@gmail.com

Дементьева Александра Георгиевна – магистрант 1-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров;

Алымова Яна Анатольевна - студентка 4-го обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров;

Климова Мария Андреевна - студентка 3-го 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 работе рассмотрен современный подход к гранулированию керамических порошковых масс. Обсуждаются возможности получения плотных керамических гранул доступными способами с применением различного оборудования. Приводится сравнительная характеристика гранул, получаемых различными методами.

Ключевые слова: керамические порошки, гранулирование, плотные керамические гранулы.

GRANULATION METHODS OF CERAMIC POWDER MASSES (REVIEW)

Belyakov A.V.¹, Pashkov O.D.¹, Demytyeva A.G.¹, Alymova Y.A.¹, Klimova M.A.¹

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

The paper considers a modern approach to the granulation of ceramic powder masses. The possibilities of obtaining dense ceramic granules by available methods using various equipment are discussed. A comparative characteristic of granules obtained by various methods is given.

Keywords: ceramic powders, granulation, dense ceramic granules.

Введение

Операции гранулирования чаще всего применимы к массовым технологическим процессам, данные процессы нашли свое широкое распространение в керамической технологии. Распространение гранулированных материалов обусловлено рядом преимуществ перед порошковыми материалами, а именно: уплотнение порошка внутри гранулы, хорошая текучесть формовочной массы, ускорение выхода воздуха из заготовки при формовании и повышение ее равномерности, отсутствием налипания на поверхность бункеров хранения, отсутствие слеживания и дополнительного уплотнения гранул, отсутствие пыли при транспортировке, облегчение процесса дозирования. Правильный выбор гранул для конкретного материала обеспечивает получение качественного продукта с требуемыми свойствами (прочность, равномерность заготовки, пористость, гранулометрический состав гранул). Необходимо получение плотных гранул, в связи с этим совершенствуют методы компактирования, создают новые подходы, ведут работы по поиску наилучшего связующего. Перспективным направлением в данной области является выбор правильного водорастворимого связующего для применения гранул в шликерном литье. Развитие методов компактирования неразрывно связано с тенденциями развития технологии оборудования и потому требует междисциплинарного подхода к изучению

протекающих процессов. Те способы, что будут применимы для компактирования полимерных, металлических порошков могут не подходить для керамических порошковых масс. В случае использования непластичных нессыпучих материалов предпочтительным является метод прессования и окатывания с одновременным введением связующего компонента. Весьма эффективным является метод получения гранул в установках псевдооживленного слоя.

Цель данной работы - анализ имеющихся методов компактирования керамических порошковых материалов, систематизация данных для последующего практического применения и получения достаточно плотных керамических гранул, а также разработка технологических схем. Гранулирование – совокупность физических и физико-химических процессов, способных обеспечить получение плотных гранул с требуемым размером, округлой формой, заданной структурой, а также другими физическими свойствами. При гранулировании керамических порошковых масс необходимо учитывать, что оно связано с изменением их агрегатного состояния, формы, а также поведением гранул в процессе компактизации.

Гранулирование принято классифицировать по исходному агрегатному состоянию, из которого получены гранулы:

1) из жидкой фазы, диспергированием керамического шликера на капли с последующей

сушкой растворенного вещества при обезвоживании или охлаждении этой фазы;

2) из твердой фазы прессованием с последующим дроблением брикетов и просевом через сито для получения гранул требуемого размера;

3) из смеси жидкой и твердой фаз – агломерация порошков с последующим покрытием агломератов связующим и упрочнением гранул при удалении жидкой фазы;

4) из газообразной фазы - конденсацией (десублимацией) с образованием твердых гранул;

5) из смеси жидкой и газообразной фазы при протекании химических реакций;

6) из смеси жидкой, твердой и газообразной фазы при протекании химической реакции.

В технологии самыми часто реализуемыми являются методы прессование и окатывание, все большее применение находят методы гранулирования в псевдооживленном слое или сублимация, которая является более сложно реализуемой, но широко распространенным методом получения гранул.

Метод прессования - данный метод отличается высокой плотностью гранул, что делает его предпочтительным для получения гранул в крупнотоннажном производстве. Данный метод базируется на приготовлении порошковой массы с предварительно введенным связующим, которую в последствии подвергают прессованию. Типичными связующими в данных процессах являются: поливиниловый спирт (ПВС), карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), парафин, поливинил ацетат (ПВА). Прессование можно осуществлять в матрице с получением гранул в форме брикетов, плиток путем уплотнения формовочной массы, содержащей порошок, смешанный со связующим. Отформованные таким образом заготовки подвергают дроблению, для чего применяют, например, валковые или вальцовые прессы, зубчатые роторные грануляторы (рис. 1).

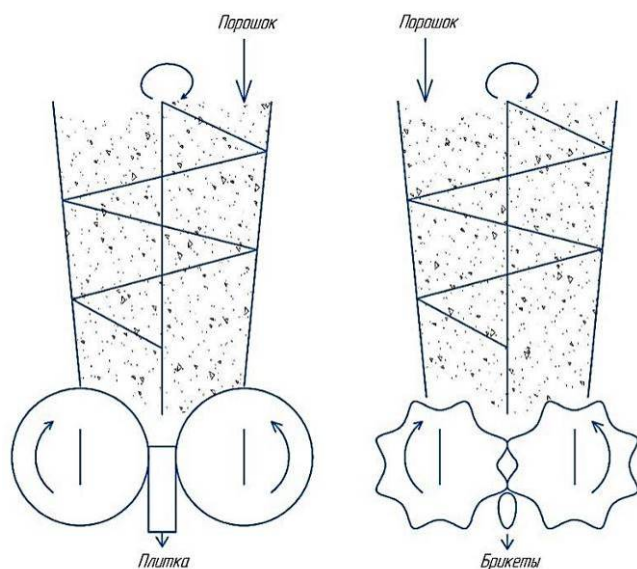


Рис. 1. Валковый и вальцовый прессы[1]

Метод окатывания - уплотнение частиц в данном методе происходит за счет удара частиц порошка о стенку гранулятора. В момент удара выделяется большая доля кинетической энергии, происходит перемещение зерен, на поверхности которых находится связка, и уплотнение материала. Процесс гранулирования методом окатывания включает в себя 4 стадии:

1) смешение исходных порошков и введение временной технологической связки (ВТС);

2) образование гранул из мелких частиц и дробление комков из-за неравномерности распределения связующего;

3) уплотнение гранул в результате их перемещения и окатывание за счет соприкосновения с рабочими органами агрегата и соседними гранулами;

4) упрочнение связей при переходе жидкой фазы ВТС в твердую и стабилизации размеров гранул.

В течение всех стадий неизбежно происходит процесс распределения частиц по гранулам, то есть протекает процесс гранулообразования. Кинетика гранулообразования зависит от технологии, вида ВТС, аппаратного оформления процесса гранулирования и свойств гранулируемого материала. Применение смесителей в качестве грануляторов периодического действия позволяет получать гомогенные смеси с гранулами шарообразной формы, что также положительно для равномерного распределения материала в объеме заготовки. За счет варьирования количества связующего в системе можно достигать различной конечной влажности, гранулометрического состава и управлять временем образования гранул (рис. 2).

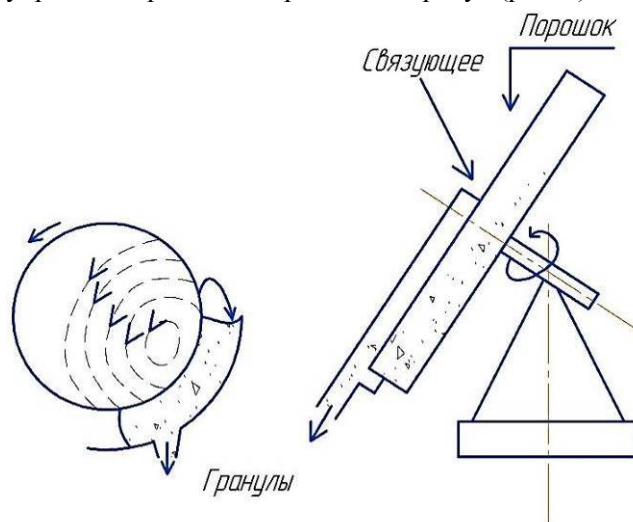


Рис. 2. Тарельчатый гранулятор [2]

Гранулирование в псевдооживленном слое - данный метод является результатом междисциплинарного подхода для решения поставленных задач. В данном методе объединены процессы традиционного смешивания, гранулирования и сушки в одном агрегате, что значительно сокращает количество технологических операций. Дополнительным преимуществом данного метода является возможность гранулирования в

специальной атмосфере, такой атмосферой могут выступать различные газы и их смеси, обладающие хорошей растворимостью в воде. Вместе с тем, возможно газ нагревать, что позволяет получать более сухие гранулы, там, где это важно для технологии процессов. Предварительно очищенный и нагретый воздух из блока воздухоподготовки поступает в газораспределительную решетку в нижнем отсеке башенной сушилки, порошок и влажные гранулы переходят в состояние псевдокипящего слоя. После протекания процессов смешения, нагрева и перехода в псевдооживление, происходит распыление шликера с ВТС через форсунку. Распыляемая связка при сушке склеивает частицы, образует прочные контакты и способствует уплотнению с образованием гранул. Одновременно этим гранулы непрерывно высушиваются горячим воздухом, что вызывает твердение связки и упрочнение (рис. 3) [4].

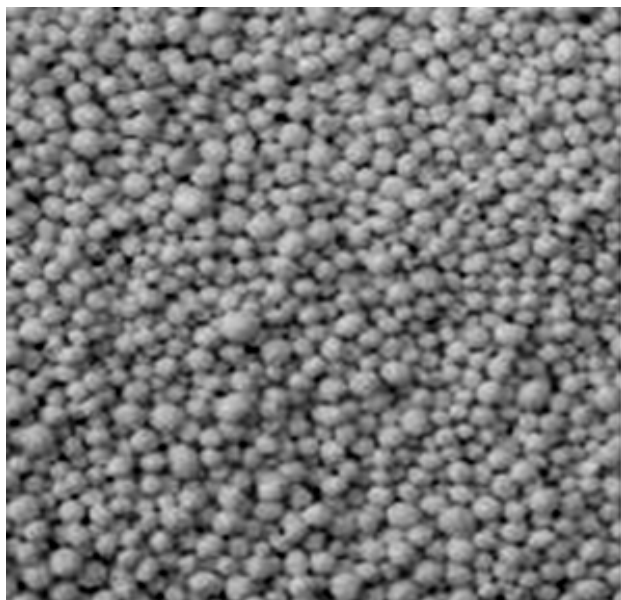


Рис. 3. Гранулы формы сфера, полученные в псевдооживленном слое

Гранулирование сублимацией - метод гранулирования керамических порошков в хладагент. Метод схож с распылением в псевдооживленном слое, но в данном случае распыление происходит в емкость с жидким азотом, за счет чего происходит мгновенное замерзание капель шликера (гранул). После замороженные гранулы (криогранулы) необходимо подвергнуть сублимационной сушке, что означает удаление воды без появления жидкости и связанных с ней явлений миграции [4].

Получаемые данным способом гранулы обладают сферической формой, хорошей текучестью и позволяют достичь высокой производительность при процессах прессования (рис. 4).

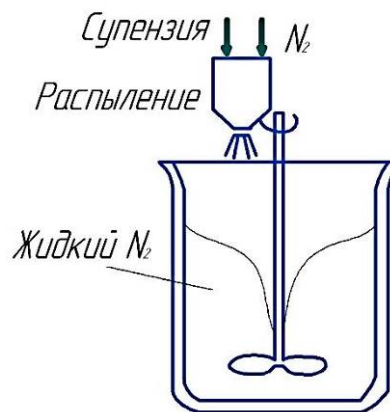


Рис. 4. Процесс грануляции с применением криосушки [3]

Вспомогательные средства для прессования (ВТС) также необходимы для достижения дополнительно прочности при работе с полученными гранулами. Сублимационная грануляция предотвращает процессы миграции ВТС на поверхность гранул, как это наблюдается в кипящем слое. Это обеспечивает однородность гранул и простоту работы с ними.

Заключение

Таким образом, благодаря аппаратному развитию стало возможным получать качественные, плотные гранулы с близкой к сферической форме. Метод псевдооживленного слоя также позволяет осуществлять насыщение гранул необходимым газом.

Список литературы

1. Шкарпеткин Е.А. Анализ методов получения гранул и средств для их реализации // Наука и современность . - 2010. - С. 378 - 383.
2. А.Ю. Столбоушкин, А.И. Иванов, В.Н. Зоря, Г.И. Стороженко, С.В. Дружинин Особенности грануляции техногенного и природного сырья для стеновой керамики // Результаты научных исследований. - 2012. - №5. - С. 85 -89.
3. П.В, Классен, И.Г. Гришаев Основы техники гранулирования. - 1-е изд.- Москва: Химия, 1982. - 272 с.
4. O. Lyckfeldt1, K. Rundgren2 and M. Sjöstedt3 Freeze Granulation for the Processing of Silicon Nitride Ceramics // Material Science and Engineering. - 2004. - С. 281-284.

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)

Беляков Алексей Васильевич – д.х.н., профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров
Пашков Олег Дмитриевич - студент 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail:tip.lipwork@gmail.com

Дементьева Александра Георгиевна - студентка 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, s.dementyeva@gmail.com

Алымова Яна Анатольевна - студентка 4 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, yana_alimova2000@mail.ru

Демаков Алексей Михайлович - студент 3 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, demakov01@mail.ru

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

В данной статье рассмотрены основные способы получения крупногабаритных изделий сложной формы с применением разновидностей шликерного литья, оцениваются преимущества, недостатки и технологические ограничения методов в технологии производства керамики.

Ключевые слова: коллоидные системы, электрофорез, литье под давлением, гелевое литье.

COMPARATIVE ANALYSIS OF METHODS FOR OBTAINING LARGE-SIZED PRODUCTS BY THE TECHNOLOGY OF SLIP CASTING

Belyakov A.V., Pashkov O.D., Dementyeva A. G., Demakov A.M.

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

This article discusses the main methods of obtaining large-sized products of complex shape using varieties of slip casting, assesses the advantages, disadvantages and technological limitations of methods in the technology of ceramics production.

Keywords: colloidal systems, electrophoresis, injection molding, gel casting.

Введение

Шликерное литье – один из первых методов формования, впервые примененный человечеством при изготовлении фарфоровых и фаянсовых изделий. В последние годы намечается тенденция к повышению спроса на толстостенные крупногабаритные керамические изделия. Керамическая продукция находит свое применение как в авиационном, космическом, так и оборонном секторе. В военно-оборонной области ставят все более высокие требования к крупногабаритным изделиям на основе керамики, примером служат радиопрозрачные обтекатели. Сейчас активно решают проблему получения толстостенных изделий с толщиной стенки свыше 80 мм, в секторе гражданского применения необходимо получение толстостенных тиглей и охранных стаканов с повышенными значениями толщины стенок.

Методами шликерного литья получают высокоэффективные керамические изделия сложной формы из специально разработанной суспензии, состав которой включает в себя широкий спектр материалов, включая оксиды, карбиды, нитриды и др. Подготовка керамических порошков требует сложных операций и является важной стадией, на которой необходим повышенный контроль за дисперсностью частиц, вязкостью суспензии, рН системы [1].

Самыми распространенными способами шликерного литья являются:

1. Классическое шликерное литье
2. Литье под давлением в полимерные формы

3. Электрофоретическое
4. Центробежное литье
5. Гелевое литье

Литье шликеров – один из старейших методов получения керамических материалов и наиболее распространенный промышленный метод получения зеленых керамических тел [2]. Данным методом формуют в промышленность такую керамику как: фарфоровая посуда, санитарно – бытовые изделия, детали машиностроения и биомедицинские компоненты. Шликерное литье является периодическим процессом, основные этапы представлены на рисунке 1. Производство изделий включает технологические операции: получение суспензии с необходимыми литьевыми свойствами, залив пористой проницаемой матрицы шликером, где за счет капиллярных сил происходит набор массы на стенке формы. По достижении необходимой толщины стенки изделия излишки шликера сливают в приемный бассейн. В случае получения крупногабаритных изделий также применяют нагрев матрицы и дополнительное добавление шликера. Отделение сырца от матрицы происходит легко и достигается за счет сушки и усадки сырца (рис.1. д).

Преимуществом данного метода является возможность получения крупногабаритных изделий сложной формы, в том числе тел вращения. В случае использования высококонцентрированных водных суспензий (ВКВС) становится возможным получение изделий с минимальной пористостью и усадкой в

процессах обжига, что также позволяет снизить количество брака.

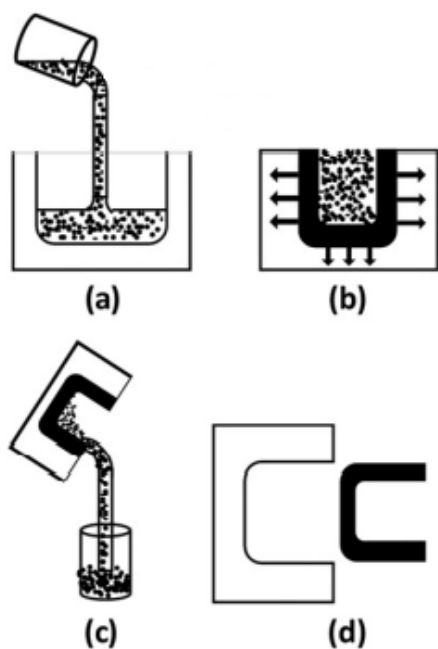


Рис.1. Схема шликерного литья[2]

Литье под давлением – данный процесс легко автоматизируется и применяется для многотоннажного производства сложных и толстых изделий за значительно уменьшенное время относительно обычного шликерного литья.

Ускорение набора массы и сокращения цикла литья достигают за счет создания дополнительного внешнего давления интенсифицирующего процессы переноса влаги в стенки матрицы. Принципиальная схема литья под давлением показана на рис. 2. Технология литья под давлением позволяет сократить время производства в несколько раз, что значительно повышает экономическую эффективность.

Обычные гипсовые формы не способны выдерживать повышенное давление, а также их нельзя сильно нагревать для сушки из-за разложения гипса и разрушения матрицы. По этим причинам для литья под давлением применяют высокопрочные полимерные формы, которые также нельзя нагревать для интенсификации процессов сушки. Дополнительным преимуществом использования полимерных форм является увеличение их оборачиваемости, если в случае гипсовых форм на одну матрицу приходится до 80 изделий, после чего её необходимо заменять, то запас хода полимерных форм достигает 50 000 оборотов. Полимерные формы не подвержены износу поверхности и обеспечивают правильное прилегание шликера к форме, а также уменьшенную шероховатость конечных изделий, в виду чего часто не нужна дополнительная мехобработка [2].

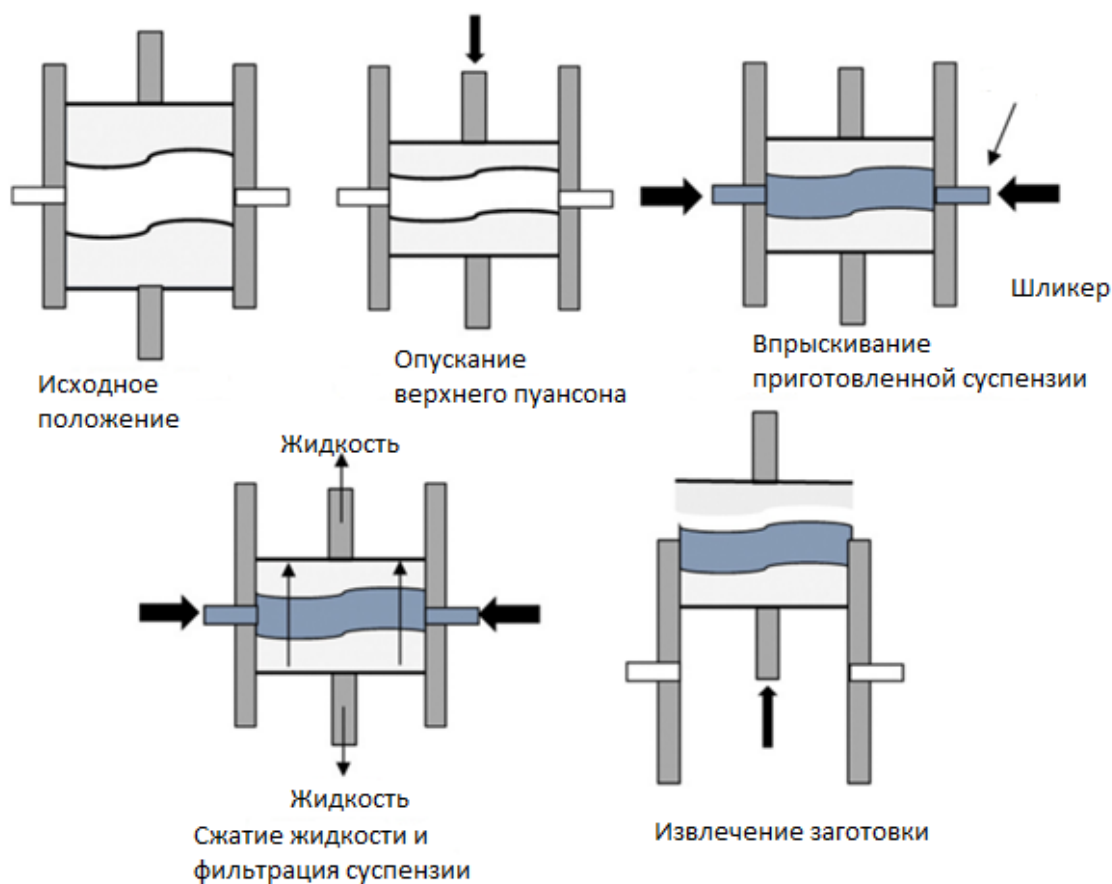


Рис. 2. Схема литья под давлением [2]

К преимуществам данного метода можно отнести: высокую производительность, экономическую эффективность, возможность автоматизации с минимальным вкладом человеческого труда. Недостатком данного метода является создание необходимого внешнего давления, что накладывает высокие требования за контролем техпроцесса для предупреждения аварий.

Электрофоретическое формование – применяемый в промышленности способ шликерного литья, принципиальный механизм которого основан на явлении электрофореза. В начале 19 века было обнаружено, что под действием внешнего электрического поля происходит перемещение

взвешенных твердых глинистых частиц в жидкости, находящихся в состоянии покоя. Первые работы в СССР в данной области принадлежат А.С. Беркману [3], затем в “ОНПП Технология” были выполнены исследования по получению толстостенных изделий радиопрозрачного назначения с применением данной технологии.

Механизм данного формования основан на управляемом направленном движении частиц ВКВС под действием внешнего электрического поля, движение частиц происходит за счет разности потенциалов на электродах. В процессе литья происходит осаждение частиц на формовочных электродах (рис. 3.) и набор массы [4].

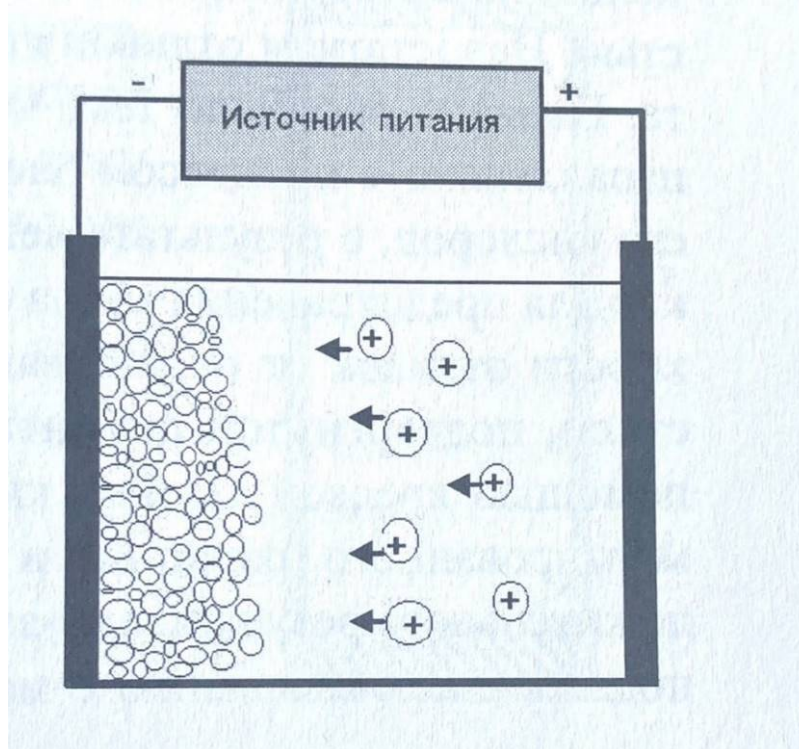


Рис 3. Принципиальная схема электрофоретического формования керамики [4].

Недостатками данного метода являются:

1. снижение концентрации шликера при отдалении от электродов и вытекающее из этого снижение скорости набора массы,
2. предельный размер формируемого изделия не превышает 70 мм,
3. незначительное расслоение по толщине заготовки, так как более мелкие частицы перемещаются быстрее, за счет чего внешняя часть заготовки будет более плотной, нежели внутренняя,
4. сложность аппаратного оформления,
5. требования к анодам, анод не должен прилипать к заготовке и не должен окрашивать сырец.

Центробежное литье – малораспространенный в промышленности способ получения керамических изделий, основанный на воздействии центробежных сил на частицы, находящиеся во взвешенном

состоянии. Первые работы по описанию данного метода относятся к 1941 году [5]. Конструктивно установки могут быть вертикальные и горизонтальные. В начале формования форму быстро наполняют жидкой фазой, и набор массы происходит интенсивно, за счет центробежных сил происходит распределение шликера слоем равной толщины. В процессе литья выделяют несколько стадий: начальная стадия, когда перемещение частиц еще не началось, перемещение частиц к стенкам формы, конечная стадия, на которой жидкость проникает через частицы уплотненной массы.

К недостаткам метода стоит отнести:

1. повышенная пористость;
2. неизбежность расслоения по толщине отливки из-за зернового состава, так как более крупные частицы быстрее перемещаются под воздействием центробежных сил;
3. существенное изменение пористости отливки по её толщине.

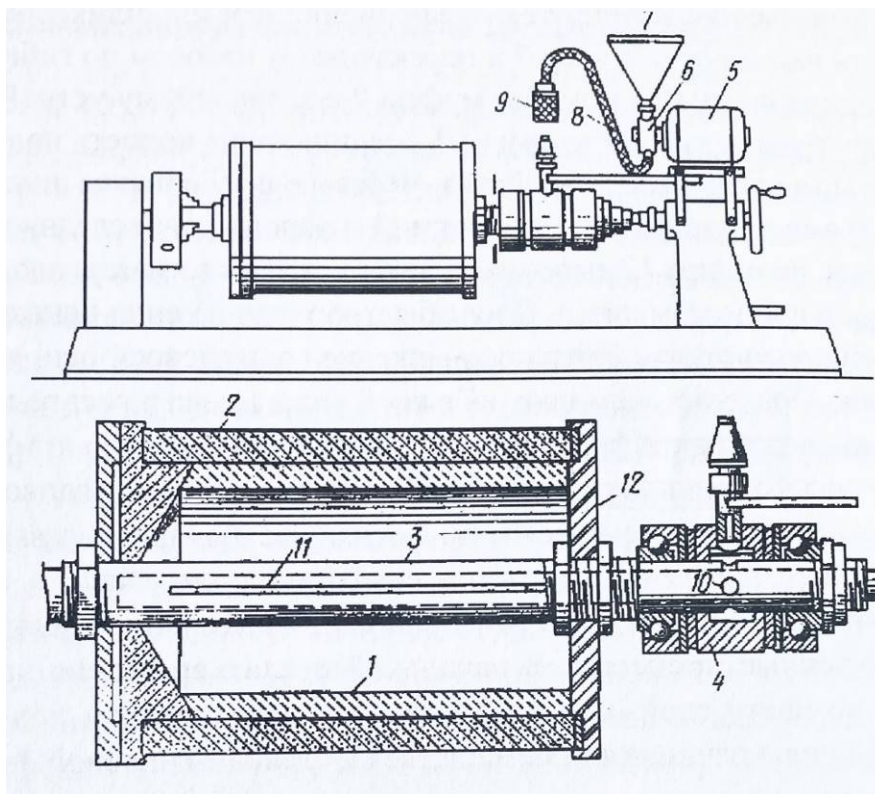


Рисунок 4.1. Схема устройства для центробежного формования [6]

Гелевое литье – один из процессов формования керамики, разработанный для устранения проблем длительной выдержки, длительного выгорания связующего, ограничения по размерам и геометрии и проблем разноплотности. Данный метод основан на объединении традиционного шликерного литья с химией полимерных материалов. Гелевое литье полностью основано на применении органических материалов. Необходимо приготовление суспензии тонкодисперсного керамического порошка с органическими мономерами с диспергаторами и связками, с последующим их смешиванием. Полученную суспензию заливают в непористую форму и выдерживают для протекания процессов полимеризации и образования заготовки. Извлеченную заготовку подвергают сушке, удалению связующего и обжигу.

В процессе литья предпочтительнее использование водных растворов, особенно из-за экологических соображений.

Данным методом можно формовать высокопористые керамические изделия, керамику сложной формы, тонкостенные трубки, роторы турбин, огнеупорные сопла.

К недостаткам метода стоит отнести необходимость использования тонкодисперсных субмикронных керамических порошков, сложность выбора мономера, высокая продолжительность сушки и необходимость обеспечения высокой влажности.

Список литературы

- 1) Пивинский Ю.Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. – СПб.: Стройиздат СПб, 2003. 544с.
- 2) Bengisu, M., 2013. Engineering Ceramics. Springer Science & Business Media. p. 123.
- 3) Беркман А.С. Интенсификация процесса отливки керамических изделий при помощи электрофореза // Труды керамического института. 1948. №20. С.6-12.
- 4) Соломин П.В. Царев В.Ф., Пивинский Ю.Е. Формование изделий из водных суспензий кварцевого стекла электрофоретическим методом // Огнеупоры. 1973. №10. С.56-59.
- 5) Austin C.R., Duncombe G.H. Centrifugal slip casting // Bull/ Amer. Ceram. Soc. 1941. V.20. N4. P.113-116/
- 6) Добровольский А.Г. Шликерное литье. – М.: Металлургия. 1974. Стр.15

УДК 666.11.016.2

Брусенцева А.Л., Зинина Э.М., Савинков В.И., Клименко Н.Н., Сигаев В.Н., Бузов А.А., Чуев В.П.

НОВЫЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ПЛОМБИРОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СТРОНЦИЕВОАЛЮМОБОРОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ

Брусенцева Анастасия Леонидовна – магистрант 1 года обучения кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Зинина Энжегель Мансуровна – аспирант 2 года обучения кафедры химической технологии стекла и ситаллов; email: enzinina@mail.ru;

Савинков Виталий Иванович – к.т.н., главный специалист международного центра лазерных технологий;

Клименко Наталия Николаевна – к.т.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;

Бузов Андрей Анатольевич – к.т.н., технический директор;

Чуев Владимир Петрович – д.т.н., профессор, генеральный директор.

Опытно-экспериментальный завод «ВладМиВа», Россия, 308023, Белгород, ул. Студенческая, д. 19.

Синтезированы стекла стронциевоалюмоборосиликатной системы, предназначенные для использования в качестве наполнителя композиционных стоматологических материалов. Изучено влияние оксидов бора, титана и циркония на водостойкость исследуемых стекол. Содержание оксида бора варьировали в пределах (в мол.%) от 5,8 до 7,8%, оксида титана от 2 до 4%, оксида циркония от 0 до 1%. Обнаружено, что наилучшей водостойкостью обладает состав, содержащий 7,8% B_2O_3 , 2% TiO_2 , 1% ZrO_2 . Полученные стекла удовлетворяют требованиям по водостойкости, предъявляемым к наполнителям для стоматологических материалов, и являются потенциально перспективными для применений в качестве наполнителя стоматологических материалов.

Ключевые слова: стронциевоалюмоборосиликатное стекло, стеклонаполнитель, композиционный стоматологический материал, оксид бора, водостойкость.

NEW GLASSY FILLERS OF FILLING MATERIALS BASED ON STRONTIUM ALUMINOBOROSILICATE SYSTEM

Brusentseva A.L.¹, Zinina E.M.¹, Savinkov V.I.¹, Klimenko N.N.¹, Buzov A.A.², Sigaev V.N.¹, Chuev V.P.²

¹Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

²VladMiVa Experimental Plant, Belgorod, Russian Federation

The glasses of the strontium aluminoborosilicate system intended for use as a filler of composite dental materials have been synthesized. The influence of boron, titanium and zirconium oxides on the water resistance of the studied glasses was studied, the content of boron oxide varied from 5.8 to 7.8 mol.%, titanium oxide from 2 to 4 mol.%, zirconium oxide from 0 to 1 mol.%. It was found that the composition containing 7.8 mol.% has the best water resistance B_2O_3 , 2 mol.% TiO_2 , 1 mol.% ZrO_2 . The obtained glasses meet the requirements for water resistance imposed on fillers for dental materials, and are potentially promising for applications as a filler for dental materials.

Keywords: strontium aluminoborosilicate glass, glass filler, composite dental material, boron oxide, water resistance.

Непрерывный рост потребности людей к улучшенному виду стоматологического пломбировочного материала с сохранением его высоких прочностных характеристик приводит ученых к перманентному совершенствованию ортодонтического материала. Несмотря на значительные достижения стоматологического материаловедения в последние годы, ни один из созданных материалов нельзя признать совершенным [1]. В связи с этим, в настоящее время ведется большое количество исследований по модернизации уже имеющихся и разработке новых стоматологических материалов с улучшенными свойствами. Современные стоматологические материалы, такие как композитные, стеклянные иономерные цементы и компомеры, созданы на основе различных матриц с добавками наполнителей и модификаторов. Стекло, как наполнитель, является

ключевым компонентом пломбировочных материалов, так как композитные пломбы могут содержать до 80% стеклянного порошка высокой чистоты. Стеклонаполнитель улучшает эстетический вид и долговечность, определяет механические, химические и оптические характеристики пломбы. Стеклонаполненные пломбировочные материалы характеризуются низкой теплопроводностью, высокой прочностью, химической стойкостью, износостойкостью и твердостью, аналогичными естественным зубам. Важной характеристикой стекол, применяемых в качестве наполнителей в стоматологических изделиях, является водостойкость - способность материала сохранять свои свойства при длительном воздействии воды. При низкой водостойкости материал деградирует, теряет свою форму и свойства вплоть до полного разрушения. [2].

Наполнитель для стоматологических материалов должен соответствовать I гидrolитическому классу.

Часто в качестве стеклонaполнителей используют бариевое алюмоборосиликатное стекло. Недостатками этих стекол являются высокая температура варки (1600-1620 °C) и сравнительно невысокая химическая стойкость. Кроме того, оксид бария, содержание которого в составе стекла может достигать 30 %, является токсичным компонентом и негативно влияет на химическую устойчивость стекла [3]. Поэтому для разработки стеклонaполнителя нами была выбрана стронциевоалюмоборосиликатная система. Известно, что алюмосиликатные стекла отличаются высокими механическими и химическими свойствами, но требуют высоких температур варок. Использование двух стеклообразователей (SiO_2 и B_2O_3) позволяет улучшить технологические свойства стекла, снизить температуру варки, избежать кристаллизации стекла, повысить его прозрачность и химическую стойкость. Использование оксида стронция взамен оксида бария обеспечивает рентгеноконтрастность стекла, при этом он обладает меньшей растворимостью и менее токсичен по сравнению с традиционно используемым оксидом бария. Оксид титана и оксид циркония совместно с оксидом стронция повышают химическую стойкость и рентгеноконтрастность стекла.

Таким образом, целью данной работы является синтез и исследование стронциевоалюмоборосиликатных стекол с добавками оксидов циркония и титана, изучение их водостойкости и оценка возможности их использования в качестве наполнителя для стоматологических материалов.

Объектами исследования являются стронциевоалюмоборосиликатные стекла (SAB) с добавлением оксидов циркония и титана для применения в качестве инертных наполнителей в стоматологических пломбирочных материалах. Химический состав исследуемых стекол представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав исследуемых стронциевоалюмоборосиликатных стекол

Компоненты	SAB1Э	SAB2Э	SAB3Э, SAB3Г
	мол. %	мол. %	мол. %
SiO_2	52,09	52,09	51,59
Al_2O_3	23,02	23,02	22,52
TiO_2	4	3	2
ZrO_2	–	–	1
B_2O_3	5,80	6,80	7,80
SrO	15,09	15,09	15,09

С целью улучшения технологических свойств и снижения температуры варки с 1600 до 1500 °C в составе стронциевоалюмосиликатного стекла повышали содержания оксида бора. Синтез стекол проводили в электрической (маркировка образцов SAB№Э) и газовой (маркировка SAB3Г) печах в корундовых тиглях объемом 300 мл и 1 л соответственно при температуре варки 1500 °C с

выдержкой в течение 60 мин. Загрузку тиглей во всех случаях производили при температуре 850 °C, время подъема температуры составляло 3 ч. Стекломассу отливали в металлическую форму сразу после этапа выдержки. Отжиг образцов проводили при 550 °C в течение 4 ч с последующим инерционным охлаждением в печи.

Качественный рентгенофазовый анализ порошков стекол был выполнен с использованием дифрактометра ДРОН-3М (излучение $\text{CuK}\alpha$). Данные о температуре стеклования (T_g) исследуемых стекол получали методом дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Измерения показателя преломления образцов проводили на многоволновом рефрактометре Аббе DR-M4/1550 при длине волны 589 нм. Плотность образцов определяли по методике гидростатического взвешивания с помощью плотномера YDK 01 для весов Sartorius GC 803S-OCЕ. Гидролитическую стойкость испытуемых образцов определяли по количеству свежеприготовленного 0,01 н р-ра HCl, израсходованного на титрование растворов, полученных в результате часового кипячения 2 г округлых зерен порошка стекла с размером частиц 0,5 – 0,8 мм в конической колбе с обратным холодильником в 50 мл дистиллированной воды (метод Института стекла). По полученным результатам определяли принадлежность стекла к гидролитическому классу. К I гидролитическому классу относятся стекла, если на титрование ушло не более 0,32 мл кислоты. Ко II классу, если 0,32-0,65 мл, к III классу 0,65-2,8 мл, 2,8-6,5 мл к 4-му классу, и выше 6,5 мл стекла имеют 5 гидролитический класс.

Результаты РФА свидетельствуют о том, что все синтезированные стекла рентгеноаморфны. На рентгенограммах всех образцов на углах рассеяния 2θ в области ~ 20-35° наблюдается диффузное гало, дифракционные пики, характерные для кристаллических фаз не обнаружены (рис.1).

В таблице 2 представлены свойства исследуемых стекол. Плотность синтезированных стекол находится в диапазоне 2760 – 2780 кг/м³, показатель преломления примерно равен 1,57, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к стеклонaполнителям для стоматологических материалов. Постепенное увеличение содержания оксида бора с 5,8 до 7,8 мол.% приводит к снижению температуры стеклования на 10 °C, уменьшению показателя преломления с 1,570 до 1,566 и плотности с 2780 до 2760 кг/м³.

Установлено, что на титрование исследуемых образцов было израсходовано от 0,15 до 0,30 мл 0,01н раствора HCl (рис.2), что соответствует первому гидролитическому классу (неизменяемые водой стекла). Добавление оксидов циркония (1 мол. %) и титана (2 мол. %) оказало положительное влияние на химическую устойчивость синтезированных стекол.

Таблица 2. Свойства синтезированных стекол стронциевоалюмосиликатной системы

Свойства	SAB1Э	SAB2Э	SAB3Э	SAB3Г
n_d	1,570	1,568	1,566	1,567
Плотность, ρ кг/м ³	2780	2770	2760	2762
T_g , °C	760	755	750	751
Кол-во 0,01 н р-ра HCl, израсходованного на титрование, мл	0,30	0,25	0,15	0,15

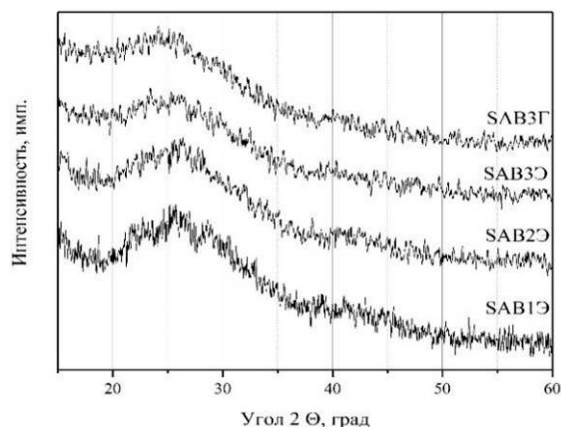


Рис. 1. Рентгенограммы образцов стронциевоалюмоборосиликатных стекол, синтезированных в электрической и газовой печах

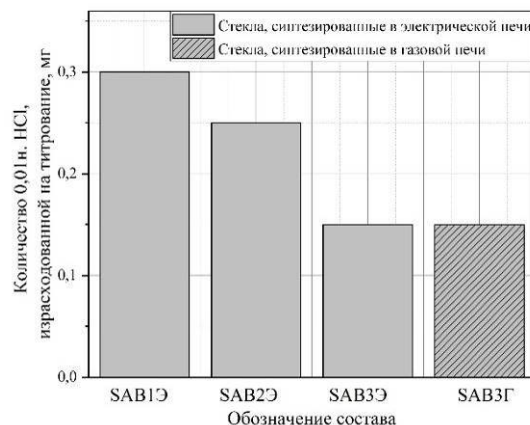


Рис. 2. Водостойкость стронциевоалюмоборосиликатных стекол, определенная по количеству соляной кислоты, израсходованной на титрование

Стоит отметить, что для стекол одного состава, синтезированных в электрической (SAB3Э) и в газовой (SAB3Г), получены идентичные результаты по количеству израсходованного на титрование раствора соляной кислоты, а разница в значениях плотности и показателя преломления находится в пределах погрешности. Такой результат свидетельствует о воспроизводимости состава стекла, независимо от типа печи.

Заключение

Синтезированы и исследованы стекла стронциевоалюмоборосиликатной системы с добавлением оксидов циркония и титана, обладающие удовлетворительными технологическими ($T_{\text{варки}} = 1500$ °C; $T_g = 750$ °C), физическими ($n_d=1,566$; $\rho=2760$ кг/м³) свойствами и высокой водостойкостью (1-й гидролитический класс). Таким образом, получены стекла, обладающие комплексом свойств, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к наполнителям для пломбирочных материалов, что позволяет рекомендовать их в качестве новых перспективных наполнителей для стоматологических применений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках Постановления 218 Правительства Российской Федерации (договор 04/21 от 15.04.21).

Список литературы

1. Николаев А. И. и др. Эстетические, биомеханические и технологические аспекты восстановления коронковой части эндодонтически леченых зубов //Эндодонтия today. – 2018. – Т. 16. – №. 1. – С. 72–76.
2. Гаврилов А. Е., Гонтарь Е. А. Применение армированных зубных пломб в реставрационной стоматологии (обзор литературы) //Современная стоматология: от традиций к инновациям. – 2018. – С. 98–100.
3. Пат. 2028981 Российская Федерация, МПК С 03 С 3/095, 3/09. Стекло преимущественно для наполнителей композиционных стоматологических материалов/ Сырицкий А.П.; заявитель и патентообладатель Сырицкий Алексей Петрович. – № 5064558/33; заявл. 13.07.1992; опубл. 20.02.1995, 6 с.
4. Amerongen, A. N. Saliva the defender of the oral cavity / A. N. Amerongen, E. Veerman // Oral Diseases. — 2002. — Vol. 8, № 1. — P. 12–22.

УДК 666.3-127.7:62-405.8

Войтович И.И., Гаврилова Н.Н., Вартамян М.А.

АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК ТРУБЧАТЫХ КОРУНДОВЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СПОСОБОМ

Войтович Илья Игоревич, студент 1 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Гаврилова Наталья Николаевна, д.х.н., доцент, профессор кафедры коллоидной химии;

Вартамян Мария Александровна, к.т.н., доцент, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров.

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

Работа посвящена изучению особенностей конструктивных и поровых характеристик, анализу фазового состава и термических параметров трубчатых корундовых мембран с целью определения применимости их для синтеза мембранных катализаторов на основе карбида молибдена золь-гель методом.

Ключевые слова: трубчатые мембраны, мембранные катализаторы.

ANALYSIS OF THE CHARACTERISTICS OF TUBULAR CORUNDUM MEMBRANES FOR THE CREATION OF MEMBRANE CATALYSTS BY SOL-GEL METHOD

Voytovich I.I., Gavrilova N.N., Vartanyan M.A.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The present paper discusses structural and pore characteristics, as well as phase composition and thermal parameters of tubular corundum membranes in order to determine their applicability for the synthesis of membrane catalysts based on molybdenum carbide by sol-gel method.

Keywords: tubular membranes, membrane catalysts

Введение

Мембранный катализ является перспективным направлением и представляет значительный интерес для проведения высокотемпературных реакций, в частности превращений легких углеводов. В большинстве случаев мембранные катализаторы представляют собой композиционные изделия, которые несут в себе преимущества гетерогенных катализаторов, а также влияют на массообменные процессы за счёт своей поровой структуры. Конструктивно такие катализаторы состоят из мембраны - подложки и слоя катализатора.

Каталитический слой наносят на поверхность мембраны несколькими способами, наиболее распространёнными из которых являются методы молекулярного наслаивания, пропитки, химического паро-фазного осаждения, а также золь-гель метод. Наиболее перспективным представляется золь-гель метод, который сочетает в себе высокую воспроизводимость и технологичность, а также возможность масштабирования процесса.

Микрофильтрационные мембраны, применяемые в качестве подложек, изготавливают из полимеров, металлов, углерода либо керамики. Металлические, углеродные и полимерные мембраны невозможно применять в условиях некоторых реакций, к которым относится и углекислотная конверсия метана (УКМ), поскольку высокая температура и реакционная среда будут негативно сказываться на материале подложки. Поэтому единственным возможным вариантом подложки для высокотемпературных реакций являются микрофильтрационные мембраны из керамики, в частности – оксида алюминия.

Для успешного синтеза и дальнейшего применения мембранных катализаторов подложка,

помимо химического состава, должна обладать еще рядом физико-химических свойств: прочностью, отсутствием ряда примесей, а также развитой макропористой структурой с транспортными порами.

Экспериментальная часть

В работе изучали промышленно изготавливаемые трубчатые мембраны из корунда. Данные мембраны представляют собой керамическую трубку с нанесённым по внешней поверхности микрофильтрационным слоем. Цель работы состояла в том, чтобы определить конструктивные параметры мембраны, уточнить фазовый состав и поровые характеристики внутреннего и микрофильтрационного слоев, а также оценить соответствие полученных данных параметрам золь-гель процесса нанесения катализатора.

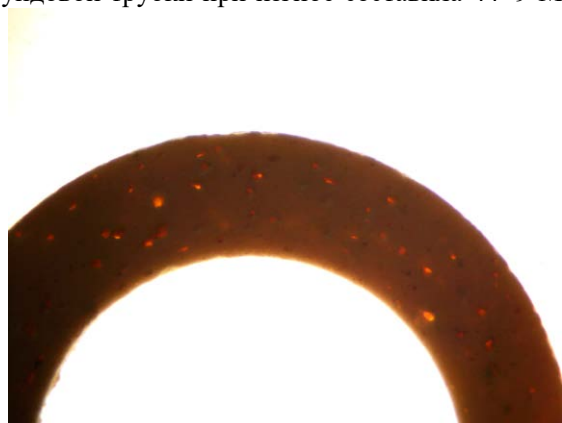
Для более подробного описания структуры, состава и свойств материала выполнен ряд исследований, в том числе петрографическое описание и рентгенофазовый анализ [1], определение термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР; ГОСТ Р 57743-2017 (ИСО 17139:2014)), прочности при изгибе (ГОСТ 473.8-81), удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота, а также открытой пористости (ГОСТ 473.4-81, жидкость насыщения – керосин).

Обсуждение результатов

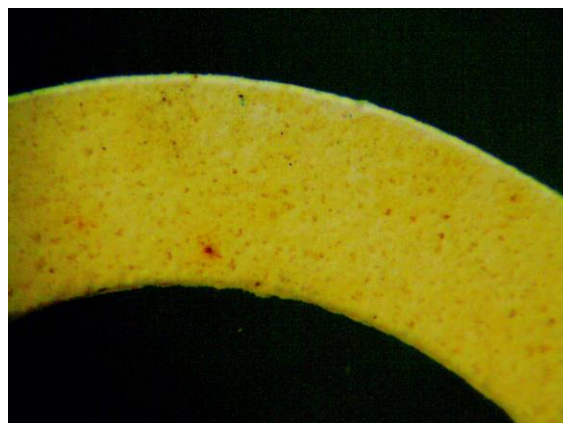
По данным структурных исследований, внутренний слой, выступающий в качестве носителя и определяющий прочность всего изделия, выполнен из корунда с добавлением керамической связки, относящейся к классу бентонитовых глин. Размер зёрен корунда составляет около 20 мкм. Поры в материале распределены неравномерно (рис.1(а)),

материал имеет значительную открытую пористость, которая составила в среднем 44 %. Прочность корундовой трубки при изгибе составила 44 ± 9 МПа,

что хорошо согласуется с данными о величине пористости материала.



а



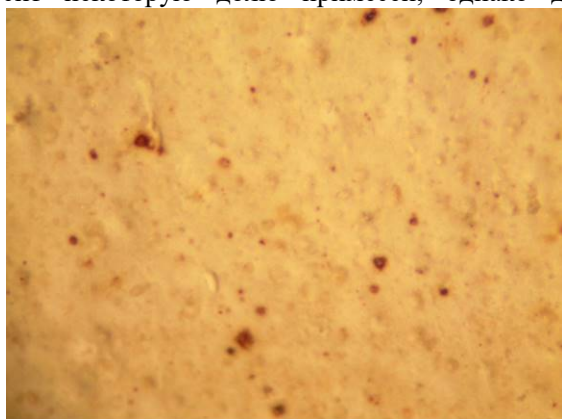
б

Рис. 1 – Поперечный срез мембраны на просвет (а) и в отраженном свете (б). Увеличение $\times 200$

Внешний слой выполнен методом шликерного литья из корунда с размером зерна не более 1 мкм с добавлением глинистого компонента для стабилизации суспензии. Это подтверждается и наличием характерных пятен на поверхности (рис. 2) селективного слоя и схожими пятнами на шлифе (рис. 3).

Такой способ нанесения активного слоя хоть и вносит некоторую долю примесей, однако дает

возможность добиваться равномерного распределения по поверхности подложки, что наглядно представлено на рис.1(б). Содержание примесей нельзя считать значительным, поскольку сложно выделить их в отдельную фазу, о чём дополнительно свидетельствует диаграмма РФА, где единственной фиксируемой фазой является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3).



а



б

Рис. 2 – Поверхность селективного слоя до (а) и после обработки (б). Увеличение $\times 200$

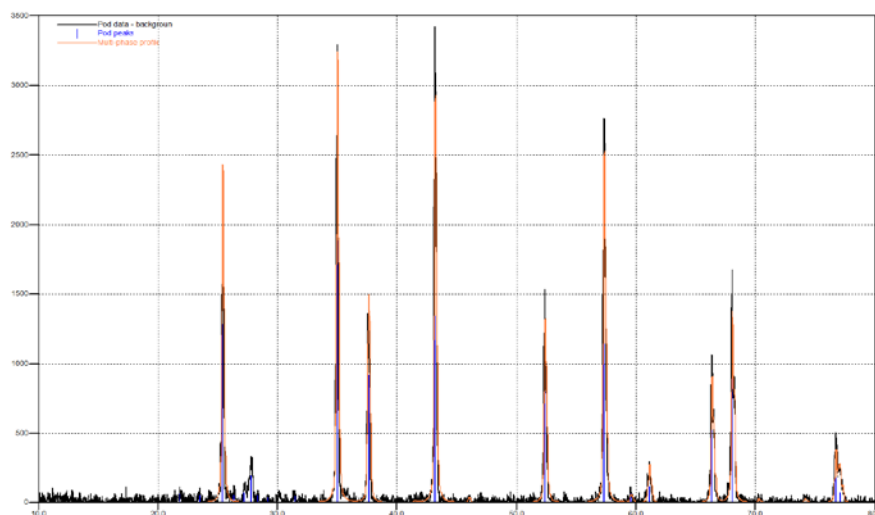


Рис. 3 – Фазовый состав трубчатой мембраны

Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота, представленный образец является макропористым и его удельная поверхность, определенная методом БЭТ, составляет 0,22 м²/г. Изотерма адсорбции (рис. 4) относится ко II типу по классификации Брунауэра, что свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции. В образце отсутствуют микро- и мезо- поры.

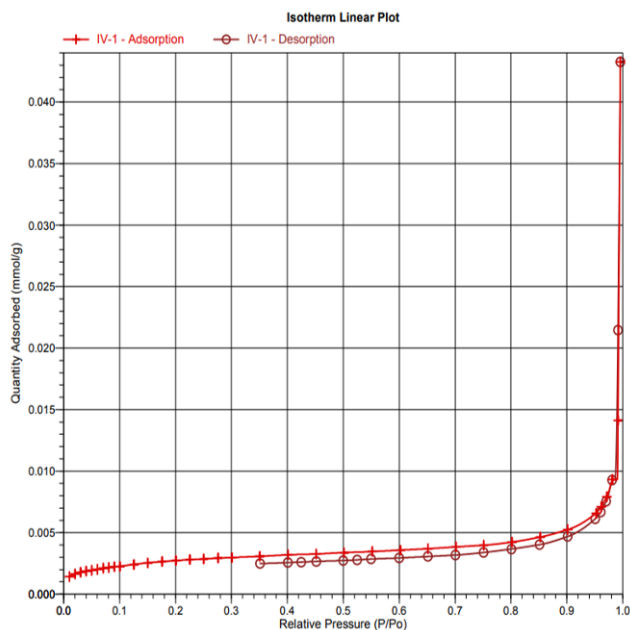


Рис. 4 – изотерма адсорбции азота на образце

Технологический процесс изготовления трубчатых мембранных катализаторов включает стадию нанесения и обжига каталитического слоя. Это крайне ответственный этап, поскольку именно здесь определяются эксплуатационные характеристики мембранного элемента. На сплошность каталитического покрытия основное

влияние оказывают термомеханические напряжения в нанесенном слое катализатора и подложке, оценить их величину можно по разнице термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР).

Термический коэффициент линейного расширения корундовой мембраны определяли в диапазоне температур от 20°C до 1000°C, он составил $\alpha_{(20-1000\text{ }^{\circ}\text{C})}=7,5 \cdot 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. ТКЛР для карбида молибдена для аналогичного диапазона температур $\alpha_{(20-1000\text{ }^{\circ}\text{C})}=6,4 \cdot 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [2]. Разность между этими показателями составляет 1,1 (менее 20 %), что является допустимым и свидетельствует о том, что материалы совместимы; кроме того, ТКЛР подложки больше ТКЛР катализатора. Оба эти фактора дают возможность ожидать, что термические напряжения при нагревании и охлаждении в процессе синтеза и эксплуатации не будут приводить к образованию трещин в каталитическом слое.

Заключение

Проанализировав полученные результаты, можно сделать вывод, что данная трубчатая мембрана подходит для синтеза мембранных катализаторов. Структура и состав микрофильтрационного слоя соответствует условиям нанесения и синтеза каталитического покрытия. Прочностные характеристики мембран достаточны для их использования в реакторе для УКМ. Термические параметры каталитического слоя и основного тела мембраны совпадают в необходимых пределах.

Список литературы

1. Лемешев Д.О., Макаров Н.А. Методы исследования тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. 120 с.
2. Баранчиков В.И. Прогрессивные режущие инструменты и режимы резания металлов: справочник. М.: Машиностроение, 1990. 400 с.

УДК 666.655

Войтович И.И., Конкин Н.Р., Попова Н.А., Вартанян М.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СОСТАВАХ СИСТЕМ $RO-Al_2O_3-Y_2O_3$ ($R = Ca, Mg$), ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕР-СОЛЕВЫМ СПОСОБОМ

Войтович Илья Игоревич, студент 1 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева

Конкин Никита Романович, студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Попова Нелля Александровна, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Вартанян Мария Александровна, к.т.н., доцент, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров e-mail: mariavartanyan@mail.ru.

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

Исследованы процессы фазообразования при до- и заэвтектических температурах для инвариантных точек систем $CaO-Al_2O_3-Y_2O_3$ и $MgO-Al_2O_3-Y_2O_3$. Доказано образование эвтектических структур и уточнена температура плавления эвтектических смесей, подготовленных из ультрадисперсных порошков, изготовленных полимер-солевым способом.

Ключевые слова: спекающие эвтектические добавки, полимер-солевой синтез.

A STUDY OF PHASE TRANSITIONS IN EUTECTIC COMPOSITIONS IN $RO-Al_2O_3-Y_2O_3$ ($R = Ca, Mg$) SYSTEMS OBTAINED BY POLYMER-SALT TECHNIQUE

Voytovich I.I., Konkin N.R., Popova N.A., Vartanyan M.A.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The paper discusses phase formation below and above eutectic temperatures for non-variant points in $CaO-Al_2O_3-Y_2O_3$ and $MgO-Al_2O_3-Y_2O_3$ systems. Eutectic structures are obtained and melting points are adjusted for nano-sized powder batches made by polymer-salt-technique

Key words: sintering eutectic aids, polymer-salt synthesis.

Введение

На сегодняшний день одной из самых актуальных проблем остаётся синтез ультрадисперсных оксидных порошков сложного состава. Такие материалы необходимы как для создания самостоятельной керамики, так и для введения в другие материалы в качестве спекающей добавки. Существует высокая потребность в создании такого рода добавок для спекания бескислородной керамики, поскольку эти материалы имеют высокий практический потенциал и множество сфер применения, однако получение конкретных изделий связано с высокой стоимостью в следствии больших энергетических затрат, а также дорогостоящего оборудования, такого как печи с инертной атмосферой или возможностью приложения внешнего давления. Такую задачу могут решить спекающие добавки эвтектического состава, которые могут существенно снизить температуру спекания и за счёт стягивающего действия сделать спекание возможным без приложения внешнего давления [1].

Оксидные эвтектики представляют собой смеси простых и/или сложных оксидов в строго определенном соотношении. Их действие в качестве спекающих добавок основано на том, что при нагревании выше температуры эвтектики образуется расплав, который при охлаждении полностью

кристаллизуется. Благодаря образованию расплава при обжиге происходит стягивание зёрен спекаемого материала и равномерное распределение добавки по объёму, а кристаллизация обеспечивает его упрочнение [1].

Самыми распространёнными методами синтеза оксидных эвтектических добавок являются твердофазовый синтез (напрямую из оксидов либо из солей-предшественников), гетерофазное (со-)осаждение и золь-гель метод [2]. Каждый из упомянутых способов имеет свои преимущества, но и недостатки – прежде всего, отсутствие универсальности при получении ультрадисперсных и однородных порошковых смесей узкого фракционного состава. Для решения этой проблемы на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров в последние годы ведётся активная разработка метода синтеза, основанного на полимер-солевых системах [3].

Экспериментальная часть

В качестве модельных в работе были выбраны две тройные системы оксидов – $CaO-Al_2O_3-Y_2O_3$ (СAY) и $MgO-Al_2O_3-Y_2O_3$ (МАУ). Эти системы сходны по своей химической природе, что дает возможность сопоставлять полученные данные. В каждой из систем существуют точки эвтектики с близкими температурами (табл. 1).

Таблица 1. Температуры плавления и составы эвтектик

Система	Температура эвтектики, °С	Молярная доля, %				Источник
		CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	
САУ	1725	50	-	33	17	[4]
МАУ	1775	-	21	58	21	[5]

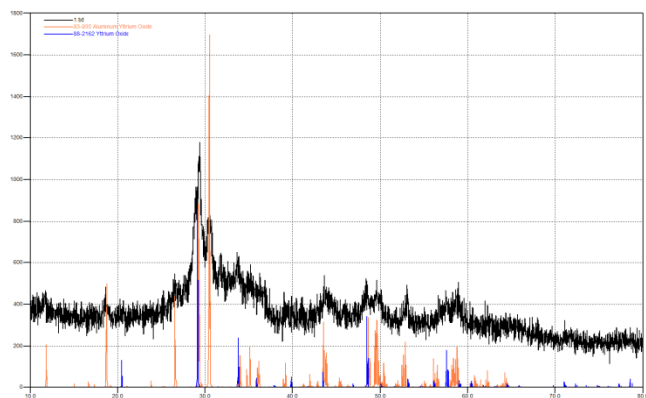
Цель работы заключалась в том, чтобы оценить влияние метода синтеза на физико-химические процессы при до- и заэвтектических температурах, а также применимость рассматриваемых эвтектик в качестве спекающих добавок в карбиде кремния. Для этого эвтектики синтезировали, как описано в работе [3], определяли фазовый состав (методами рентгенофазового анализа, РФА, и оптической микроскопии), структуру (методом сканирующей электронной микроскопии, СЭМ) и дисперсность полученных порошков (по величине удельной поверхности на приборе ПСХ), а также рассмотрели процесс их плавления на брикетах в виде дисков диаметром 22 и толщиной 3 мм, отформованных методом полусухого прессования при давлении 100 МПа, нагревание проводили в вакууме до температуры 1800 °С.

Обсуждение результатов

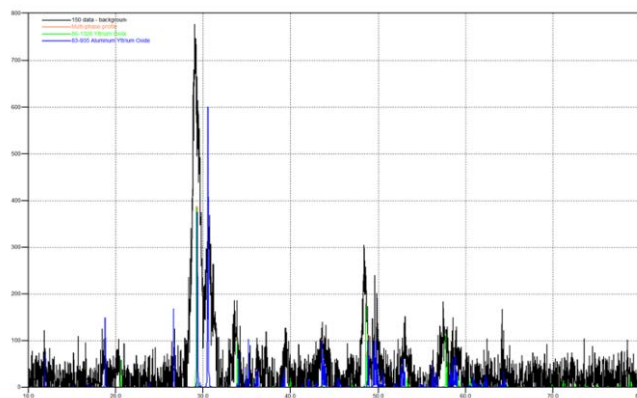
По результатам исследований синтезированных порошков химический состав эвтектики не оказывает

заметного влияния на их характеристики. В обоих случаях после термообработки были получены ультрадисперсные порошки, в которых прослеживались фазы эвтектик, что подтверждается данными РФА (рис. 1) и петрографических исследований. В композиции МАУ идентифицирована фаза иттрий-алюминиевого граната, в составе САУ выявляется фаза Al₂O₃·Y₂O₃ (перовскитового типа).

По своему строению порошки также мало отличались между собой, слагаясь кристаллами средним размером 2 – 4 мкм и формируя непрочные агрегаты с признаками наследования структуры полимерных ксерогелей (рис. 2). Единственное различие между порошками состояло в степени их агрегированности – в присутствии оксида магния она заметно возрастала, о чем свидетельствует почти двукратное уменьшение величины удельной поверхности (1,46 и 0,73 м²/г для порошков САУ и МАУ соответственно).

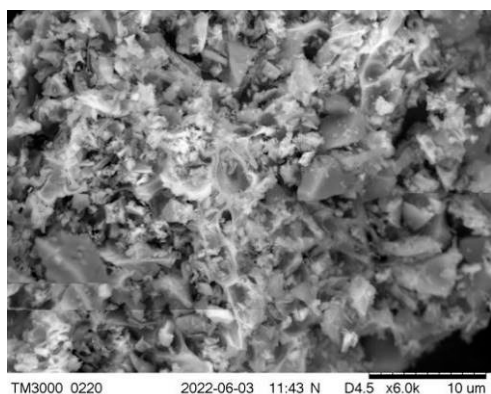


а

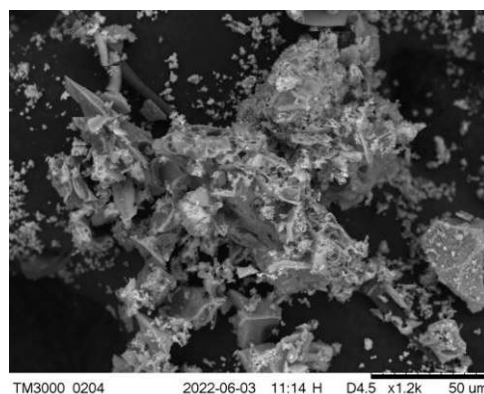


б

Рис. 1 – Фазовый состав продуктов синтеза систем МАУ (а) и САУ (б)



а



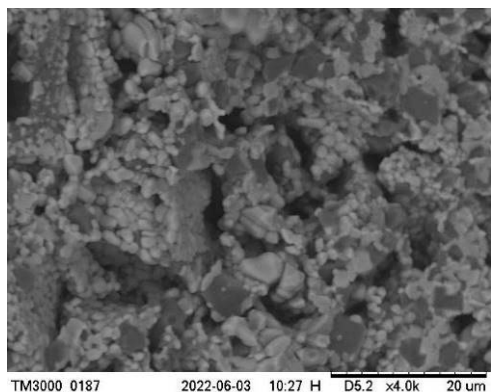
б

Рис. 2 – Микроструктура синтезированных порошков систем МАУ (а) и САУ (б)

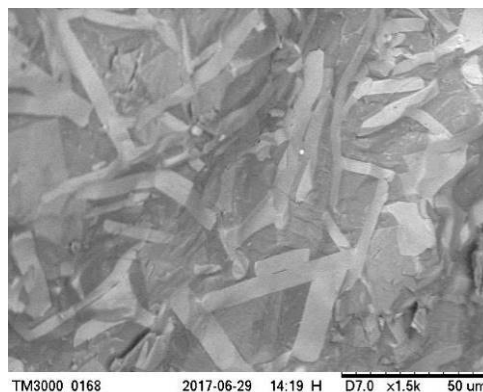
Анализ плавящихся образцов, тем не менее, указывает на их существенные различия. В образце системы МАУ полное плавление не наблюдали вплоть до температуры 1780 °С, т.е. выше температуры эвтектики. Материал состоит из двух фаз – иттрий-алюминиевым гранатом ($Y_3Al_5O_{12}$) и алюмо-магнезиевой шпинелью ($MgAlO_4$) в соотношении 85 % граната и 15 % шпинели. Размеры частиц граната составляют 4 – 6 мкм, шпинели – 2 – 3 мкм. Между кристаллами сохраняется некоторое количество расплава, образование которого можно связать с началом плавления мелкокристаллического граната. Наблюдается неравномерная рекристаллизация, что может указывать на

отклонение от эвтектического соотношения между фазами (рис. 3, а).

Образец системы САУ плавится при температуре, пониженной по сравнению с литературными данными (экспериментально определенная температура плавления составила 1685 °С), что ожидается при использовании ультрадисперсных реакционных смесей. Структура образца представлена крупными кристаллами, которые распределены в закристаллизовавшейся же матрице (рис. 3, б). Кристаллизация идет не совсем одновременно, что, по-видимому, связано с условиями охлаждения. Наблюдаются признаки пережога.



а



б

Рис. 3 – Микроструктура плавящихся образцов систем МАУ (а) и САУ (б)

По фазовому составу образцы состоят из тройным соединением $Al_2O_3-CaO-Y_2O_3$ (стехиометрия 1:1:1) и двойным соединением $YAlO_3$ ($Al:Y = 1:1$). Кристаллы тройного соединения сформированы в структуре алюмината кальция с встраиваемыми в него ионами иттрия и кристаллизуются в виде удлиненных призм, напоминающих игольчатые кристаллы, но не являющихся таковыми. Кристаллы двойного соединения образуют структуру перовскита и кристаллизуются в виде короткопризматических кристаллов квадратного сечения. Отмечено присутствие свободного CaO в форме мелких кристаллов, содержание его относительно других фаз не более 5%.

Заключение

Анализ фазового состава и структуры плавящихся образцов дает возможность оценить применимость исследуемых эвтектик в качестве спекающих добавок. Добавка системы систем МАУ обладает полностью закристаллизованной структурой, однако обжиг карбидокремниевых материалов в ее присутствии следует вести при температурах выше 1800 °С для реализации спекания по жидкофазному механизму. Добавка системы САУ может быть использована для обжига при температурах ниже 1750 °С и будет эффективно стягивать зёрна карбида за счёт перехода в расплав. В случае формирования плотной, полностью закристаллизованной структуры введение такой добавки обеспечит повышение

трещиностойкости материала за счёт формирования длиннопризматических кристаллов.

Список литературы

- Макаров Н.А. Особенности спекания корундовой керамики, модифицированной эвтектическими добавками // Стекло и керамика. 2006. № 4. С. 16-18.
- Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой Ч. IV. Технологические методы получения высокодисперсных порошков оксидов для многокомпонентной оксидной керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 9. С. 2-10.
- Vartanyan M., Voytovich I., Gorbunova I., Makarov N. Preparation and Structural Characterization of Complex Oxide Eutectic Precursors from Polymer-Salt Xerogels Obtained by Microwave-Assisted Drying // Materials. 2020. No. 13(8). Art. No. 1808. <https://doi.org/10.3390/ma13081808>.
- Richer A., Göbbels M. Phase Equilibria and Crystal Chemistry in the System $CaO-Al_2O_3-Y_2O_3$ // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2010. Vol. 31, No. 2. P. 157-163.
- Мараракин М.Д., Варганян М.А., Макаров Н.А., Сажин И.В. Синтез золь-гель методом добавок эвтектического состава для керамики на основе карбида кремния // Стекло и керамика. 2017. № 9. С. 25-27.

УДК 546.831.4

Волобуева Т.М., Захаров А.И., Елизарова Ю.А.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИЛИ ЧАСТИЧНО-СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЕЙ (ОБЗОР)

Волобуева Татьяна Михайловна – магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; tanya.volobueva.99@mail.ru.

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.

Елизарова Юлия Александровна – инженер-технолог отдела разработки лакокрасочных покрытий и материалов;

АО «Композит»,

Россия, Московская область, г. Королёв, ул. Пионерская, 4

В статье рассмотрены результаты исследований по получению стабилизированного или частично-стабилизированного диоксида циркония золь-гель технологией. Наиболее перспективным является метод получения золя из неорганических солей оксихлорида циркония и нитрата иттрия и аммиачным раствором в качестве осадителя. Данный метод позволяет получать высококонцентрированные золи с содержанием диоксида циркония до 17,6 массовых %.

Ключевые слова: диоксид циркония, золь-гель, полиморфизм, высокотемпературная керамика.

METHODS FOR OBTAINING STABILIZED OR PARTIALLY STABILIZED ZIRCONIUM DIOXIDE BY SOL-GEL TECHNOLOGY (review)

Volobueva T.M.¹, Zakharov A.I.¹, Elizarova Y.A.²

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

² JSC Composite

The article discusses the results of studies on the production of stabilized or partially stabilized zirconium dioxide by the sol-gel technology. The most promising method is to obtain a sol from inorganic salts of zirconium oxychloride and yttrium nitrate and an ammonia solution as a precipitant. This method makes it possible to obtain highly concentrated sols with a zirconium dioxide content of up to 17.6 mass %.

Key words: zirconium dioxide, sol-gel, polymorphism, high-temperature ceramics.

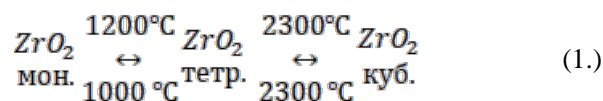
Введение

Современное развитие техники, авиа- и приборостроения требуют новые материалы для работы в экстремальных условиях. Материалы должны работать при высоких (2000 °С) и сверхвысоких (3000 °С и более) температурах, обладать высокими прочностными свойствами (прочность на изгиб более 600 МПа), износостойкостью и термостойкостью, быть химически инертными. Керамика на основе диоксида циркония находит широкое применение в качестве конструкционного материала, защитных покрытий или плёнок, благодаря своим физико-механическим свойствам, представленным в таблице 1.

Таблица 1. Свойства диоксида циркония [1]

Температура плавления	2600-2800 °С
Прочность при изгибе	800-1000 МПа
Трещиностойкость	10-12 МПа×м ^{1/2}
ТКЛР	7,6×10 ⁻⁶ К ⁻¹
Химическая стойкость	+
Коррозионная стойкость	+
Ширина запрещённой зоны	3,3эВ

Однако одной из важных особенностей диоксида является его полиморфизм. Диоксид циркония имеет три основных полиморфных модификации: моноклинную, тетрагональную и кубическую (1).



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 Са, Y, Mg и др. редкоземельными элементами. Для получения кубического диоксида циркония или полностью стабилизированного диоксида циркония (ПСДЦ) СаО, MgO, вводят в систему в количестве 10 мольн. %, Y₂O₃ – 8-9 мольн. %. При недостатке введения стабилизирующих добавок образуется тетрагональная фаза диоксида циркония, которую

так же принято называть частично-стабилизированный диоксид циркония (ЧСДЦ). Для образования частично-стабилизированного диоксида циркония в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ характерно содержание оксида иттрия III в количестве 2-5 мольн. %.

Частично-стабилизированный диоксид циркония представляет собой твёрдый раствор цирконата и модифицирующего его металла (Ca, Mg, Y, Ce, Ge). Структура твёрдого раствора представлена матрицей кубической фазы диоксида циркония (содержат повышенное количество модифицирующих их катионов металлов) и тетрагональными включениями (содержание ионов металлов меньше). Главными свойствами ЧСДЦ являются его высокая износостойкость, низкая теплопроводность (0,6-1,3 Вт/м×К), высокий коэффициент термического расширения ($6-13 \times 10^{-6}$ град⁻¹), прочность на изгиб до 1000 МПа, вязкость разрушения до 20 МПа×м^{1/2}[1]. Керамику на основе ЧСДЦ активно применяют в качестве конструкционных материалов, защитных покрытий. [2]

Керамика из полностью стабилизированного диоксида циркония обладает высокой огнеупорностью, низкой теплопроводностью, химической стойкостью, является диэлектриком, но при высоких температурах обладает кислородной и ионной проводимостью. Полностью стабилизированный диоксид циркония чаще всего применяют для получения конструкционных материалов, для изготовления датчиков определения кислорода в газовых средах и высокотемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). [3]

Таким образом, лучшими характеристиками будет обладать керамика, состоящая из частично-стабилизированного диоксида циркония или содержащая несколько его фаз (кубическую в качестве матрицы с включениями моноклинного и тетрагонального).

На физико-механические свойства изделия из диоксида циркония влияют: метод получения, дисперсность исходного порошка. Наиболее распространёнными методами получения, стабилизированного или частично стабилизированного диоксида циркония являются плазмохимический метод, гидротермальный синтез, золь-гель синтез.

Гидротермальный синтез – метод получения нанопорошков путём растворения веществ в жидкой фазе при нагревании (от 100 до 300 °С) и высоком давлении (до 100 МПа) с последующей кристаллизацией соединения из раствора и его фильтрацией. Чаще всего кристаллизацию диоксида циркония проводят из аморфного гидроксида циркония $Zr(OH)_2 \times nH_2O$, полученного из неорганических солей циркония ($ZrOCl_2$, $ZrO(NO_3)_2$) или алкоголятов циркония при температурах 220-350 °С [4]. Наиболее важными контролируемыми параметрами для данного метода будут являться pH среды раствора, температура, давления, продолжительность синтеза. В зависимости от

используемого растворителя, исходного вещества могут получаться различные полиморфные модификации диоксида циркония. Данный метод имеет ряд преимуществ: простота использования оборудования (автоклав), получение монодисперсного порошка размером в несколько нанометров. Весомым недостатком является длительность процесса и энергетические затраты.

Плазмохимическим методом получают тонкодисперсный диоксид циркония размером частиц от 0,1 до 1 мкм. [5] Синтез проводят в растворе с температурой потока плазмы ~ 2200 °С. Преимуществом данного метода является одностадийность процесса, однако данный метод требует сложного оборудования и высоких энергетических затрат.

Одним из наиболее простых и широко применимых способов получения порошков диоксида циркония является использование золь-гель технологии. Данный метод позволяет получать наноразмерные частицы преимущественно сферической формы. Золь представляет собой коллоидную систему твёрдых частиц размером от 2 нм до 1 мкм, равномерно растворённых в жидкой среде. Первым этапом получения золя является гидролиз или осаждение органических (алкоголятов) или неорганических солей. В случае осаждения следует проводить дальнейшую пептизацию осадка, для этого чаще всего используют кислоты (HNO_3 , HCl). При гидролизе проводят полимеризацию. В дальнейшем золь может быть переведён в гель или ксерогель. Преимуществом данного метода получения частиц является высокая чистота продуктов, высокая воспроизводимость. Недостатком данного метода следует считать маленькую производительность, строгий контроль pH среды.

Целью данной работы является определение оптимального способа стабилизации частиц диоксида циркония, полученного золь-гель технологией.

Способы получения, полностью стабилизированного или частично стабилизированного диоксида циркония золь-гель технологией

В данной работе рассмотрены результаты исследований по получению стабилизированного или частично стабилизированного порошка диоксида циркония золь-гель методом.

Тетрагональная фаза диоксида циркония была получена в работе [6] из золя системы $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$. Исходные растворы оксихлорида циркония ($ZrOCl_2$), нитрата иттрия ($Y(NO_3)_3$) и нитрата церия ($Ce(NO_3)_3$) с концентрацией 0,5 моль/л, взятые в нужном молярном соотношении, гомогенизировали на магнитной мешалке при комнатной температуре. Полученные растворы фильтровали и добавляли по каплям в водный раствор аммиака при быстром перемешивании. Полученный осадок промывали дистиллированной водой и после каждого этапа

промыывания обрабатывали ультразвуком. Промытый осадок обрабатывали этиловым спиртом и сушили в теплом воздухе. Полученный порошок прокачивали при температуре 500 °С и выдержке 2 ч. В результате обжига формировался ряд твёрдых растворов с тетрагональной фазой диоксида циркония.

В работе [7] получали тонкие плёнки состава $ZrO_2-Y_2O_3$ на кварцевые и кремниевые подложки золь-гель методом. Массовое содержание оксида иттрия III составило 4%. В качестве исходных компонентов были использованы оксинитрат циркония и нитрат иттрия, изопропиловый спирт. Осаждение 0,81М раствора оксинитрата циркония ($ZrO(NO_3)_2$) и 0,1М раствора нитрата иттрия ($Y(NO_3)_3$) проводили с помощью изопропилового спирта. После осаждения гель оставляли на сутки для созревания. Гель наносили на подложки с последующей сушкой при температуре 200 °С и обработкой в муфельной печи при 1000 °С. В результате образовывался керамический слой покрытия с тетрагональной модификацией диоксида циркония.

Кубический диоксид циркония получали в работах [8-9] методом золь-гель синтеза обратного соосаждения из растворов. Для приготовления растворов были использованы соли оксинитрата циркония ($ZrO(NO_3)_2$) и нитрата кальция ($Ca(NO_3)_2$). Осаждение проводили из 0,1М раствора исходных солей. Мольное соотношение оксидов составляло $9CaO/91ZrO_2$. Растворы солей совместно добавляли в охлаждённый до 1-2°С одномолярный раствор гидроксида аммония. Полученный гель промывали с помощью водоструйного насоса и подвергали различным обработкам. Так гель подверженный лиофильной сушке с последующей термообработкой при 380 °С и длительной выдержкой от 15 до 20 часов позволяет получать твёрдый раствор кубического диоксида циркония с моноклинными и тетрагональными включениями с мольным соотношением компонентов $9CaO/91ZrO_2$ и средним размером частиц 0,95 мкм.

Система GeO_2-ZrO_2 была изучена в работе [10]. Золи данной системы с различным молярным соотношением оксидов приготавливали совместным осаждением солей германия и циркония раствором аммиака при pH = 9. Осадок отмывали декантацией и центрифугированием до момента самопептизации образовавшегося геля. В результате сушки и термообработки образцов при различных температурах 500-900 °С в окислительной среде в зависимости от соотношения компонентов материалы имеют как гомогенную структуру с рядом твёрдых растворов, так и гетерофазную структуру. При равном содержании компонентов $Ge/Zr = 1/1$ образуется твёрдый раствор германата циркония. При большем содержании циркония образуется стеклообразная фаза с вкраплениями германата циркония. Главная сложность в данной работе является совместное осаждение солей циркония и германия, так как pH осаждения данных гидроксидов

различны. Так гидроксид германия осаждается при pH=6-7, гидроксид циркония – 2,7 – 4,2.

В работе [11] был получен гидрозоль состава CeO_2-ZrO_2 в различном мольном соотношении оксидов $CeO_2/ZrO_2 = 9/1, 4/1, 1/1$. Концентрация диоксида циркония в данных золях не превышала 3,6 масс. %. Золь получали путем совместного гидролиза растворов солей нитрата церрия ($Ce(NO_3)_3$) и оксинитрата циркония ($ZrO(NO_3)_2$). Осаждали раствор водным раствором аммиака, взятом в пятикратном избытке. Полученные осадки промывали до нейтрального pH и пептизировали азотной кислотой в различных соотношениях $[H^+]/[Me^{n+}]$. Пептизация проводилась при непрерывном перемешивании раствора и нагреве на водяной бане. Недостатком данного метода является долгий процесс упаривания для получения золя с большим массовым содержанием диоксида циркония.

За основу метода получения седиментационно устойчивого золя состава $(1-x)ZrO_2/xY_2O_3$, где x от 0,03 до 0,08 в патенте [12] была взята методика получения золя из работы [11]. В качестве исходных веществ для получения гидрозоля использовали растворы оксихлорида циркония ($ZrOCl_2$) и нитрата иттрия ($Y(NO_3)_3$). Гидролиз солей проводили аммиачным раствором концентрацией 0,1224-2,0601 моль/л. В результате были получены гидрозоли с разными стехиометрическими составами ZrO_2/Y_2O_3 с содержанием ZrO_2 0,97 до 0,92. В отличие от других способов получения гидрозолей данный метод позволяет получать гидрозоли с высокой концентрацией от 5,7 до 17,6 массовых % диоксида циркония в одну стадию, что позволяет сократить время приготовления гидрозолей и миновать стадию упаривания исходных растворов.

Экспериментальная часть

Было решено провести пробный синтез золя диоксида циркония, за основу был выбран метод получения, описанный в работе [11]. Гидрозоль диоксида циркония был синтезирован посредством гидролиза неорганических солей циркония с последующей их пептизацией азотной кислотой.

В качестве исходного соединения использовали оксихлорид циркония ($ZrOCl_2$), также возможно использование оксинитрата циркония ($ZrO(NO_3)_2$). Раствор соли оксихлорида циркония фильтровали, затем осаждали 5%-ным раствором гидроксида аммония при интенсивном перемешивании. Образовавшийся осадок фильтровали на воронке Бюхнера и промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH.

Промытый осадок пептизировали в присутствии азотной кислоты, при этом мольное соотношение $[HNO_3]/[Zr]$ составляло 1,1.

Пептизация свежесожденного ZrO_2 проводилась при нагреве и непрерывном перемешивании раствора. Температуру раствора поддерживали в диапазоне 80-90°С. Длительность термообработки составляла 4 часа. При данном способе пептизации

образовывалась прозрачная слабо опалесцирующая система гидрозоля диоксида циркония. Концентрация диоксида циркония в конечном гидрозоле составляла 1% масс. В результате образовался седиментационно устойчивый золь моноклинного диоксида циркония.

Заключение

Исходя из представленного выше обзора литературы, целесообразно применять в качестве защитных покрытий и конструкционных материалов керамику из частично-стабилизированного диоксида циркония. Золь-гель технология позволяет получать ЧСДЦ в несколько стадий. Самым перспективным следует считать метод получения, описанный в работе [12], так как он позволяет получать золи с повышенным содержанием твёрдой фазы диоксида циркония (5,7-17,6 масс.%) в одну стадию.

Список литературы

1. Физико-химические свойства окислов. Справочник под ред. Самсонова Г.В. и др./Металлургия – Москва – 1978, 472с.
2. Горохова Е.О, Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Синтез, структура и свойства кристаллов диоксида циркония, легированных ионами Yb^{3+} // Успехи в химии и химической технологии. – 2016 – №3 – с.123-125 + Оковитый В. В. Выбор оксидов для стабилизации диоксида циркония при получении теплозащитных покрытий //Наука и техника. – 2015. – №. 5. – С. 26-32.
3. Федоров П. П., Яроцкая Е. Г. Диоксид циркония. Обзор //Конденсированные среды и межфазные границы. – 2021. – Т. 23. – №. 2. – С. 169-187
4. Пожидаева О. В. и др. Влияние условий гидротермального синтеза на фазовое состояние и размер частиц ультрадисперсного диоксида циркония //Журн. общей химии. – 1999. – Т. 69. – №. 8. – С. 1265-1269
5. Патент № 2073638, Российская Федерация, МПК C01B13/14 (1995.01), C01B13/28 (1995.01), C01G1/02 (1995.01), Способ получения ультрадисперсных оксидов элементов: заявл.: №9494022658, 10.06.1994/ Добровольская Т.Н., Овсянников Н.А., Кузнецов А.И., Грузин М.В., Егоров К.Г.
6. Макарова Е.Н., Изучение закономерностей физико-химических процессов получения керамики на основе нанопорошка диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия, церия и алюминия: дис. к.т.н.. – Перм. нац. исслед. политехн. ун-т, 2016.
7. Карпов К.А., Избров В.В., Получение золь-гель методом диоксида циркония частично стабилизированного оксидом иттрия//Достижения вузовской науки 2018 – 2018 – с.20-23.
8. Конаков В.Г., Борисова Н.В., Голубев С.Н., Курапова О.Ю., Ушаков В.М., Предыстория получения наноразмерных прекурсоров на основе твердых растворов диоксида циркония и их термическая эволюция// Вестник СПбГУ - №4 – 2012 – 65с.
9. Конаков В.Г. и др., Применение нанокерамики на основе диоксида циркония для изготовления мишеней магнетронного напыления //Materials Physics and Mechanics. – 2014. – Т. 21. – №. 3. – С. 305-310.
10. Фролова Е.В., Ивановская М.И., Азарко И.И., Структурные особенности ZrO_2 и ZrO_2-GeO_2 , полученных золь-гель методом. – 2003.
11. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Синтез гидрозолей CeO_2-ZrO_2 с использованием пептизации при комнатной температуре.//Коллоид, журнал. 2010. Т. 72. №4. С. 465-472. / Gavrilova N.N., Nazarov V.V. Synthesis of CeO_2-ZrO_2 hydrosols via peptization at room temperature. // Colloid J. 2010 Vol. 72 N4 P. 471-477. DOI: 10.1134/S1061933X10040058
12. Патент №2652713, Российская Федерация, МПК C01G25/02 (2006.01), C01F17/00 (2006.01), B01J13/00 (2006.01), Способ получения концентрированного гидрозоля диоксида циркония: заявл. №2017120632: 13.06.2017, опубл. 28.04.2018/ Бугаева А.Ю., Лоухина И.В., Михайлов В.И.

УДК 666.946.1

Гаврилова Д.М., Сивков С.П.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БЕЛИТСУЛЬФОАЛЮМИНАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

Гаврилова Дарья Михайловна – обучающийся 4-го курса бакалавриата кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; daria2-2000@mail.ru.

Сивков Сергей Павлович – кандидат химических наук, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; sivkov.s.p@muctr.ru.

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

В статье рассмотрена принципиальная возможность использования металлургических шлаков в качестве алюминатного компонента для получения белитсульфоалюминатных цементов — быстросхватывающиеся и быстротвердеющие цементы, основу которых составляют такие минералы как β - C_2S , $3(CA)CaSO_4$, $2(C_2S)CaSO_4$, и C_4AF . Приведены химические и минералогические составы цементов, полученные методом химического анализа и методом рентгенофазового анализа соответственно, а также результаты исследования их свойств: нормальной плотности, сроков схватывания и прочностных характеристик.

Ключевые слова: металлургический шлак, белитсульфоалюминатный цемент, быстросхватывающиеся и быстротвердеющие цементы

PREPARATION AND INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF BELITSULFOALUMINATE CEMENTS BASED ON METALLURGICAL SLAGS

Gavrilova D.M., Sivkov S.P.

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

The article considers the fundamental possibility of using metallurgical slags as an aluminate component for the production of belitesulfoaluminate cements — fast-setting and fast-hardening cements, the basis of which are minerals such as β - C_2S , $3(CA)CaSO_4$, $2(C_2S)CaSO_4$, and C_4AF . The chemical and mineralogical compositions of cements obtained by chemical analysis and X-ray phase analysis, respectively, and the results of the study of their properties are presented.

Keywords: metallurgical slag, belitesulfoaluminate cement, fast-setting and fast-hardening cements

Введение

Известно, что количество углекислого газа, выбрасываемого в атмосферу, на заводах по производству цемента составляет 5% от мирового объема [1]. Одной из причин такого большого количества

выбросов является высокая температура обжига в печи при производстве портландцемента, а именно 1450 – 1500 °С. Для достижения таких температур необходимо сжигать большое количество топлива, в результате чего и выделяются парниковые газы. Вторая причина образования углекислого газа: образование в процессе декарбонизации большого количества известняка, который необходим для получения основных минералов портландцементного клинкера. В связи с этим возникла необходимость создания новых специальных цементов, которые будут иметь альтернативный состав. Одними из таких цементов стали белитсульфоалюминатные цементы: производство ведется при температуре 1200-1350 °С, так как в качестве основной фазы не присутствует алит [2]. По этой же причине уменьшается количество известняка в исходной сырьевой смеси, что способствует уменьшению выбросов парниковых газов в атмосферу.

Существует еще одна экологическая проблема — утилизация отходов. При производстве специальных

цементов возможно использование сталеплавильных шлаков в качестве алюминатного компонента в сырьевой смеси. На этапе внепечной обработки сталь подается в дуговую ковшовую печь для рафинирования [3], причем данный процесс проходит с образованием металлургического ковшового шлака, состав которого в основном представлен алюминатами кальция и силикатами кальция. Именно содержание силикатов кальция приводит к силикатному самораспаду: при медленном охлаждении шлака происходит переход α' - C_2S в γ - C_2S с увеличением в объеме. По этой причине применяют технологию быстрого охлаждения для сохранения в составе шлака необходимых фаз.

В данной статье рассматривается принципиальная возможность получения специальных цементов на основе металлургического ковшового шлака.

Характеристика использованных материалов

Для получения белитсульфоалюминатных цементов были использованы сырьевые компоненты Щуровского цементного завода: известняк, природный гипс и кремнеземистый корректирующий компонент. Их химические составы представлены в таблице 1.

Таблица 1 Химический состав сырьевых компонентов Щуровского цементного завода

Химический состав сырьевых компонентов АО «Щуровский цемент»						
Компонент	Содержание оксидов, масс. %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	ППП
Известняк	7,30	1,25	0,57	48,42	3,36	40,28
Гипс природный	2,07	0,31	0,17	30,81	1,50	21,6
Кремн. коррект.	92,34	2,93	1,30	0,81	0,34	1,7

В качестве алюминатного компонента были использованы две разновидности шлака Выксунского металлургического завода: пылевидный медленно охлажденный шлак с размером частиц менее 5 мм, и дробленный быстро охлажденный шлак с размером частиц 5–20 мм. Химический и минералогический составы фракций представлены в таблице 2 и в таблице 3 соответственно.

Расчетная часть

В ходе работы по специально разработанной программе были рассчитаны сырьевые смеси для получения сульфоалюминатного клинкера. Выбор оптимальных составов основывался на следующих

критериях:

1) максимальное содержание сульфоалюмината кальция, так как это один из основных минералов белитсульфоалюминатных клинкеров; 2) достаточное содержание в составе клинкера сульфосиликата кальция, так как при его разложении образуется активная модификация белита; 3) невысокое содержание оксида магния, так как высокое содержание периклаза может снизить качество получаемого клинкера.

В результате было выбрано 2 смеси: на основе медленно охлажденного шлака и на основе быстро охлажденного шлака. Состав смесей представлен в таблице 4.

Таблица 2 Химический состав шлаков

Химический состав шлаков						
Шлак	Содержание оксидов, масс. %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	ППП
Шлак медленно охлажденный	10,13	21,42	3,84	45,97	14,19	3,2
Шлак быстро охлажденный	11,43	21,65	9,47	49,82	7,08	0,22

Таблица 3 Минералогический состав шлаков

Минералогический состав шлаков					
Шлак	Содержание минералов, масс. %				
	C ₃ A	β-C ₂ S	MgO	12CaO·7Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Шлак медленно охлажденный	25,40	19,79	20,78	18,94	0,63
Шлак быстро охлажденный	36,63	31,76	7,77	17,14	2,07

Таблица 4 Состав выбранных смесей

Соотношение компонентов в сырьевых смесях				
Смеси и компоненты	Содержание компонента, масс. %			
	Шлак	Известняк	Гипс двухводный	Кремн. коррект.
Смесь №1 (на основе пылевидного шлака)	40,00	35,82	15,33	8,85
Смесь №2 (на основе дробленного шлака)	40,00	37,54	14,34	8,12

Экспериментальная часть

Изначально необходимое количество известняка и песка были высушены в сушильном шкафу, при этом гипс и шлак сушке не подвергались. Все компоненты были измельчены до удельной поверхности по Блэйнму 4000 – 4100 см²/г. Изготовленные с помощью гидравлического пресса таблетки подвергались обжигу по следующему режиму: подъем температуры – 4 часа, изотермическая выдержка – 1 час, охлаждение в

печи до температуры 400°C – 3 часа, далее – охлаждение на воздухе при нормальной температуре. Температура изотермической выдержки составила 1250°C и 1300°C. Таким образом, было приготовлено 4 образца клинкера:

- Образец №1: Клинкер на основе компонентов Щуровского цементного завода и медленно охлажденной фракции Выксунского шлака, обожженный при температуре 1250°C.

- Образец №2 Клинкер на основе компонентов Щуровского цементного завода и медленно охлажденной фракции Выксунского шлака, обожженный при температуре 1300°C.
- Образец №3: Клинкер на основе компонентов Щуровского цементного завода и быстро охлажденной фракции Выксунского шлака, обожженный при температуре 1250°C.
- Образец №4: Клинкер на основе компонентов Щуровского цементного завода и

быстро охлажденной фракции Выксунского шлака, обожженный при температуре 1300°C.

Рентгеновские спектры образцов представлены на рисунках 1-4 соответственно.

Проведя качественный и количественный анализ, удалось установить содержание фаз в каждом образце. Результаты представлены в таблице 5.

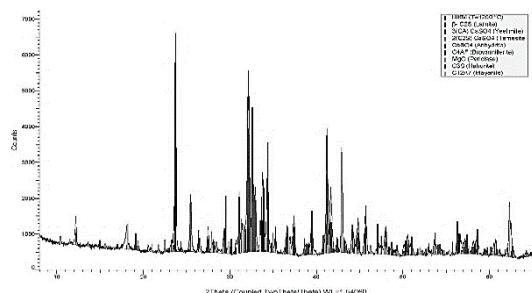


Рисунок 1 Рентгеновский спектр образца №1

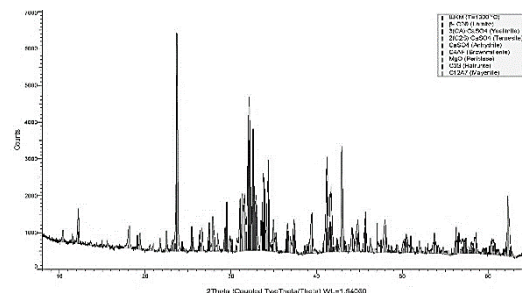


Рисунок 2 Рентгеновский спектр образца №2

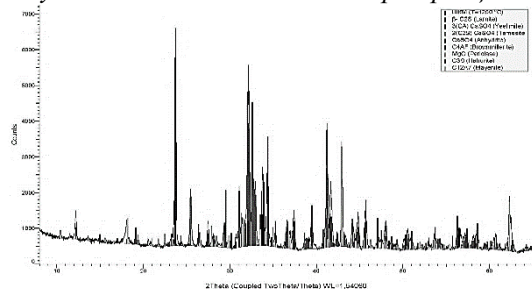


Рисунок 3 Рентгеновский спектр образца №3

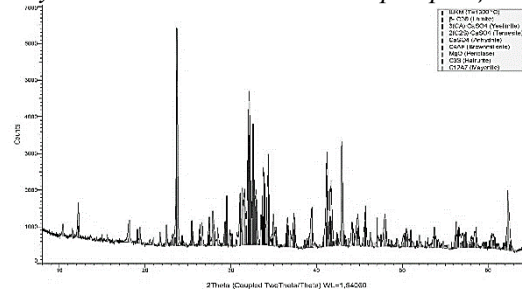


Рисунок 4 Рентгеновский спектр образца №4

Таблица 5 Качественный и количественный анализ образцов

Состав	Содержание минералов, масс. %							
	3(CA)CaSO ₄	β-C ₂ S	2(C ₂ S)CaSO ₄	C ₄ AF	CaSO ₄	MgO	C ₁₂ A ₇	C ₃ S
Образец №1	18,22	58,46	5,58	3,18	4,12	6,25	2,72	1,47
Образец №2	15,80	50,36	16,34	6,64	1,34	8,65	0,29	0,58
Образец №3	16,09	44,02	4,58	16,60	3,96	5,01	5,0	4,74
Образец №4	18,30	61,37	3,46	4,21	1,12	3,96	4,44	3,14

Анализируя количественный состав полученных клинкеров, можно заметить, что лучше всего заявленным требованиям отвечает образец №4: в нем содержится большее количество елимита и β модификации белита, а также меньшее количество периклаза, чем в остальных образцах. Также можно заметить очень невысокое содержание сульфоспуррита в данном клинкере, что может свидетельствовать об активном разложении этого минерала при обжиге на активную фазу белита и гипс, который в последующем связывается в сульфоалюминат кальция. Исследования физико-механических свойств осуществлялось в соответствии с ГОСТ 30744-2001 для определения нормальной плотности и сроков схватывания образцов, а также в соответствии с ГОСТ 310.4-81 для формования образцов-балочек и определения прочностных характеристик. Нормальная плотность и сроки схватывания цементов измерялись на малом

приборе Вика. Результаты измерений представлены в таблицах 6 и 7 соответственно.

Таблица 6 Нормальная плотность белитсульфоалюминатных цементов

Образец	Нормальная плотность
Образец №1	31%
Образец №2	36%
Образец №3	27,5%
Образец №4	30%

Таблица 7 Сроки схватывания белитсульфоалюминатных цементов

Образец	Начало схватывания, мин	Конец схватывания, мин
Образец №1	8	12
Образец №2	5	7
Образец №3	14,5	25
Образец №4	7	11

Как видно из результатов самое большое водоцементное отношение составляет 36% и соответствует образцу №2. Однако, у данного клинкера самые короткие сроки схватывания: начало схватывания наступает через 5 минут после затворения цемента водой, а конец — через 7 минут. Самое маленькое водоцементное отношение составляет 27,5% и соответствует образцу №3. Но у данного клинкера самые длинные сроки схватывания: начало схватывания наступает через 14,5 минут после затворения цемента водой, а конец — через 25 минут.

Измерение предела прочности на изгиб осуществлялось на гидравлическом прессе ПГ-0,5, а предела прочности на сжатие — на ручном гидравлическом прессе (ПРГ). Результаты представлены на рисунках 5 и 6 соответственно.

Исходя из полученных данных по прочностям, можно сделать вывод о том, что, несмотря на не очень высокую прочность в первые сутки твердения, к 28-ми суткам образец №4 на основе быстро охлажденного шлака имеет самые высокие показатели предела прочности на изгиб. При этом, хотя показатели предела прочности на изгиб образца №1 не самые высокие, значения по пределу прочности на сжатие у данного цемента являются самыми высокими на протяжении всего периода твердения. Самыми низкими показателями пределов прочности на изгиб и на сжатие обладает образец №2, что скорее всего является следствием слишком большой водопотребности и очень коротких сроков схватывания.

Список литературы:

1. Чомаева М.Н. Экология производства цемента//Международный журнал гуманитарных и естественных наук, номер 2-1. - Новосибирск: Капитал, 2019. - С. 8-10.
2. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы/ Т.В. Кузнецова. - М.: Стройиздат, 1986. – 209 с.
3. Дуговая ковшовая печь [Электронный ресурс]. - URL: <https://metalloolome.ru/dugovaya-kovshovaya-pech-kovsh-pech/>

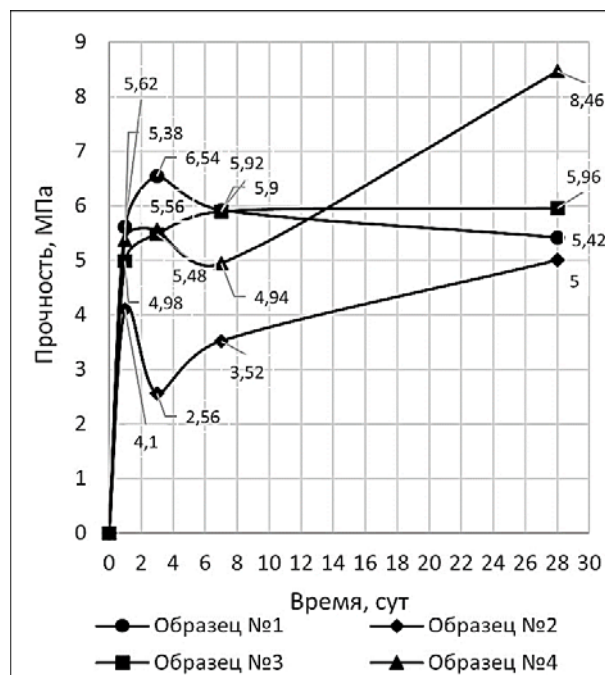


Рисунок 5 Предел прочности на изгиб белитсульфоалюминатных клинкеров

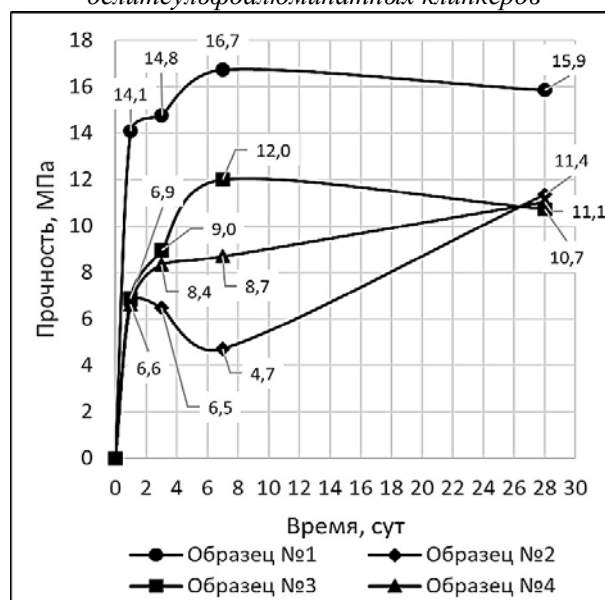


Рисунок 6 Предел прочности на сжатие белитсульфоалюминатных клинкеров

УДК 666.3.015

Гладков Д.С., Попова Н.А., Лукин Е.С., Жуков А.В., Санникова С.Н.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ КАРБИДА КРЕМНИЯ И ДИБОРИДА ЦИРКОНИЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОЙ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

Гладков Дмитрий Сергеевич – аспирант 3-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров, j24071995@gmail.com

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

Лукин Евгений Степанович – доктор технических наук, профессор кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров;

Жуков Александр Васильевич – кандидат химических наук, доцент кафедры Технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

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

Санникова Светлана Николаевна – кандидат технических наук, начальник лаборатории Разработки и внедрения конструкционной керамики;

АО «Композит», Россия, Королев, 141070, ул. Пионерская, дом 4.

В статье рассмотрены процессы, протекающие при совместной механоактивации порошков карбида кремния и диборида циркония. Проведен анализ влияния длительности механоактивации на гранулометрический и фазовый составы полученных смесей. Проведено сравнение кинетики механоактивации смесей различных составов. Исследовано влияние механоактивации на спекаемость и свойства спеченных материалов в системе SiC-ZrB₂.

Ключевые слова: карбид кремния, диборид циркония, механоактивация, спекание, высокотемпературный керамический материал.

EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION OF POWDER MIXTURES OF SILICON CARBIDE AND ZIRCONIUM DIBORIDE ON THE PROPERTIES OF COMPOSITE CERAMICS PRODUCED BY HOT PRESSING

Gladkov D.S.¹, Popova N.A.¹, Lukin E.S.¹, Zhukov A.V.¹, Sannikova S.N.²

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

²JSC «Kompozit», Russia, Moscow region, Korolev, Pionerskaya, 4

The article discusses processes that take place during silicon carbide and zirconium diboride joint mechanical activation. The influence of milling time on granulometric and phase composition was analyzed. Kinetics of mechanical activation of mixtures of various compositions was compared. The way mechanical activation influences sinterability and properties of resulting materials in SiC-ZrB₂ system was studied.

Key words: silicon carbide, zirconium diboride, mechanical activation, sintering, high-temperature ceramic materials.

Введение

Механоактивация (МА), как способ подготовки шихты к спеканию, достаточно давно применяется в технологии высокотемпературных керамических материалов. Механоактивацией является механическая обработка твердых смесей, в результате которой происходит пластическая деформация веществ, ускоряется массоперенос, осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне и активируется химическое взаимодействие твердых реагентов [1]. Механический размол может приводить не только к уменьшению размера микрокристаллических блоков до 10 нм и менее, что позволяет сократить диффузионные пути массопереноса и ускоряет взаимодействие частиц. Это особенно важно для систем с тугоплавкими ковалентными соединениями, где в зоне контакта частиц разных веществ возможны не только физические взаимодействия, но и химические преобразования.

Механоактивация чистых порошков карбида кремния и диборида циркония изучена достаточно

подробно. Наличие политипных переходов обуславливает особенности высокоэнергетического измельчения SiC, при котором присутствуют не только накопление дефектов на поверхности и разрушение зерен, но и переходы из одного политипа в другой [2-4]. По данным РФА, в получаемых после механоактивации частицах ZrB₂ отсутствуют микронапряжения решетки, что означает, что уменьшение размеров зерен происходит по механизму хрупкого разрушения [5]. Учитывая различную твердость этих порошков, возможно предположить несколько процессов, происходящих при совместной механоактивации SiC и ZrB₂: взаимное истирание частиц, агрегацию более мелких частиц на поверхности крупных, образование приграничных переходных фаз и твердых растворов в приповерхностных областях.

Цель механоактивации в основном сводится к снижению температуры спекания и повышению плотности конечных материалов, однако, при учете, что в процессе МА возможно образование новых фаз, её влияние может быть гораздо шире. Материалы на

основе механоактивированных порошков могут обладать большей прочностью, химической стойкостью и температурой плавления, что позволяет расширять их области применения.

Целью данной работы является изучение процессов, протекающих при совместной механоактивации SiC и ZrB₂, исследование свойств получаемых механоактивированных порошков и выявления взаимосвязей процессов

механоактивации со свойствами спеченного материала.

Экспериментальная часть

В качестве исходных в работе использовались коммерческие порошки карбида кремния марки M5 (ОАО «Волжский абразивный завод») и диборида циркония ТУ 6-09-03-46-75. В качестве добавки экспериментально вводился нанопорошок β-фазы SiC. Свойства исходных порошков представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства исходных порошков

Соединение	Фазы, %	Параметры решетки, Å		Размер ОКР, нм
		a	b	
α-SiC	SiC-6h (85,6%)	3,0819	15,1208	65
	SiC-15r (11,6%)	3,0827	37,7924	64
	Si (0,8%)	5,4310	-	154
	Кварц (1,6%)	4,9286	5,4499	51
	Кристаллит (0,5%)	4,9547	7,0345	43
β-SiC	SiC-6h (70,5%)	3,0827	15,1272	43
	SiC-4h (22,2%)	3,0820	10,0850	60
	SiC-15r (6,6%)	3,0819	37,8006	60
	Кварц (0,7%)	4,9350	5,4999	31
ZrB ₂	ZrB ₂	3,1699	3,5313	103

Механоактивация проводилась на планетарной мельнице фирмы «Fritsch» модели «Pulverisette 5». Для помола использованы твердосплавные мелющие тела Ø 8 мм и барабаны со вставками из твердого сплава объемом 250 мл. Соотношение массы измельчаемого материала к массе шаров 1:10, длительность механообработки варьировали от 15 до 90 мин.

Исследования морфологии и размер частиц порошков проводились на сканирующем электронном микроскопе марки «JEOL JSM – 6610» с рентгенофлуоресцентным энергодисперсионным спектрометром БРА-135F. Фазовый состав образцов устанавливали с помощью рентгеновского дифрактометра D2 PHASER (Bruker AXS). Идентификацию фаз осуществляли с использованием базы данных JCPDS-PDF2. Параметры решетки и размеры кристаллитов фаз оценивали с использованием программного обеспечения DIFFRAC.EVA и TOPAS 5.

Для исследования процессов, протекающих при совместной механоактивации карбида кремния и

диборида циркония, были выбраны составы (% масс.): 70%SiC-30%ZrB₂, 50%SiC-50%ZrB₂, 30%SiC-70%ZrB₂. Содержание β-фазы SiC варьировалось от 5 до 10 %, однако по результатам исследований установлено, что на механоактивацию присутствие данной добавки сколь либо значительного влияния не оказало.

По результатам анализа гранулометрического (рис. 1), сканирующей электронной микроскопии (рис. 2) и фазового (рис. 3) составов получаемых механоактивированных смесей, установлено оптимальное время измельчения шихты, которое составило 60 мин. При меньшем времени механоактивации наблюдаются большие размеры кристаллитов, а при большем времени начинается процесс агломерации частиц, что хоть и говорит о более высокой удельной поверхности, но влечёт за собой сложности в связи с необходимостью дезагрегации слипшихся частиц при дальнейшей подготовке смесей к спеканию. Результаты сканирующей электронной микроскопии, рис. 2 наглядно показывают, как изменяются морфология и размеры частиц в процессе механоактивации

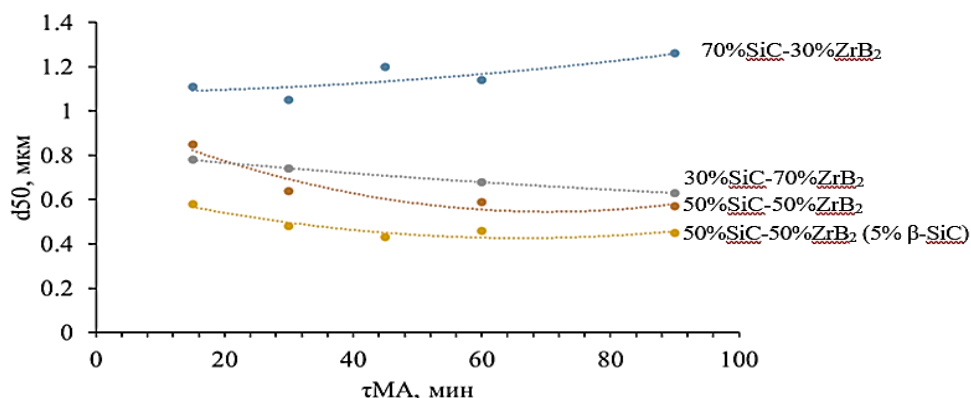


Рис. 1. Влияние длительности МА на средний размер частиц механоактивированных смесей

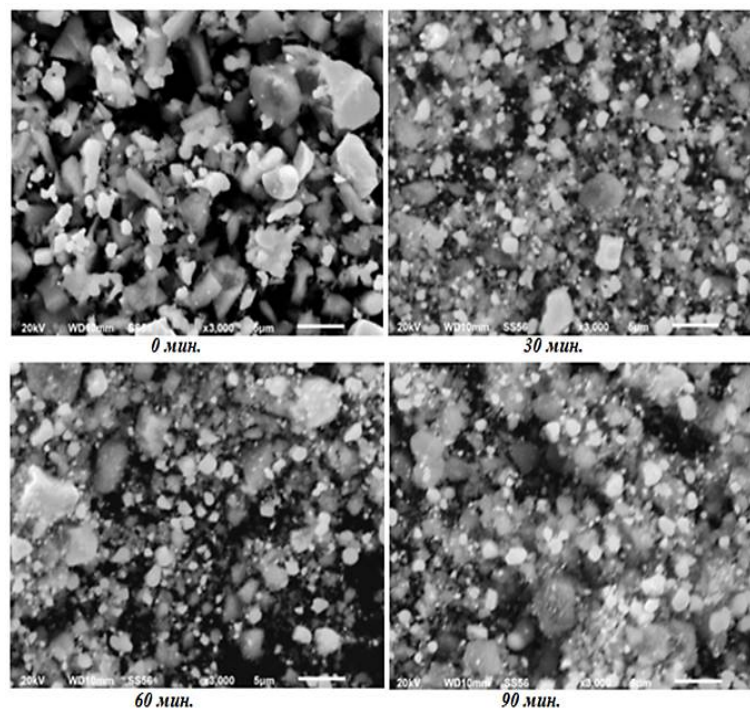


Рис.2 – Микрофотографии смеси состава 50%SiC-50%ZrB₂ различного времени механоактивации

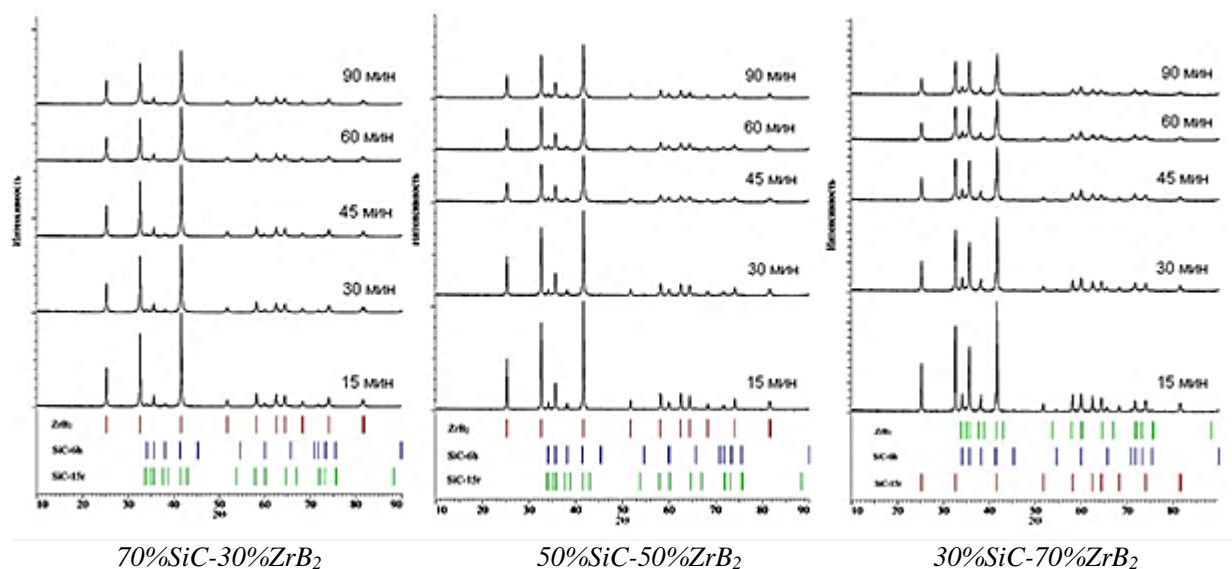


Рис. 3. Влияние длительности МА на фазовый состав смесей

Начиная с 30 минут механоактивации, размеры частицы более равномерно, распределяются по объёму смеси, форма частиц становится сферичной и окатанной.

По результатам рентгенофазового анализа методом Ритвельда были рассчитаны параметры решетки основных фаз. Установлено, что при 60 минутах механоактивации параметры решетки карбида кремния и диборида циркония претерпевают существенные изменения. У ZrB₂ состава, 50%SiC-50%ZrB₂, происходит увеличение параметров «а» и «с» на 0,06% и 0,04% соответственно, для состава 70%SiC-30%ZrB₂ – параметр «с» решетки уменьшается на 0,03%, параметр «а» остается неизменным, для состава 30%SiC-70%ZrB₂ – параметр «с» решетки уменьшается на 0,01%,

параметр «а» увеличивается на 0,04%. Параметры решетки «а» и «с» фазы SiC-6h для состава 50%SiC-50%ZrB₂ увеличиваются на 0,07% и 0,1% соответственно, для состава 70%SiC-30%ZrB₂ увеличивается параметр «с» на 0,07%, при этом, «а» уменьшается на 0,03%, для состава 30%SiC-70%ZrB₂ увеличивается параметр «с» на 0,08%, а параметр «а» остается неизменным.

Спекание образцов проводили методом горячего прессования в пресс-формах 40×40 мм на прессах горячего прессования марок ППП-2200-70 и HVHP-446S при максимальной температуре 1850 °С.

Таблица 2. Свойства спеченного материала

Состав, % масс.	ρ , г/см ³	$\rho_{\text{отн.}}$, %	Порист., %	Водопогл., %	Твёрдость, ГПа	Модуль упругости, ГПа	K_{1C} , МПа·м ^{1/2}
30%SiC-50%ZrB ₂	4,54	94,7	1,5	0,33	24,7 ± 5,3	214 ± 27	4,18 ± 1,99
50%SiC-50%ZrB ₂	3,88	92,4	5,9	1,53	26,7 ± 8,8	301 ± 59	4,28 ± 1,99
70%SiC-50%ZrB ₂	3,21	85,9	11,9	3,72	19,7 ± 5,3	112 ± 27	3,25 ± 0,88
50%SiC(5%β-SiC)-50%ZrB ₂	4,01	95,5	1,4	0,34	27,7 ± 8,8	311 ± 59	4,70 ± 1,09
50%SiC(7,5%β-SiC)-50%ZrB ₂	4,13	98,3	1,0	0,25	35,2 ± 5,5	531 ± 81	5,92 ± 1,43
50%SiC(10%β-SiC)-50%ZrB ₂	4,06	96,7	1,1	0,27	28,8 ± 8,4	168 ± 46	4,48 ± 0,99

По результатам спекания исследованы свойства получаемых материалов, механоактивированных в течение 60 мин. (табл. 2). Установлено, что добавка наноразмерной фракции β-фазы SiC оказывает значительное влияние и на спекаемость материала, и на механические свойства. Оптимальное содержание добавки из выбранных значений составило 7,5 % масс.

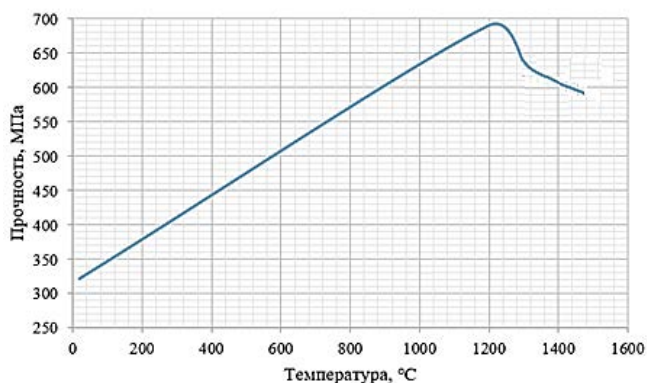


Рис. 4. Зависимость прочности материала от температуры

Высокотемпературная прочность ковалентных тугоплавких материалов, в частности SiC имеет тенденцию к росту с ростом температуры, поэтому были проведены исследования прочности в интервале температур 25-1400 °C (рис. 4). Установлено, что максимальное значение прочности при сжатии материал достигает при 1200 °C.

Заключение

Совместная механоактивация порошков карбида кремния и диборида циркония позволяет получать субмикронные порошки с развитой аморфной поверхностью, что позволяет спекать их при сравнительно низких температурах. Интенсивное механическое истирание, разогрев и соударения частиц друг о друга и о материал мелющих тел приводят к искажению

кристаллической решётки как у фазы диборида циркония, так и у карбида кремния, что свидетельствует о их переходе в метастабильное состояние. Для выбранных порошков и составов установлено оптимальное время механоактивации 60 мин.

Горячее прессование механоактивированных смесей при температуре 1850 °C позволяет получать материал с плотностью до 98,3 % от теоретической, что свидетельствует о высокой активности порошков к спеканию. Введение наноразмерного порошка β-SiC способствует повышению физико-механических свойств материала. Наиболее оптимальный состав 50%SiC(7,5%β-SiC)-50%ZrB₂ по результатам испытаний имеет прочность при сжатии при 20 °C 394 МПа, которая увеличивается с ростом температуры и достигает максимума при 1200 °C 690 МПа. Данный состав имеет высокие твёрдость 35,2 ГПа, модуль упругости 531 ГПа и коэффициент трещиностойкости K_{1C} 5,92 МПа·м^{1/2}.

Список литературы

1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - М.: Физмат-лит, 2007. - 416 с.
2. Гаршин, А. П. Материаловедение в 3 т. Том 1. Абразивные материалы: / А. П. Гаршин, С. М. Федотова; под общей редакцией А. П. Гаршина. - 2-е изд., испр. и доп. - М.: Изд. Юрайт, 2018. — 214 с
3. Zhao Q.-Q. The mechanism and Grinding Limit of Planetary Ball Milling / Zhao Q.-Q., Yamada S., Jimbo G. // KONA. - 1989. - №7. - P. 26-36.
4. HREM observations of kinking in sic induced by ball milling // X. Y. Yang, Y. K. Wu, and H. Q. Ye // Materials Characterization. - 2000. - Vol. 44, Is. 4-5. - PP. 403-406.
5. Crystallite size refinement of ZrB₂ by high-energy ball milling // Carlos A. Gala'n. // J. Am. Ceram. Soc. - 2009. - № 92(12). - PP. 3114-3117.

УДК 666.3, 666.3.022.69, 666.016.2

Гуменникова Е.А., Сенина М.О.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА В СИСТЕМЕ $MgAl_2O_4 - HfO_2$, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ Al, Mg -ОЛИГОМЕРА

Гуменникова Елена Алексеевна - магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; gum.e@yandex.ru.

Сенина Марина Олеговна – 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 статье проведено исследование свойств порошка алюмомагниевого шпинели с добавкой оксида гафния, полученного из керамообразующего олигомера. Изучено влияние добавки на фазовый состав, размер частиц и температуру начала спекания порошка. Установленные характеристики свойств полученного порошка будут использованы для разработки оптимальных параметров технологии получения керамики на основе алюмомагниевого шпинели.

Ключевые слова: прозрачная керамика, алюмомагневая шпинель, микроструктура, твердые растворы

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF $MgAl_2O_4-HfO_2$ POWDER OBTAINED FROM Al, Mg -OLIGOMERGumennikova E. A.¹, Senina M. O.¹¹ Mendeleev University of chemical technology of Russia, 125047, Russia, Moscow, Miusskaya sq., 9

The article investigates the properties of alumomagnesium spinel powder with the addition of hafnium oxide obtained from a ceramic-forming oligomer. The effect of the additive on the phase composition, particle size and the temperature of the beginning of sintering of the powder has been studied. The established characteristics of the properties of the obtained powder will be used to develop optimal parameters of the technology for producing ceramics based on alumomagnesium spinel.

Key words: transparent ceramics, aluminum-magnesium spinel, microstructure, solid solutions

Введение

Алюмомагневая шпинель ($MgAl_2O_4$) вызывает значительный интерес у исследователей благодаря разнообразию применений и высоким диэлектрическим (диэлектрическая проницаемость 8,2-9,19 при 1 кГц-1МГц; тангенс угла диэлектрических потерь при 1 кГц; 1 МГц; 35 ГГц соответственно 0,00025; 0,0002; 0,00022 [1]), механическим и оптическим (прозрачность от ультрафиолетовой до ИК-области спектра) свойствам. $MgAl_2O_4$ широко используется в технике: в качестве корпусов высокоинтенсивных источников света, линз в оптических приборах, окон электронолучевых трубок, твердого тела лазеров [2]. Высокая чувствительность свойств керамики к чистоте, составу, структуре и дисперсности порошкообразных прекурсоров делает важной стадию синтеза порошков алюмомагневой шпинели для получения плотной прозрачной керамики [3]. Электронные, структурные и микроструктурные свойства таких керамических материалов, безусловно, зависят от процессов, используемых для синтеза порошков-предшественников. Фактически, характеристики порошка, такие как размер частиц, морфология, чистота и химический состав, будут зависеть от процесса, выбранного для стадии получения керамических порошков. В литературных данных представлено множество технологий получения алюмомагниевого шпинели, например золь-гель метод, криохимический метод, метод соосаждения, механоактивация в мельницах различного типа, самораспространяющийся

высокотемпературный синтез (СВС). Особенностью нанопорошков является их склонность к агломерации. Наличие агломератов препятствует нормальному уплотнению керамики, приводит к формированию пористой, дефектной структуры и снижает механические и оптические свойства материала [4,5,6]. В данной работе рассмотрен метод получения порошков, основанный на предварительном получении керамообразующего олигомера, разработанный в ГНИИХТЕОС. Применение подобных соединений в качестве прекурсоров для получения керамических материалов позволяет получать порошок высокой чистоты и дисперсности.

Экспериментальная часть

Для получения порошка прекурсора в работе использовали Al, Mg -олигомеры. Полученный порошок прокаливали при 1250°C на воздухе, выдержка при максимальной температуре составила 2 часа. Порошок шпинели был охарактеризован методом рентгенофазового анализа и с использованием сканирующей электронной микроскопии. РФА полученного порошка проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 ($CuK\alpha$ - излучение, графитовый монохроматор). Съемку дифрактограмм проводили в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$, скорость сканирования $2\theta = 2^\circ/\text{мин}$. Фазовый анализ образцов проводили с использованием базы данных JCPDS-ICDD (Set 1-2002). Микроструктуру порошков шпинели с

добавкой изучали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Supra 50 VP (LEO) с системой микроанализа INCA Energy + Oxford. Источником электронного пучка является катод с полевой эмиссией, напряжение на ускоряющем электроде - до 20 кВ. Используемые увеличения - от $\times 45$ до $\times 20\,000$. Для определения размеров частиц использовали лазерный дифракционный анализатор размера частиц Analysette 22 NanoTec, (Fritsch). Исследование процесса спекания проводили на дилатометре DIL 402 C с вакуум-плотной печью (Netzsch, Германия). Термопара (вольфрам-рениевый сплав, покрытый молибденовым чехлом) находится в непосредственной близости от образца и точно регистрирует его температуру, вторая термопара (вольфрам-рениевый сплав) находится в камере с

нагревателем. Эта камера имеет независимую от рабочей камеры аргонную атмосферу.

Обсуждение результатов

Результаты рентгенофазового анализа показали, что термолиз при 1250°C приводит к кристаллизации фазы шпинели (рис.1). Для порошка алюмомагниевого шпинели с добавкой оксида гафния пики на дифрактограмме смещены вправо относительно пиков порошка без добавки. Разница в полученных дифрактограммах может быть связана с изменениями в кристаллической решетке шпинели. При введении добавки оксида гафния образуется твердый раствор, так как размер катиона гафния значительно больше алюминия или магния, то параметры кристаллической решетки алюмомагниевого шпинели изменяются.

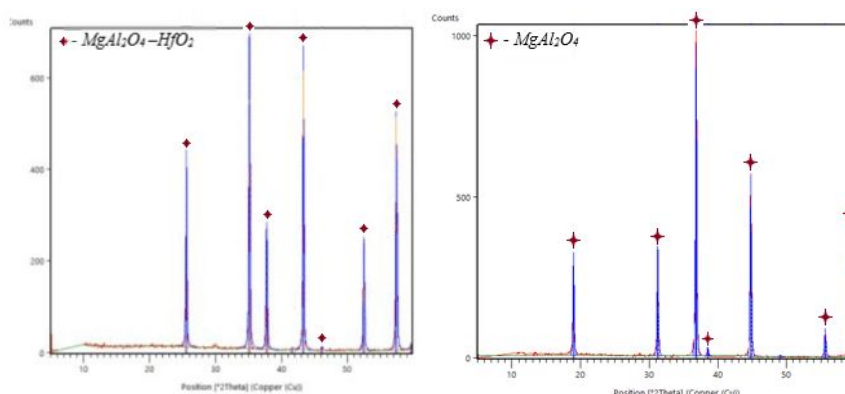


Рис. 1 Дифрактограмма порошка $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-HfO}_2$ (слева) и MgAl_2O_4 без добавок (справа)

По результатам СЭМ (рис.2) и гранулометрического анализа (рис.3) частицы порошка шпинели после прокаливания при 1250°C представляют собой агломераты размером не более 10 мкм. Удельная поверхность порошка, определенная методом БЭТ, составляет $49,1\text{ м}^2/\text{г}$ для $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-HfO}_2$, а для MgAl_2O_4 без добавок удельная поверхность равна $35,6\text{ м}^2/\text{г}$. Агломераты состоят из частиц неправильной формы, близкой к овальной. Необходимо отметить, что при введении добавки меняется структура порошинок. Порошок шпинели без добавок состоит из чешуйчатых частиц, а

порошок шпинели с оксидом гафния представляет собой пластинчатые частицы.

Данная структура может негативно сказаться при получении прозрачного материала, так как в керамике наблюдается явление наследования последующей фазой структуры предыдущей. В некоторых случаях плотные и прочные агрегаты, могут приводить к неравномерному росту кристаллов в процессе спекания, а микроструктура такой керамики будет отличаться неравномерностью.

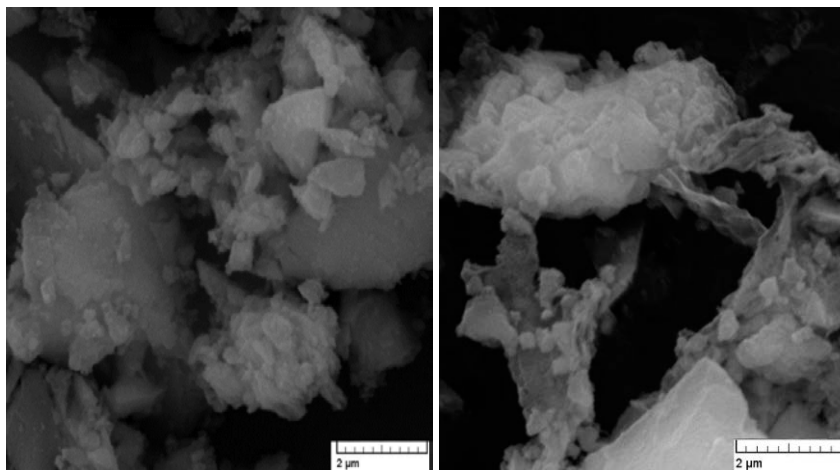


Рис. 2 Результаты СЭМ порошка $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-HfO}_2$ (слева) и MgAl_2O_4 без добавок (справа)

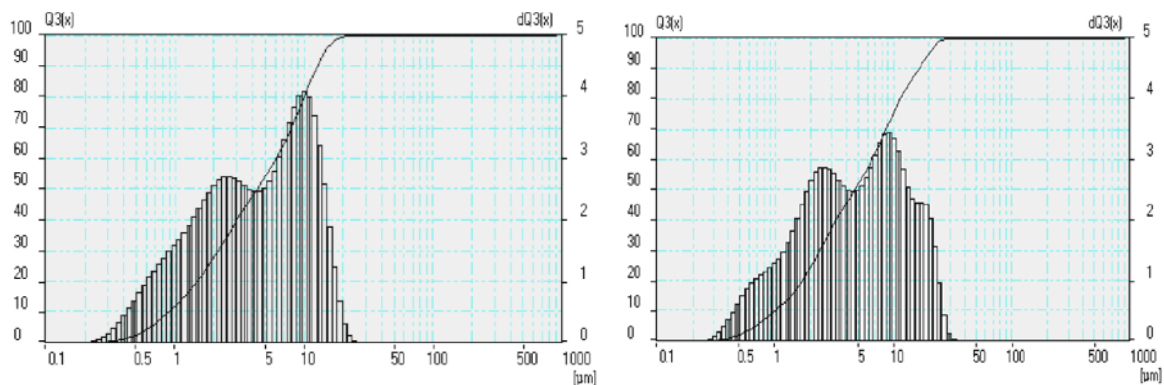


Рис. 3 Результаты гранулометрического анализа порошка $MgAl_2O_4-HfO_2$ (слева) и $MgAl_2O_4$ без добавок (справа)

На рисунке 4 представлены дилатометрические кривые синтезированных порошков шпинели (сплошная линия – линия усадки, пунктирная линия – первая производная (скорость спекания)). Установлено, что при синтезе порошка шпинели с

добавкой температура начала спекания снижается, усадка более чем в два раза меньше. В дальнейшем, исходя из полученных данных и особенностей полученного порошка, будет подобран режим спекания такой керамики.

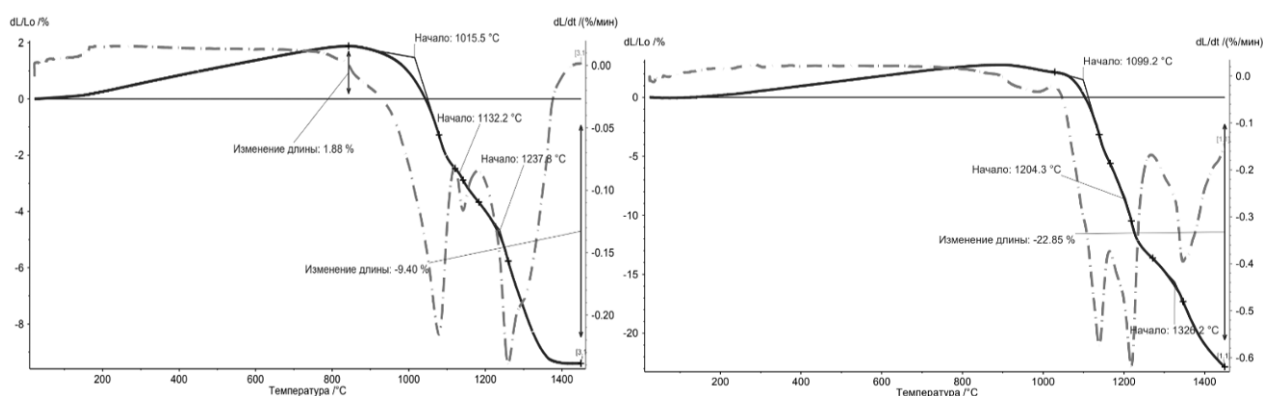


Рис. 4 Дилатометрические кривые порошка $MgAl_2O_4-HfO_2$ (слева) и $MgAl_2O_4$ без добавок (справа)

Заключение

В работе рассмотрены результаты получения порошка алюмомагниевого шпинели с добавкой оксида гафния из керамообразующего AlMg-олигомера. По результатам рентгенофазового анализа можно сделать вывод об образовании твердого раствора шпинели с оксидом гафния, наблюдаются только пики шпинели. Изучено влияние оксида гафния на микроструктуру порошка шпинели. Агломераты, присутствующие в порошке, состоят из частиц разной формы и размеров (до 10 мкм). Необходимо отметить, что в керамике каждая последующая фаза наследует структуру предыдущей, поэтому для получения высокоплотной прозрачной керамики полученный порошок необходимо измельчить до высокодисперсного состояния. Исследованы дилатометрические кривые полученных порошков, установлено влияние добавки на процесс спекания.

Список литературы

1. Лукин Е. С. и др. Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития //Конструкции из

композиционных материалов. – 2015. – №. 3. – С. 24-36.

2. Выдрик Г. А., Соловьева Т. В., Харитонов Ф. Я. Прозрачная керамика //М.: Энергия. – 1980. – Т. 96. – С. 5.

3. Гольева Е. В. и др. Влияние условий синтеза и структуры исходных нанокристаллических порошков на оптические свойства прозрачной керамики $MgAl_2O_4$ //Оптический журнал. – 2016. – Т. 83. – №. 2. – С. 67-72.

4. Агуреев Л. Е. и др. Разработка технологий создания лёгких наноструктурных материалов и получение высокочистых наноразмерных порошков алюмомагниевого шпинели для изготовления конструкций и аппаратуры космического назначения //Вестник НПО Техномаш. – 2020. – №. 1. – С. 24-27.

5. Мостовая К. С. Алюмомагниевого шпинель для получения прозрачной керамики //Новые материалы и перспективные технологии. – 2019. – С. 192-198.

6. Лукин Е. С. Теоретические основы получения и технология оптически прозрачной керамики. Учебное пособие //М.-МХТИ им. ДИ Менделеева.– 1982.–36 с. – 1982.

УДК 666.3

Данилин К.Д., Сенина М.О.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА ПОРОШКОВ И КОНЦЕНТРАЦИИ NbSi₂ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТА ИЗ MoSi₂

Данилин Кирилл Дмитриевич – магистрант 2-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; Dankir98@yandex.ru.

Сенина Марина Олеговна – 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 статье проведено исследование влияние содержания NbSi₂ и метода получения исходного порошка на свойства композита на основе MoSi₂. Шихту необходимого состава с содержанием NbSi₂ от 0 до 100 мас.% получали методами смешения и СВС. Керамические композиты были получены горячим прессованием при 1650 °С и 30 МПа. Приведены графики зависимости плотности, прочности и удельного электрического сопротивления от содержания дисилицида ниобия и способа получения порошков. Было показано, что керамика, полученная из СВС-порошков, имеет более высокое значение прочности, увеличение содержания NbSi₂ приводит к снижению параметра. Удельное электрическое сопротивление имеет экстремальный характер с максимумом для состава (Mo_{1-x}Nb_x)Si₂ и не зависит от способа получения исходных порошков.

Ключевые слова: керамика, дисилицид молибдена, дисилицид ниобия

EFFECT OF THE POWDER SYNTHESIS METHOD AND THE NbSi₂ CONCENTRATION ON THE PROPERTIES OF THE MoSi₂ COMPOSITEDanilin K.D.¹, Senina M.O.¹

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

The article studies the effect of the NbSi₂ content and the method of obtaining of the initial powder on the properties of a composite based on MoSi₂. Mixtures of the required composition were obtained by mixing and SHS methods with a content of NbSi₂ from 0 to 100 wt.%. Ceramic composites were obtained by hot pressing at 1650 °C and 30 MPa. Graphs of the dependence of density, strength and electrical resistivity on the content of niobium disilicide and the method of powder production are presented. It was shown that ceramics obtained from SHS powders have a higher strength value, an increase in the NbSi₂ content leads to a decreasing in the parameter. The electrical resistivity has an extreme character with a maximum for the composition (Mo_{1-x}Nb_x)Si₂ and does not depend on the method of obtaining of the initial powders.

Key words: ceramics, molybdenum disilicide, niobium disilicide

Введение

Керамические изделия активно используются в современном мире. Темпы развития науки диктуют новые требования для промышленных агрегатов, одним из которых является высокотемпературная печь. Основу таких печей составляют керамические нагреватели различного состава. Одними из известных и часто используемых в настоящее время являются нагреватели из дисилицида молибдена (MoSi₂). Значительным преимуществом материала является высокая рабочая температура 1800 °С, способность работать длительное время в атмосфере воздуха в диапазоне 1600 – 1700 °С не разрушаясь [1]. Такому уровню свойств способствует образование равномерной пленки из SiO₂ на поверхности нагревателя при температуре 900 °С [2]. Препятствием к обширному использованию этого материала являются низкая механическая прочность нагревательных элементов, высокая низкотемпературная ползучесть и низкое начальное электрическое сопротивление, подразумевающее использование оборудования с высоким значением пускового тока. Описанные проблемы могут быть решены посредством создания композиционного материала на основе дисилицида молибдена.

В работе [3] проводилось изучение влияния ZrB₂ на свойства MoSi₂. Композиционные образцы различного состава спекали методом искрового плазменного спекания, что позволило авторам получить плотные образцы способные длительное время находиться под воздействием высоких температур без значительного ухудшения свойств. При всех положительных тенденциях, введение ZrB₂ приводит к ухудшению электрофизических свойств керамики. Авторами работы [4] были рассмотрены различные варианты составов для получения композитов на основе NbSi₂ в качестве материала для изготовления лопаток газотурбинных двигателей. Одним из перспективных является разработка композита с использованием дисилицида молибдена. Использование такого материала позволило снизить удельный вес изделия, повысить рабочую температуру и уменьшить ползучесть изделий. Исследования, проведенные ранее в работе [5], показали, что невозможно достаточно равномерно распределить дисилициды между собой механическим смешением порошков. В связи с этим было принято решение об использовании порошков дисилицидов, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), позволяющим одновременно

получать двойные дисилициды с равномерным распределением частиц между собой [6,7].

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья в работе был использован высокочистый коммерческий порошок MoSi_2 и NbSi_2 (ООО "Plasmocer", Moscow), полученные магниотермическим восстановлением. На ряду с указанным методом использовали порошок, полученный методом СВС с рассчитанным содержанием дисилицида ниобия ($\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Si}_2$ ($1 \leq x \leq 0$ с шагом 10 мас.%).

Порошки смешивали и измельчали в планетарной мельнице в среде изопропанола в течение 2 часов. Измельченные порошки помещали в сушильный шкаф до полного удаления спирта. Сырцы готовили одноосным двусторонним прессованием (200 МПа) в стальной пресс-форме диаметром 25 мм. Образцы керамики получали горячим прессованием в графитовой пресс-форме при температуре 1650 °С в течение 30 минут в среде аргона с максимальным нагружением 30 МПа. Плотные керамические цилиндры диаметром 25 мм и высотой ≈ 5 мм распиливали прецизионной пилой на балочки размером $20 \times 5 \times 5$ мм.

На балочках проводили последующие физико-механические исследования:

- 1) Плотность изучали методом насыщения тела жидкостью и последующим гидростатическим взвешиванием. В качестве жидкой фазы использовали дистиллированную воду.
- 2) Прочность при трехточечном изгибе изучали с помощью машины для механических исследований (Instron 5581, UK).

Расчет проводили по формуле:

$$\sigma_{bf} = \frac{3Pl}{2bh^2} \times 10^6, \text{ (МПа)},$$

где P – разрушающее напряжение, (Н); b и h – ширина и высота соответственно, (мм); l – расстояние между опорами, на которых располагался образец, (мм).

Погрешность в проведении эксперимента составляла $\pm 1\%$.

- 3) Удельное электрическое сопротивление измеряли четырех-зондовым методом пропусканием электрического тока в интервале от 0.1 до 1А (с шагом 0.1А) сначала со знаком «+», затем со знаком «-». Конечное значение напряжения рассчитывали по формуле:

$$U_a = \frac{U_+ + U_-}{2}$$

Результаты и их обсуждения

Проведенные исследования плотности представлены на рисунке 1. Показано, что увеличение содержания дисилицида ниобия ведет к увеличению плотности керамических образцов, полученных смешением. Образцы, полученные

методом СВС обладали высоким значением плотности с последующим снижением плотности, выходящим на плато с увеличением содержания NbSi_2 . Такой эффект может быть связан с образованием закрытых пор.

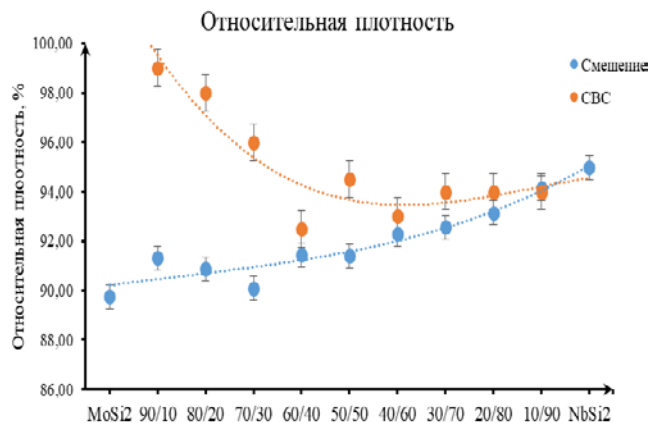


Рисунок 1. Зависимость плотности керамических образцов от содержания NbSi_2

Результаты исследования прочности при трехточечном изгибе (рис. 2) показали, что образцы, изготовленные методом СВС имеют большие значения прочности, чем аналогичные образцы, изготовленные смешением. Увеличение содержания NbSi_2 приводит к снижению значений прочности при изгибе. Полученные значения могут объясняться несколькими причинами: низкой прочностью зерна дисилицида ниобия, неравномерным распределением порошков дисилицидов между собой и образованием закрытых пор, что коррелирует с полученными значениями плотности.

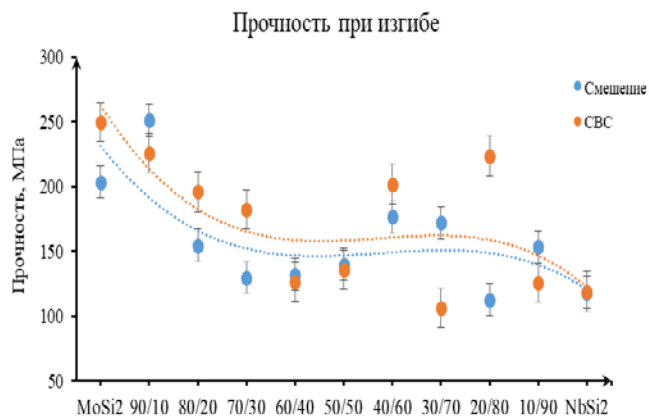


Рисунок 2. Зависимость прочности при трехточечном изгибе от содержания NbSi_2

Дисилицид молибдена известен хорошей проводимостью равной 26 мкОм·см. Полученная зависимость удельного электрического сопротивления (рис. 3) для порошков, полученных различными методами в обоих случаях имеет экстремальный характер с максимальным значением 360 мкОм·см для состава, содержащего 50 мас.% дисилицида ниобия. Такой ход кривой может объясняться искажением кристаллической решетки, которое привело к образованию большого количества дефектов.

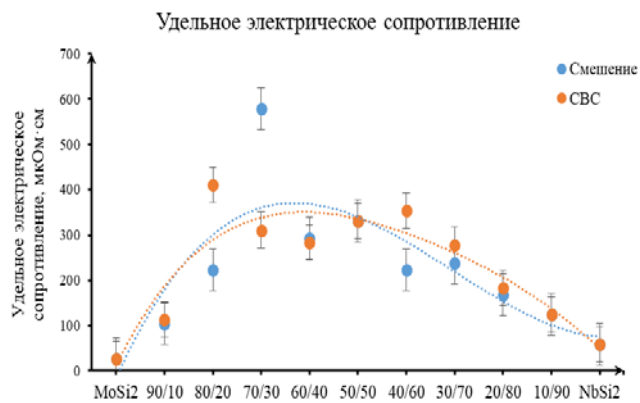


Рисунок 3. Зависимость удельного электрического сопротивления от содержания $NbSi_2$

Выводы

В работе было проведено исследование влияния метода синтеза порошков и содержания дисилицида ниобия на физико-химические свойства керамических композитов состава $(Mo_{1-x}Nb_x)Si_2$ ($1 \leq x \leq 0$ с шагом 10 мас.%). Проведенные исследования показали, что образцы, полученные из СВС-порошков имели более высокие значения прочности по сравнению с образцами, полученными смешением, однако в обоих случаях наблюдалось снижение прочности при увеличении содержания $NbSi_2$, что можно объяснить образованием закрытых пор. Такое предположение подтверждается данными, полученными при изучении плотности композитов. Получены данные о зависимости удельного электрического сопротивления от содержания $NbSi_2$, исходя из которых можно сделать вывод, что удельное электрическое сопротивление не зависит от способа получения исходного порошка. Изменение удельного электрического сопротивления образцов обусловлено искажением кристаллической решетки композита при увеличении содержания дисилицида ниобия.

Список литературы

1. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. М: Металлургия, 1979, стр. 271.;
2. Hillig W. B., Usta M. Formation kinetics of $MoSi_2$ and Mo_5Si_3 by the reactive diffusive siliciding of molybdenum // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1997. – Т. 80. – №. 7. – С. 1723-1726.;
3. Сорокин О.Ю., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А., Осин И.В. Метод гибридного искрового плазменного спекания: принцип, возможности, перспективы применения // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S6. С. 11–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-11-16.;
4. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Ефимочкин И.Ю. Высокотемпературные Nb-Si композиты // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение»*. 2011. №. SP2. С. 164-173.;
5. Danilin K. D. et al. Physical and chemical properties of composite $(Mo_{1-x}Nb_x) Si_2$ // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2019. – Т. 1347. – №. 1. – С. 012053.;
6. Овсепян А. О., Тадевосян Д. Р. Исследование процесса получения дисилицида молибдена из молибденитовых концентратов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Министерство труда и социальных вопросов “Вестник” журнала „Металлургия, материаловедение, пользование. – 2014. – Т. 17. – №. 1. – С. 19-25.;
7. B Yen B. K., Aizawa T., Kihara J. Influence of Powder Composition and Milling Media on the Formation of Molybdenum Disilicide by a Mechanically Induced Self-Propagating Reaction // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1996. – Т. 79. – №. 8. – p. 2221-2223.

УДК 666.952

Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н.

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧЕАКТИВИРОВАННЫХ ГЛИН НА СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Дмитриева Екатерина Алексеевна – обучающийся 1-го года аспирантуры кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; ekaterina.dmitriewa2010@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, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

В статье рассмотрено влияние щелочей на пуццоланическую активность глин. Показано, что, щелочеактивированные глины способны стать альтернативой глинам, обжигаемым привычным путем – без добавок. Изучено влияние щелочеактивированных глин на свойства портландцемента.

Ключевые слова: щелочеактивированные глины, пуццолановая активность, портландцемент, активаторы пуццолановой активности, геополлимер.

THE EFFECT OF ALKALI ACTIVATED CLAYS ON THE PROPERTIES OF PORTLAND CEMENT

Dmitrieva E.A., Potapova E.N.

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

The article considers the effect of alkalis on the pozzolanic activity of clays. It is shown that alkali-activated clays can become an alternative to clays fired in the usual way - without additives. The effect of activated clay alkalis on the properties of Portland cement has been studied.

Key words: alkali activated clays, pozzolan activity, Portland cement, activators of pozzolan activity, geopolymer.

Введение

Бетон – второе вещество на Земле по объемам использования после воды, и поэтому его производство оказывает значительное воздействие на окружающую среду. На самом деле бетон обладает низким уровнем воздействия и выделяет куда меньше CO₂ и энергии на тонну, чем другие материалы, такие как железо, сталь и даже кирпич. Но ввиду огромных объемов его повсеместного применения, его доля в антропогенных выбросах CO₂ составляет 8% [1-2].

Бетон – незаменимый материал. Он необходим для строительства домов, дорог, мостов и плотин. Строительству без него не обойтись, но возможно существенно сократить его углеродный след. Основной компонент для производства бетона – цемент. Используемый сегодня цемент называется портландцементом, который получается путём обжига известняка и глины, при температуре 1450 °С. Основным источником выбросов углекислого газа является известняк, который разлагается на оксид кальция и углекислый газ при температуре свыше 900 °С.

Но отказаться от применения портландцемента нельзя, потому что ни один материал не обладает настолько сильным вяжущим эффектом. Но можно заменить его большую часть другими материалами с меньшим углеродным следом. Многие страны ищут решения этой проблемы [3-5]. Установлено, что глина может быть очень химически-активным материалом, когда её обжигают, то есть нагревают примерно до 800 °С, что значительно меньше 1450 °С. Но самое главное, при этом не выделяется CO₂, который выделяется в ходе разложения известняка [3]. Термообработанная глина будет выполнять роль пуццоланической добавки,

которая в комплексе с портландцементным клинкером образует новый цемент с меньшим углеродным следом.

При этом существует разные подходы при подготовке глин к обжигу. Например, предварительная обработка глин различными веществами – солями, гидроксидами и кислотами. Но для каждой группы глин необходимо подбирать оптимальные режимы обжига и определять способ предварительной обработки, чтобы достичь максимальных показателей активности, и впоследствии – прочности цемента. При некорректных условиях термообработки и пробообработки, глина способна ухудшить свойства затвердевшего цемента за счет неразложившихся кристаллических фаз, которые будут разрушать структуру бетонного камня [6].

Экспериментальная часть

Для исследования свойств цемента с термоактивированными глинами были выбраны 2 образца алюмосиликатных компонентов с разным химическим составом (табл. 1). Для термоактивации глин были использованы 1М растворы щелочей – NaOH (20 %) и KOH (20 %).

С помощью рентгенофазового анализа, дифференциально-термического анализа и инфракрасной спектроскопии были исследованы образцы глин до и после термообработки. Установлено, что температура и время обжига существенно влияют на активность глин (табл. 2). Максимальной активностью характеризуется Глина 1 (427 мг/г), обожженная при T = 900 °С в течение 60 мин. А также Глина 2 (390 мг/г), обожженная при T = 850 °С в течение 60 мин.

Таблица 1 – Химический состав алюмосиликатных компонентов

Наименование алюмосиликатов	Содержание, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	TiO ₂
Глина 1	62,30	21,70	5,42	6,32	1,93	-	2,33	-
Глина 2	53,28	19,45	7,40	12,72	3,22	1,00	2,27	0,66

Таблица 2 – Изменение активности глин в зависимости от режимов обжига

Компонент	Температура обжига, °С ($\tau = 60$ мин)	Количество СаО, поглощенного 1 г добавки, мг	Время обжига, мин ($T = \text{const}$, °С)		Количество СаО, поглощенного 1 г добавки, мг
			900	850	
Глина 1	800	320	30	300	
	850	350	60	427	
	900	427	90	380	
	950	385	120	350	
Глина 2	750	315	30	350	
	800	320	60	390	
	850	390	90	360	
	900	320	120	330	

Известно, что оказывать влияние на пуццоланическую активность могут и добавки-активаторы, с помощью которых можно регулировать режимы термообработки. Так, добавки-щелочи способны запускать процессы пилларирования. Пилларирование – частный случай интеркалирования (изменение структуры вещества), при котором осуществляется внедрение неорганических соединений в межслоевое пространство. В результате пилларирования происходит гидролиз ионов металлов с образованием полядерных гидроксокомплексов – то есть, пилларирующий раствор.

Так как Глина 1 является монтмориллонитовой (в составе преобладает минерал монтмориллонит), а Глина 2 – иллитовой (в составе преобладает минерал иллит), оба алюмосиликата относятся к слоистым алюмосиликатам со структурой 2:1. Это означает, что

октаэдрическая (О) сетка заключена между кремнекислородными тетраэдрами (Т) – структура ТОТ, образующая так называемый пакет.

В водном растворе щелочи глины набухают, происходит увеличение расстояния между алюмосиликатными слоями. Через некоторое время, модифицированный материал просушивали и термообработывали при $T < 950$ °С.

Определение активности термоактивированных в присутствии щелочей глин позволило установить, что активность для Глины 1 увеличилась до 590 мг/г при тех же режимах обработки ($T = 900$ °С, $\tau = 60$ мин), а также до 560 мг/г при $T = 800$ °С, $\tau = 60$ мин. То есть является возможным снизить температуру обжига на 100 °С, увеличив показатель активности (рис. 1 – а).

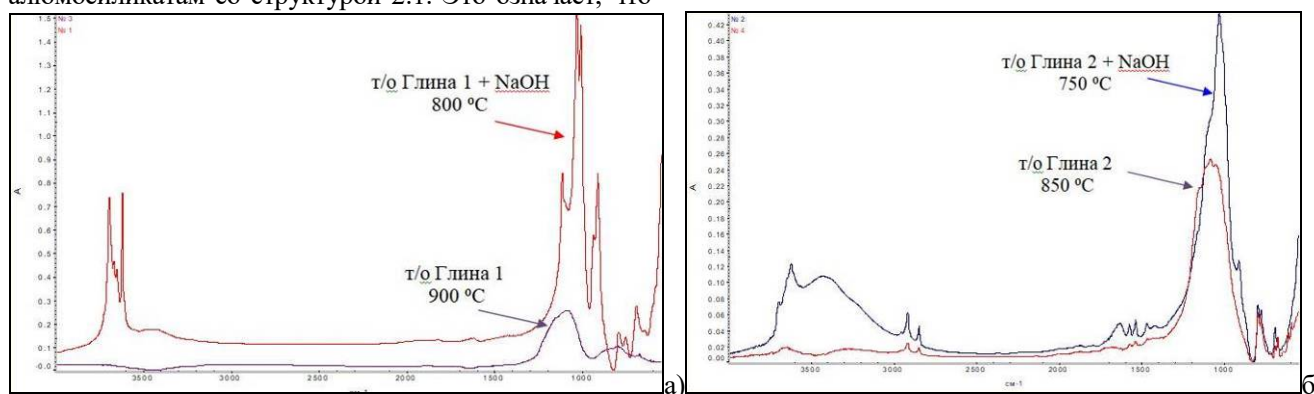


Рис. 1 – Инфракрасная спектрограмма: а – Глина 1, б – Глина 2

Аналогичные результаты получены для Глины 2 состава (рис. 1 – б). Пуццоланическая активность при температуре обжига $T = 850$ °С и времени обжига $\tau = 60$ мин составила 530 мг/г добавки, а при $T = 750$ °С и $\tau = 60$ мин – 490 мг/г.

Чтобы подтвердить полученные данные по активности глин, на следующем этапе были изучены свойства цемента в присутствии термоактивированных глин.

Установлено, что при добавлении глин в цемент существенно повышается нормальная густота

цементного теста и сроки схватывания (табл. 3). Так, для Глины 1, термоактивированной в присутствии NaOH показатель нормальной густоты возрастает до 35,9 % (для бездобавочного (БД) цемента этот показатель – 28,0 %). Аналогично изменяются и сроки схватывания – начало 125 мин, конец – 160 мин. При этом улучшаются показатели водопоглощения (W) и пористости (П) – 11,4 % и 12,1 % соответственно (для БД цемента эти показатели – 12,7 % и 13,2 % соответственно).

Таблица 3 – Свойства цемента с термоактивированными глинами

Составы	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин		W, %	П, %
		начало	конец		
БД	28,0	110	150	12,7	13,2
Глина 1	35,0	115	155	12,3	12,8
Глина 1 + КОН	35,8	120	143	11,9	12,4
Глина 1 + NaOH	35,9	125	160	11,4	12,1
Глина 2	33,0	110	135	11,0	12,6
Глина 2 + КОН	33,7	123	140	11,7	12,3
Глина 2 + NaOH	34,9	130	185	11,3	11,9

Следует отметить, что свойства цемента с Глиной 1 и Глиной 2 меняются не существенно, что подтверждает возможность расширения сырьевой базы при производстве цемента.

На следующем этапе была изучена прочность цемента с термоактивированными глинами (рис. 2).

Портландцемент с щелочеактивированной Глиной 1-го состава характеризуется максимальной прочностью – 41,5 МПа при изгибе (рис. 2 – а) и 75,6 МПа при сжатии (рис. 2 – б) на 28 сут твердения (рис. 2).

Эти показатели существенно выше по сравнению с БД образцами (32,5 МПа при изгибе, 63,8 МПа при сжатии).

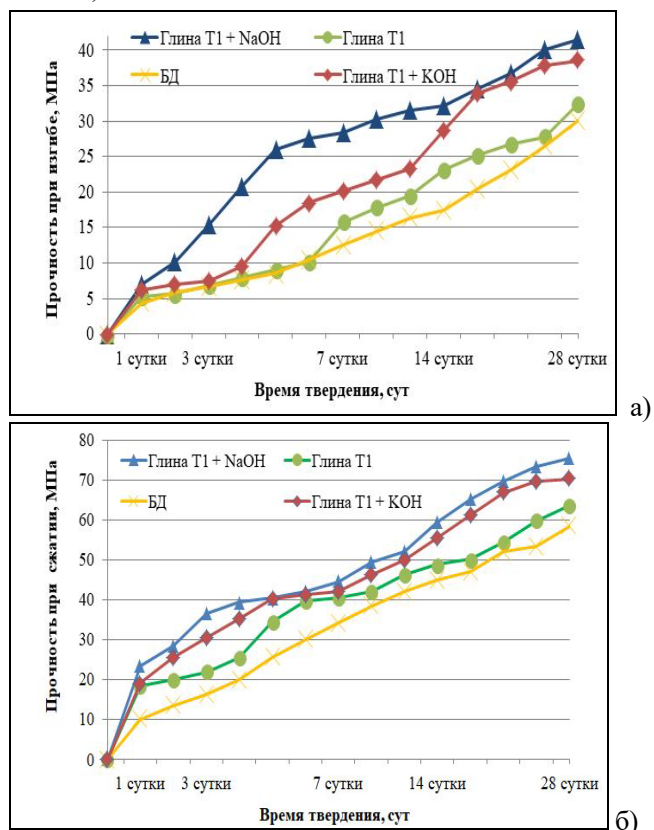


Рис. 2 – Прочность цемента с термоактивированной Глиной 1: а – при изгибе; б – при сжатии

Похожие результаты получены для цемента с Глиной 2-го состава. Прочность при изгибе достигает 40,5 МПа, а при сжатии – 79,3 МПа. Следует отметить, что добавки-щелочи практически одинаково влияют на активность глин. Поэтому показатели прочности не сильно изменяются в зависимости от выбранной добавки-активатора.

Заключение

Таким образом, в результате проведенной работы установлено, что с помощью добавок-щелочей можно снизить температуру обжига на 100 °С, при этом активность глин возрастает до 560 мг/г (Глина T1 + NaOH).

Изучены свойства цементного теста в присутствии термоактивированных глин. Нормальная густота и сроки схватывания увеличиваются с повышением содержания добавки в смеси. При этом прочность цементного камня увеличивается в 1,5-2 раза по сравнению с бездобавочным цементом (75,6 МПа при сжатии, 41,5 МПа при изгибе).

Установлено, что добавки щелочей КОН и NaOH могут быть использованы в качестве активаторов алюмосиликатов. При этом конечная прочность цемента практически не отличается в зависимости от выбранной добавки.

Список литературы

1. Scrivener K.L., John V.M., Gartner E.M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry // Cement and concrete Research, 2018, № 114. Pp. 2-26.
2. Chucholowski C., Muller H., Thienel K.-C. Improving the recyclability, environmental compatibility and CO₂ balance of autoclaved aerated concrete by replacing sulphate carrier and cement with calcined clays // 6th Intern. Conf. on Autoclaved Aerated Concrete. Postdam, 2018. P. 19.
3. Dmitrieva E., Potapova E. The effect of heat-treated polymineral clays on the properties of Portland cement paste // Materials Today: Proceedings, 2021. Vol. 38 (№ 4). Pp. 1663-1168.
4. Yang K., Jung Y., Cho M., Tae S. Effect of supplementary cementitious materials on reduction of CO₂ emissions from concrete // Journal of Cleaner Production, 2015. № 113. Pp. 774-783.
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.

УДК 666.3.046.4

Егорова Д.А., Попова Н.А., Лукин Е.С.

ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ (ОБЗОР)

Егорова Дарья Алексеевна – магистрант 1-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; numizmat0304@mail.ru

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

Лукин Евгений Степанович – доктор технических наук, профессор 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 рассмотрены основные виды оптически прозрачных керамических материалов на основе окиси алюминия, и оксида иттрия. Разобраны основные технологические принципы и особенности, условия получения высокопрочных, оптически прозрачных, поликристаллических материалов. Особое внимание уделено принципу выбора добавок. Обозначены дальнейшие перспективы исследования в области подбора модифицирующих добавок для получения оптически прозрачной керамики высокого качества.

Ключевые слова: технология керамики, оптически прозрачная керамика, корундовая керамика, светопропускание керамики.

OPTICALLY TRANSPARENT CERAMICS BASED ON ALUMINUM OXIDE (REVIEW)

Egorova D.A.¹, Popova N.A.¹, Lukin E.S.¹

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

The review article considers the main types of optically transparent ceramic materials based on aluminum oxide, yttrium and other metal oxides. The main technological principles and features, conditions for obtaining high-strength, optically transparent, polycrystalline materials are analyzed. Particular attention is paid to the principle of choosing additives. Further prospects for research in the field of selection of modifying additives for obtaining high quality optically transparent ceramics are outlined.

Keywords: ceramic stechnology, optically transparent ceramics, corundum ceramics, lighttransmission of ceramics.

Введение

Прозрачные керамические материалы находят широкое применение в ряде отраслей науки и техники благодаря особенностям своего строения и свойствам, присущим данному классу материалов. Беспористая структура, высокая плотность прозрачной керамики делает ее наиболее устойчивой к действию агрессивных сред. Светопропускание, возможность получения изделий с высоким классом обработки поверхности при шлифовке и полировке такой керамики расширяет области применения, при этом другие свойства, присущие аналогичным по составу материалам, остаются неизменными, а в некоторых случаях становятся еще лучше.

Первым материалом, из которого была получена прозрачная поликристаллическая керамика, был Al_2O_3 . В 1959 году в США фирмой General Electric Company впервые был синтезирован новейший керамический материал с фирменным названием Lucalox и Ittralox. Впервые из порошков Al_2O_3 (Lucalox) и Y_2O_3 (Ittralox) была изготовлена поликристаллическая керамика, пропускающая свет. Новый материал обладал высокой прочностью, имел структуру металла и почти такую же способность пропускать свет, как стекло, что явилось результатом полного устранения в материале микропористости. Светопропускание пластины из материала Lucalox толщиной 0,75 мм в области

видимого спектра составляло до 90%, этот материал сохранял прочность до 1980°.

Наибольшее применение в то время и по сей день находит прозрачная керамика на основе окиси алюминия. Она используется в качестве материала для изготовления оболочек натриевых ламп высокого давления, для панелей инфракрасных ламп, применяемых для испытаний материалов головных частей ракет, а также благодаря высоким электроизоляционным свойствам при высоких температурах — для изготовления подложек интегральных микросхем.

Особенности получения прозрачной поликристаллической керамики на основе корунда

Рассматривая публикации по технологии прозрачной керамики из оксидов и их соединений, следует утверждать, что получить беспористую прозрачную керамику можно только вводя в состав добавки оксидов, которые образуют твердые растворы с основным оксидом, что во всех случаях приводит к образованию в кристаллической решетке дефектов в виде вакансий по катиону и аниону. Концентрацию вакансий можно регулировать количеством добавки и, соответственно, добиваться действия при спекании механизма вязкого течения вакансий, что обеспечивает полное удаление пористости и получение оптической прозрачности.

Прозрачность керамики в большей степени

зависит от разности коэффициентов преломления фаз в составе керамики [1]. Основные факторы, влияющие на светопропускание керамики, это многофазность, взаимное расположение кристаллов, их размер, наличие стекловидных и газовых фаз. [2] Если керамика состоит из нескольких кристаллических фаз с разными коэффициентами преломления, то прозрачность будет хуже. Ориентация кристаллов в пространстве улучшает светопропускание. Размер кристаллов также имеет большое значение в рассеивании света. Если длина волны падающего света, равна диаметру кристалла, то будет максимальное рассеивание света, а значит худшая прозрачность.

Фирмой Джeneral электрик исследованы технологические особенности получения прозрачной керамики из Al_2O_3 с добавкой MgO: влияние на спекание и прозрачность количества добавки MgO, вида используемой Al_2O_3 , температуры прокаливания прессовок, режима и температуры обжига и последующего прокаливания изделий на воздухе. Показано, что для получения достаточно высокой прозрачности можно использовать Al_2O_3 с чистотой 99,0% и более, при этом лучшие результаты получены при применении более чистого сырья. MgO вводится в виде растворимой соли, которая в шликере перемешивается с Al_2O_3 и затем осаждается на ней в виде $Mg(OH)_2$. После высушивания порошок подвергают тонкому измельчению и из него прессуют изделия, которые предварительно обжигают при 1200—1300°C для разложения $Mg(OH)_2$ и образования твердого раствора. Окончательный обжиг проводят в среде H_2 или в вакууме при температуре не ниже 1750°C. Температура обжига может достигать 1950°C. Спеченные изделия необходимо подвергнуть прокаливанию на воздухе при температуре 1500°. Количество вводимого MgO должно составлять 0,1—0,2 масс %. Лучшие результаты получены с добавкой 0,1% MgO, при этом линейное светопропускание в ИК-области спектра достигает 78-80 %. При введении MgO меньше 0,1% поры из материала полностью не удаляются, а если MgO больше 0,1%, на границах кристаллов образуется шпинель ($MgO \cdot Al_2O_3$), у которой коэффициент преломления меньше, чем у Al_2O_3 , что приводит к рассеянию света и уменьшению прозрачности. [3]

В дальнейших исследованиях технологии прозрачной керамики из оксида алюминия всегда использовали добавку MgO- оксид магния, которая в количествах до 0,3 % масс образует твердый раствор с оксидом алюминия под названием шпинель, которая препятствует рекристаллизации корунда. Такой способ ограничения роста кристаллов называется методом Кобла и используется по сей день практически в любой технологии получения корундовой керамики. [4] Важно, чтобы добавка полностью растворялась в решетке основного оксида, не выделялась в виде второй фазы и не образовывала химического

соединения.

Кристаллы корунда имеют гексагональную кристаллическую решетку с параметрами $a_0=4,759 \text{ \AA}$ и $c_0=12,991 \text{ \AA}$. При образовании твердых растворов с различными оксидами параметры решетки изменяются. В зависимости от величины ионного радиуса катиона оксида добавки значение параметров либо увеличивается, либо уменьшается, но всегда относительное изменение больше у меньшего по величине параметра. [5] При введении MgO в Al_2O_3 параметры «a» и «b» увеличиваются в большей чем «с», поэтому при спекании рост кристаллов активнее идет в направлениях «a» и «b» и кристаллы приобретают изометричную форму и уменьшаются в размерах, следовательно, структура становится равнокристаллитной. В последующих исследованиях стали вводить дополнительно к MgO добавки Y_2O_3 , BeO, La_2O_3 , ZrO_2 , CaO, NiO, которые в небольших количествах 0,05-0,5 масс % образуют твердые растворы с Al_2O_3 , в некоторой степени снижая температуру обжига.

Следует обратить внимание на другие оксиды, которые образуют с оксидом алюминия твердые растворы, но не рассматривались в предыдущих исследованиях. Таких оксидов немного-это оксиды хрома, скандия, галлия, диоксид титана.

Наиболее интересной является добавка оксида хрома – Cr_2O_3 . Данный оксид имеет гексагональную кристаллическую решетку, близкую к решетке $\alpha-Al_2O_3$, поэтому оксид хрома образует с оксидом алюминия непрерывный ряд твердых растворов. Ионный радиус катиона Cr^{+3} равен 0,035 нм, ионный радиус катиона Al^{+3} – 0,057 нм. Это значит, что при образовании твердых растворов во всех случаях параметр решетки будет уменьшаться. Эта закономерность дает для всех составов увеличение энергии кристаллической решетки, что приводит к увеличению твердости кристаллов, уменьшению размера и увеличению прочности. [6] Изменение параметров кристаллической решетки при образовании твердых растворов приводит к образованию сжатых и растянутых зон в кристаллической решетке, что всегда инициирует возникновение дефектов- вакансий по катиону, что способствует процессу удаления пор. Все это вызывает надежду на успех в получении прозрачности материала. Следует также отметить, что у гидроксида алюминия произведение растворимости $PP=10^{-33}$, у гидроксида хрома $PP=5,4 \cdot 10^{-31}$. Это позволяет использовать при приготовлении порошков составов оксида алюминия с оксидом хрома метод совместного химического осаждения, что позволяет получать при этом процессе твердые растворы гидроксидов, что обеспечивает равномерное распределение добавки по объему частиц оксида алюминия.

Следующей оксидной добавкой, которая образует твердый раствор с оксидом алюминия, является оксид скандия. Ионный радиус скандия $r=0,083$ нм. При образовании твердого раствора параметры решетки оксида алюминия будут

увеличиваться, однако это увеличение относительно неравномерное. Большое относительное увеличение параметра будет поосиа, которое имеет меньшее значение. Поэтому при спекании кристаллы будут иметь изометричную форму и небольшие размеры. Таким образом, перспективы эффективного действия добавки оксида скандия можно ожидать при изготовлении высокодисперсного порошка твердых растворов и проведении специального режима обжига.

Можно ожидать эффективного действия на спекание образцов из оксида алюминия от добавок оксида галлия, который образует твердый раствор в широкой области составов и при сравнительно низких температурах. Твердый раствор устойчив до 2000°C. Ионный радиус катиона Ga^{+3} равен 0,062 нм, различие с ионным радиусом Al^{+3} совсем небольшое. В связи с небольшой разницей в ионных радиусах при образовании твердых растворов катион галлия может внедряться в междоузлия кристаллической решетки алюминия, тем более, что $\alpha-Ga_2O_3$ имеет гексагональную решетку. При изготовлении твердых растворов возможно использование совместного химического осаждения гидроксидов алюминия и галлия, так как у гидроксида галлия $PR=5 \cdot 10^{-37}$.

При изучении технологии прозрачных материалов установлено, что введение одновременно добавок с разным зарядом катиона очень эффективно влияет на процесс спекания и на значение получаемых свойств за счет изменения концентрации вакансий. [7] Добавкой, которую можно использовать дополнительно к указанным, является двуокись титана. Еще в 1950 году появилась статья о получении плотной керамики из оксида алюминия с добавкой 1 масс% TiO_2 , которая спекается в воздушной среде до беспористого состояния при 1550°C. TiO_2 - нестехиометричный оксид, в вакууме теряет кислород, что существенно влияет на электрические свойства керамики. TiO_2 образует с оксидом алюминия твердый раствор.

Влияние газовой среды на процесс спекания крайне значительно и зависит, в первую очередь, от химической природы материала. Связано это с тем, что спекание материала определяется видом вакансий, а газовая среда способствует образованию вакансий. [8] Если рассматривать оксид алюминия, то здесь скорость спекания определяется скоростью диффузии кислорода. Поэтому спекание Al_2O_3

происходит быстрее при обжиге в водороде за счет повышения концентрации анионных вакансий.

Заключение

Развитие теории твердофазного спекания, появление новых технологий изготовления особо чистых материалоусовершенствованиевысокотемпературногообжигапозволилиподнятьсянаболеевысокую степень развития науки и техники. Благодаря этому еще в XX веке появился новый, прогрессивный материал Lucalox. Оптически прозрачная поликристаллическая керамика на основе корунда является наиболее широко применяемой в различных областях промышленности. Важную роль в изготовлении прозрачной керамики высококачестваиграетчистотаисходногосырьяиграмотновыстроенныйрежим временно-температурного обжига. Более глубокому и подробному изучению подвергаются составы на основе оксида алюминия с добавками оксидов скандия, хрома, галлия и титана. Это представляет большой интерес для дальнейших исследований.

Список литературы

1. У. Д. Кингери. Введение в керамику. М.: Издательство литературы по строительству, 1967, 494 с. 2. Като С. – «Киндзоку», 1971, 41, №6, 75.
3. Bates C.H., Drew C.J., Kele R.S. Simplified process for preparation translucent alumina tubes from boehmite powder. — Trans. Brit. Ceram. Soc., 1971, vol. 70, № 4, p. 128 - 130.
4. Кинджери У. Д. Кинетика высокотемпературных процессов. М., 1965, 234-248.
5. Лукин Е. С., Попова Н. А., Глазачев В. С., Куликов Н. А. Технология, свойства и применение прозрачной оксидной керамики, перспективы развития // Конструкции из композиционных материалов. 2015. №3. с. 24-36.
6. Гегузин Я. Е. Очерки о диффузии в кристаллах. — М.: Наука, 1974. - 252 с.
7. J. Pappis and W.D. Kingery, Electrical properties of single and poly crystalline alumina at high temperatures // J. Am. Ceram. Soc. Vol. 44, 1961. P. 459.
8. R.L. Cobll. Effecto-otmosphere on the Sintering Alumine., J. of the American Ceramic Society, 1962, Vel. 45, №3, 123-127.

УДК 667.6

Елизарова Ю.А., Волобуева Т.М., Захаров А.И.

ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ ПАССИВНЫХ СИСТЕМ ТЕРМОРЕГУЛЯЦИИ

Елизарова Юлия Александровна – инженер-технолог отдела разработки лакокрасочных покрытий и материалов АО «Композит», elizarovaua@mail.ru;

Россия, Королев, улица Пионерская, дом 4

Волобуева Татьяна Михайловна – 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, д. 9.

Захаров Александр Иванович – доктор технических наук, профессор кафедры общей технологии силикатов;

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

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, д. 9.

В статье рассмотрены особенности и ключевые методы пассивных систем терморегуляции.

Ключевые слова: степень черноты, коэффициент теплового излучения, излучательная способность.

EMISSIVITY OF THERMAL CONTROL COATINGS OF PASSIVE THERMAL CONTROL SYSTEMS

Elizarova Y.A.^{1,2}, Volobueva T.M.², Zakharov A.I.²

¹ JSC «Kompozit», 141010, Russia, Moscow region, Korolev city, Pionerskay, 4

² D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the features and key methods of passive thermoregulation systems.

Key words: emissivity, thermal emissivity, emittance.

Введение

Для обеспечения теплового баланса применяются системы активного и пассивного терморегулирования. Применение систем активной терморегуляции зачастую невозможно ввиду сложных геометрических конфигураций и массогабаритных требований, а также из-за высокой стоимости подобных систем. Использование пассивных систем терморегуляции позволяет избежать сложного, дорогостоящего проектирования и изготовления системы активной терморегуляции и снизить массогабаритную нагрузку.

В качестве пассивной системы терморегуляции применяются терморегулирующие покрытия (ТРП).

В зависимости от оптических характеристик, способности покрытия поглощать или отражать лучистую энергию ТРП классифицируются следующим образом:

1. Покрытия класса «истинные поглотители» ($\alpha_s \rightarrow 1, \epsilon \rightarrow 1$) – покрытия, передающие тепло от объекта с более высокой температурой объекту с более низкой температурой, обеспечивая интенсивный теплообмен. Черные покрытия класса «истинный поглотитель» в основном применяются на внутренних поверхностях оптических приборов для снижения отражения света от поверхностей и на внешние поверхности для поглощения солнечного излучения;

2. Покрытия класса «солнечные отражатели» ($\alpha_s \rightarrow 0, \epsilon \rightarrow 1$) – покрытия с высокой отражающей способностью, отражают падающий свет и тепловое излучение солнечного теплового потока, что позволяет уменьшить влияние солнечного теплового потока на тепловой режим, поддерживая температуру элементов конструкции в рабочем

диапазоне и повышая эффективность систем терморегулирования для сброса тепла в окружающее пространство, чтобы снизить температуру элементов конструкции;

3. Покрытия класса «солнечные поглотители» ($\alpha_s \rightarrow 1, \epsilon \rightarrow 0$) – применяют на аппаратуре, которая работает в периодическом режиме, но для которой в выключенном состоянии требуется подведение энергии извне для поддержания стабильной температуры, не допуская выхода за нижнюю температурную границу;

4. Покрытия класса «истинные отражатели» ($\alpha_s \rightarrow 0, \epsilon \rightarrow 0$) – используют в основном на поверхностях, подвергающихся одновременно нагреву реактивными струями двигательных установок и конвективному охлаждению [1, 2].

Для обеспечения надежной работы системы пассивной терморегуляции необходимо четко понимать условия и тепловые нагрузки на материал. В зависимости от условий и тепловых режимов подбираются связующее, пигменты, функциональные добавки и их соотношение для получения ТРП [3].

Пигменты, функциональные добавки, их соотношения и наполнение подбираются исходя из природы пленкообразователя для придания определённых декоративных (цвет, блеск, матовость), функциональных и оптических (коэффициенты отражения α_s и излучения ϵ) свойств. Для покрытий класса «солнечные отражатели» применяются белые пигменты и наполнители: порошки комплексных соединений оксидов и фторидов щелочноземельных металлов (Ba, Ca, Mg) со стабилизирующими добавками, так как они

обладают высокой отражательной способностью [4, 5].

Для покрытий класса «истинные поглотители» применяются черные пигменты и наполнители: сажа, графит, природные и синтетические черные железокислые пигменты и сульфид сурьмы. Они обладают высокой излучательной способностью ($\epsilon \sim 0,9$ при толщине 80 – 100 мкм). Ими покрывают радиаторы, применяемые для отвода тепла в космических силовых установках [2, 6 - 9].

В основу пассивных систем положено использование наносимых на поверхность ТРП, обеспечивающих необходимый режим лучистого теплообмена между поверхностью и окружающим пространством. Эффективность этих покрытий характеризуется поглотительной способностью и излучательной способностью ТРП, которые зависят как от технологии изготовления покрытия, так и от действия внешних факторов на покрытие.

Для систем пассивной терморегуляции, направленной на уменьшение тепловой нагрузки, применяются покрытия с высокой излучательной способностью ϵ .

Коэффициент излучения ϵ - отношение мощности излучения объекта при данной температуре к мощности излучения абсолютно черного тела, обычно вычисляется по измеренным значениям коэффициента отражения в спектральном диапазоне от 3 до 40 мкм.

Методы измерения коэффициента излучения ϵ можно разделить на три группы:

1. Калориметрические методы;
2. Радиационный метод;
3. Рефлектометрические методы.

Калориметрический и радиационный методы являются прямыми методами, так как позволяют определять коэффициент излучения по тепловому потоку, излученному поверхностью исследуемого образца. Калориметрический метод позволяет определять излучательную способность по измеренному тепловому потоку, излученному образцом, в то время как радиационный метод позволяет определять излучательную способность по измеренному тепловому потоку излученному исследуемым образцом и измеренному тепловому потоку, излученному черным телом. Рефлектометрические методы, являются косвенными, поскольку позволяют определять коэффициент излучения по измеренной отражательной способности поверхности исследуемого образца [3].

Предпочтительным методом измерения спектрального коэффициента излучения ТРП в диапазоне длин волн 3 - 40 мкм вплоть до коэффициента излучения 0,98 является радиационный метод, основанный на оценке отношения спектрального потока излучения ТРП при заданной температуре к спектральному потоку абсолютно черного тела при той же температуре.

Для высокотемпературных защитных терморегулирующих покрытий, помимо высокой

излучательной способности, выдвигаются требования по стойкости к воздействию высоких температур и сохранению оптических характеристик в условиях эксплуатации. Для обеспечения этих требований необходимо применение термостойких неорганических связующих и тугоплавких соединений. Можно выделить ряд материалов и составов, перспективных для применения в качестве поглощающих покрытий: С, Si, Cr₂O₃, SiC, Si₃N₄, В₄С, TiC, МоО₃. Большинство этих материалов имеют в составе углерод или кремний, которые обладают высокими коэффициентами черноты. Свойства некоторых тугоплавких соединений представлены в таблице 1 [10].

Таблица 1 – Свойства тугоплавких соединений

Соединение	Температура плавления, °С	Коэффициент излучения, ϵ
ZrO ₂	2900	0,88
ZrB ₂	3050	0,89
ZrC	3530	0,75
HfO ₂	2780	0,88
HfC	3890	0,77
Cr ₂ O ₃	2234	0,85
Si ₃ N ₄	1900	0,7...0,9
SiC	2730	0,83...0,96

Представленные в таблице 1 соединения могут быть использованы в качестве наполнителей в сочетании с неорганическими (силикатными) связующими для получения высокотемпературных защитных покрытий со стабильными излучательными характеристиками. Выбор в пользу неорганических (силикатных) связующих обусловлен их высокой стабильностью свойств и термостойкостью выше 1000 °С [10, 11].

Заключение

Излучательная способность является основополагающей характеристикой при разработке и выборе системы пассивной терморегуляции, так как интенсивность теплового излучения является важнейшим условием при расчете теплового режима.

В некоторых случаях для достижения теплового режима необходимо применение высокотемпературного неорганического связующего и тугоплавких наполнителей для высокой термостойкости покрытия.

Список литературы

1. Аппен А. А. Температуроустойчивые неорганические покрытия. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: «Химия». 1976.
2. Яковлев А. Д., Яковлев С. А. Лакокрасочные покрытия функционального назначения. СПб.: ХИМИЗДАТ. 2016. 272 с., ил.
3. ГОСТ Р 59323-2021 Системы космические. Покрытия терморегулирующие для космических аппаратов. Общие требования
4. Излучательные свойства твердых тел [Текст]: Справочник / под общ. ред. чл.-кор. АН СССР Шейндлина А.Е. – Москва: Энергия, 1974. – 471 с.

5. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Лебедева Т.А. Антикоррозионные, терморегулирующие, термостойкие и влагозащитные лакокрасочные покрытия МКС «Буран» // Авиационные материалы и технологии. 2013.
6. Токарь С.В., Страполова В.Н., Григорьевский А.В. Исследование радиационной стойкости терморегулирующих покрытий класса «солнечный отражатель» на силикатных связующих. Информатика и технология: Межвузовский сборник: Материалы научно-технической конференции Московского университета приборостроения и информатики. Выпуск XVI, М.: МГУПИ, 2010, с. 187 – 193.
7. Киселева Л.В., Страполова В.Н., Токарь С.В., Просвириков В.М., Костюк В.И., Исследование новых ТРП класса «истинный поглотитель», Сборник материалов III Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» 4 – 8 октября 2010 г. Суздаль, с.15-18.
8. Страполова В.Н., Исследование новых терморегулирующих покрытий класса «истинный поглотитель», Сборник материалов IV Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», г. Суздаль, 1-5 октября 2012 г, М: ИМЕТ РАН, 2012 с. 285 – 286.
9. Страполова В.Н., Юртов Е.В., Киселева Л.В., Мурадова А.Г. Оценка начальных оптических коэффициентов черных пигментов и наполнителей для терморегулирующих покрытий класса «истинный поглотитель» Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии» 2013 Т. XXVII, с. 113-115.
10. Резник С.В., Забейайлов М.О., Анучин С.А., Сотников М.О., Афонин К.В. Высокоэффективное поглощающее покрытие для теплофизических исследований на установках радиационного нагрева // Инженерный журнал: наука и инновации. 2012. №9 (9).
11. Солнцев Ст.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Соловьева Г.А. Высокотемпературные покрытия на основе золь-гель технологии // Труды ВИАМ, №1. 2014.

УДК 666.942.4/7

Затяева Д.А., Потапова Е.Н., Бурлов И.Ю.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СУЛЬФАТОСТОЙКИХ ЦЕМЕНТОВ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

Затяева Дарья Алексеевна, обучающийся 4 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

e-mail: 9823038810@mail.ru

Потапова Екатерина Николаевна, д.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов.

Бурлов Иван Юрьевич, к.т.н. и. о. зав. кафедрой химической технологии композиционных и вяжущих материалов. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

В данной статье затрагивается актуальность повышения стойкости и долговечности сульфатостойких цементов от различных внешних факторов. Рассмотрено влияние химического и минералогического состава этих цементов на изменение прочностных характеристик цементного камня. Исследованы изменения объема и деформации бетонных образцов при эксплуатации в средах дистиллированной воды и 5% - ного раствора сульфата натрия. Установлена зависимость результатов прочностных испытаний от состава цемента и количества содержания минеральных фаз сульфатостойкого цемента.

Ключевые слова: сульфатостойкий цемент; агрессивная среда; долговечность и коррозия бетона

STUDY OF PROPERTIES OF SULPHATE RESISTANT CEMENT IN AGGRESSIVE ENVIRONMENTS

Zatyayeva Daria Alekseevna, Potapova Ekaterina Nikolaevna, Burlov Ivan Yurievich

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

This article addresses the relevance of improved durability and longevity of sulfur-resistant cements from different external factors. The influence of the chemical and mineralogical composition of these cements on changing the strength characteristics of cement rock is considered. The changes of the volume and deformation of concrete samples in operation in the environment of distilled water and 5% solution of sulfate of sodium are investigated. It establishes dependence of results of strength tests on the composition of the cement and the number of content of mineral phases of sulfur-resistant cements.

Keywords: sulfate resistant cement; aggressive environment; durability and corrosion of concrete;

Введение

Железобетонные изделия проявляют прочность и долговечность при соответствии заданных свойств заявленным эксплуатационным характеристикам. При несоответствующих условиях эксплуатации конструкции из бетона подвержены серьезным деформациям и повреждениям. На них оказывают негативное воздействие знакопеременная температура, оседание слоев почвы, кислородное окисление, атмосферные осадки и влияние различных химических веществ. Одним из решений для повышения долговечности строительных сооружений считается применение сульфатостойкого цемента.

Сульфатосодержащие агрессивные твердые, жидкие и газообразные среды широко распространены в природе и промышленности. В условиях воздействия агрессивных сред наиболее эффективным для обеспечения долговечности бетонных и железобетонных конструкций является применение сульфатостойкого портландцемента. Сульфатостойкость портландцемента достигается за счет минералогического состава клинкера, при пониженном содержании C_3A и умеренном количестве C_3S .

Имелось три выпуска ГОСТ по сульфатостойким цементам: первый – ГОСТ 22266-76, второй – ГОСТ 22266-94 и третий – ГОСТ 22266-2013, ныне действующий. Данный ГОСТ предназначен для изготовления бетонных и железобетонных изделий, а

также конструкций, которые обладают повышенной коррозионной стойкостью при воздействии агрессивных сульфатных сред.

Основные требования в ГОСТ 22266-76 и ГОСТ 22266-94 относятся к содержанию алита (C_3S) в составе клинкера, значение которого не должно превышать 50% от массы цемента, в последнем действующем ГОСТ 22266-2013 содержание алита (C_3S) не нормируется.

Количество минеральных добавок в добавочных цементах зависит от типа цемента. Общий ввод минеральных добавок не изменился. На протяжении времени изменение в сумме алюминатных и алюмоферритных минералов в клинкере ($C_3A + C_4AF$) не изменилось, и не должно превышать 22%. Содержание оксида магния в клинкере (MgO) не более 5% на протяжении всего времени, но в отдельных случаях цементы могут содержать до 6% MgO при условии положительных результатов испытаний на равномерность изменения объема.

В ГОСТ 22266-94 появился новый показатель – содержание оксида алюминия (Al_2O_3) в клинкере для изготовления цемента, который должен варьироваться в пределах до 5%. В ГОСТ 22266-2013 этот показатель не изменился и также варьируется в пределах до 5%.

В ГОСТ 22266-94 появляется новый параметр – содержание сернистого ангидрита (SO_3), для

бездобавочного цемента 3%, и для добавочного 3-3,5%. В ГОСТ 22266-2013 данный параметр был ужесточен до 2,7-3,5% от массы цемента.

В ГОСТ 22266-2013 вводятся новые параметры: потери при прокаливании (ППП) в пределах от 3 до 5% в зависимости от типа сульфатостойкого цемента; нерастворимый остаток (НО), который не должен быть больше, чем 3% от массы цемента; содержание ион хлора Cl^- не более 0,1% от масса цемента; содержание щелочных оксидов R_2O в пересчете на Na_2O не должны превышать 0,6% от массы цемента.

Переход с марок цемента в ГОСТ 22266-76 и 22266-94 на типы цемента в ГОСТ 22266-2013. Данные ужесточения были введены с целью повысить долговечность бетонных изделий из сульфатостойкого цемента и улучшить состав цемента.

Все изменения в ГОСТ связаны с изменением сырьевой базы получения сульфатостойких цементов, изменениями в подходах к пониманию сульфатостойкости бетонов и развитию новых добавок и химических компонентов к бетонам. Главный упор делается на снижение неустойчивых гидратов кальция и алюминия (портландит и гидроалюминат кальция), с последующим нормированием химического и минералогического состава получаемых клинкеров для сульфатостойких цементов. Появление новых видов химических добавок продвинуло изменение нормативов по свойствам сульфатостойких цементов и бетонов на

их основе. Все это отражено в последнем ГОСТ 22266-2013.

Сульфатостойкие цементы отличаются от обычных цементов составом клинкера. Это позволяет изделиям из сульфатостойкого цемента выдерживать воздействие агрессивных сред более долгое время, чем изделия, сделанные из обычного цемента. Сульфатостойкие бетоны применяются в промышленных производствах, в строительстве, а также в местах подверженных постоянному воздействию воды или грунта с высоким содержанием солей серной кислоты или других солей сильных кислот. Свойства сульфатостойкого цемента (тонкость помола, сроки схватывания и нормальная густота, равномерность изменения объема, прочность) позволяют изготавливать долговечные изделия, устойчивые к различным коррозиям. Совершенствование нормативной базы по сульфатостойким цементам, ужесточение требований по химическому и минералогическому составам позволили увеличить долговечность, коррозионостойкость бетонных конструкций и изделий на основе сульфатостойкого цемента.

Экспериментальная часть

Для исследования сульфатостойкости цемента были отобраны два вида цемента: Щуровского Цементного завода ПЦ 500-Д0-Н и ЦЕМ I 42,5Н СС Мордовского цементного завода. В таблицах 1 и 2 представлены результаты химического и минералогического составов соответственно.

Таблица 1. Химический состав цементов

Тип 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 _{эк}	TiO ₂	P ₂ O ₅		
1	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
2	62,24	21,55	4,13	1,13	5,09	2,39	0,864	0,199	0,768	0,206	0,196	1,20	98,86

1 – ПЦ 500-Д0-Н, Щуровский ЦЗ; 2 – ЦЕМ I 42,5Н СС, Мордовский ЦЗ

Таблица 2. Минералогический состав цементов

Тип цемента	Содержание минералов в клинкере, (%)					Сумма
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaO _{св}	
ПЦ 500-Д0-Н Щуровский ЦЗ	71.3	7.0	4.8	12.20	1.7	97
ЦЕМ I 42,5Н СС Мордовский ЦЗ	59.07	18.06	2.61	17.28	1	98,02

По данным рентгенофазового анализа минералогический состав цементов представлен в основном фазой трехкальциевого силиката в виде алита (C₃S) и двухкальциевого силиката в виде белита (C₂S), также присутствует гипс (CaSO₄·H₂O), алюмоферрит кальция (C₄AF) и малая часть

алюмината кальция (C₃A), причем на рисунке 2 характерный пик алюмината кальция отсутствует. Спектры исследуемых цементов представлены на рисунках 1 и 2.

Исследования основных прочностных свойств на изгиб и сжатие были проведены по ГОСТ 30744-

2001, при этом образцы цементных балочек хранили в технической воде 28 суток до полного твердения. После, часть образцов поместили в дистиллированную воду, а часть образцов поместили

в раствор сульфата натрия. Образцы испытывались на прессе МИЦИС-300. Данные физико-механических испытаний представлены в таблице 2.

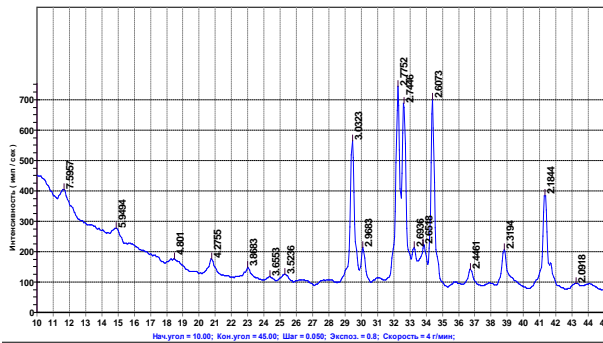


Рис. 1. РФА спектр исследуемого цемента ПЦ 500 ДОН 42,5Н

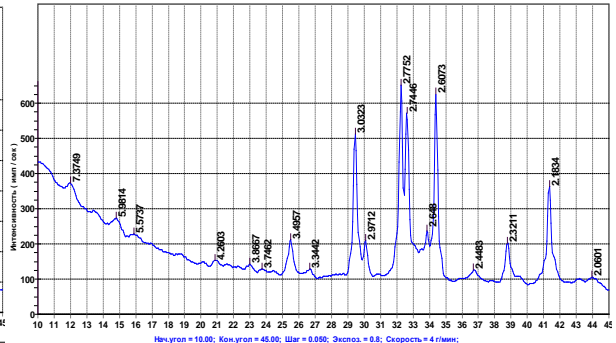


Рис. 2. РФА спектр исследуемого цемента ЦЕМ I 42,5Н СС

Таблица 2. Физико-механические испытания цементных балочек на изгиб и сжатие

Составы	Среда	Прочности на изгиб и сжатие, МПа $\sigma_{изг}/\sigma_{ск}$					
		2 суток	7 суток	28 суток	60 суток	90 суток	120 суток
Состав 1	Водопроводная вода	2,2/28,1	5,1/31,0	12,6/53,5	13,8/55,5	14,9/56,6	16,1/57,4
	Дистиллированная вода	—	—	—	12,5/49,4	11,4/46,5	10,9/42,6
	Раствор сульфата натрия	—	—	—	10,6/50,1	8,9/45,0	7,1/39,9
Состав 2	Водопроводная вода	2,0/22,3	4,8/25,8	12,3/45,5	13,5/47,6	14,0/49,2	15,1/51,0
	Дистиллированная вода	—	—	—	13,0/45,2	11,9/42,5	10,1/40,3
	Раствор сульфата натрия	—	—	—	12,0/48,0	10,2/44,0	8,2/42,5

Состав 1 – ПЦ 500-Д0-Н; Состав 2 – ЦЕМ I 42,5Н СС

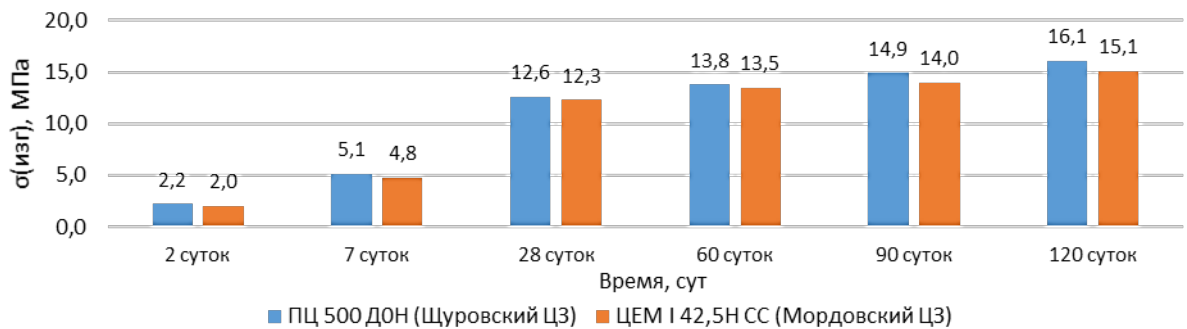


Рис. 3. Прочность образцов на изгиб в простой водопроводной воде

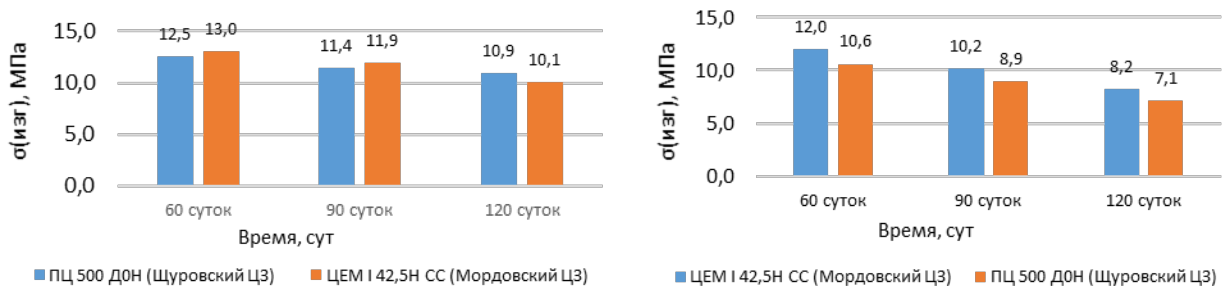


Рис. 4. Прочность образцов на изгиб в дистиллированной воде

Рис. 5. Прочность образцов на изгиб в 5%-ном растворе сульфата натрия

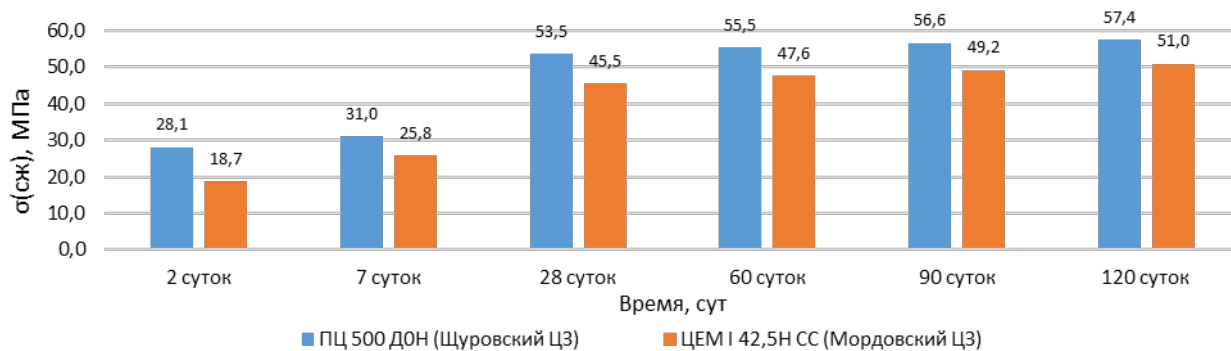


Рис. 5. Прочность образцов на сжатие в водопроводной воде

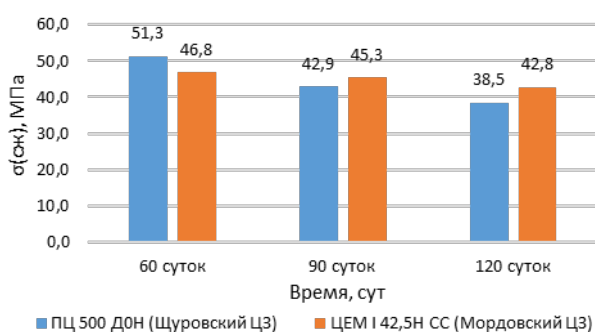


Рис. 6. Прочность образцов на сжатие дистиллированной воде.

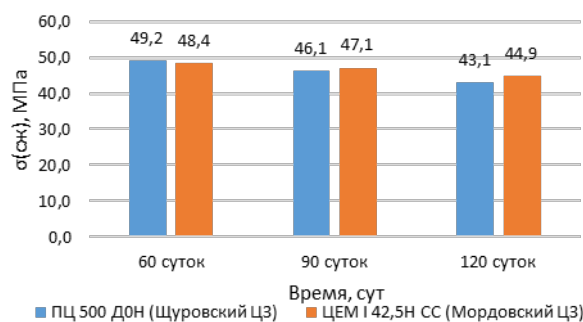


Рис. 7. Прочность образцов на сжатие в 5%-ном сульфате натрия

Данные физико-механического анализа показывают пониженную стойкость каждого из цементов к раствору сульфатов, в сравнении с технической водой и воздействием дистиллированной воды. Данные по прочностям различаются на 10-15% от контрольных в технической воде.

Исследования стойкости образцов к агрессивным средам проводили по ГОСТ Р 56687-2015 с использованием специальных приборов для изготовления и определений деформаций бетонных балочек. Результаты исследования представлены в таблице 3.

Основываясь на полученных данных, получили график зависимости относительной деформации бетонных образцов (%) от времени нахождения образцов в агрессивной среде.

Таблица 3. Результаты испытаний бетонных образцов по ГОСТ Р 56687-2015

Время нахождения образцов в агрессивной среде	Относительная деформация образцов от воздействия сульфатного раствора на момент испытания, %	
	Состав 1	Состав 2
7 дней	0,0033	-0,0016
14 дней	0,0088	0,0036
28 дней	0,0098	0,0025
2 месяца	0,0206	0,009
3 месяца	0,0295	0,0102
4 месяца	0,0401	0,0097

Состав 1 – ПЦ 500-Д0-Н; Состав 2 – ЦЕМ I 42,5Н СС

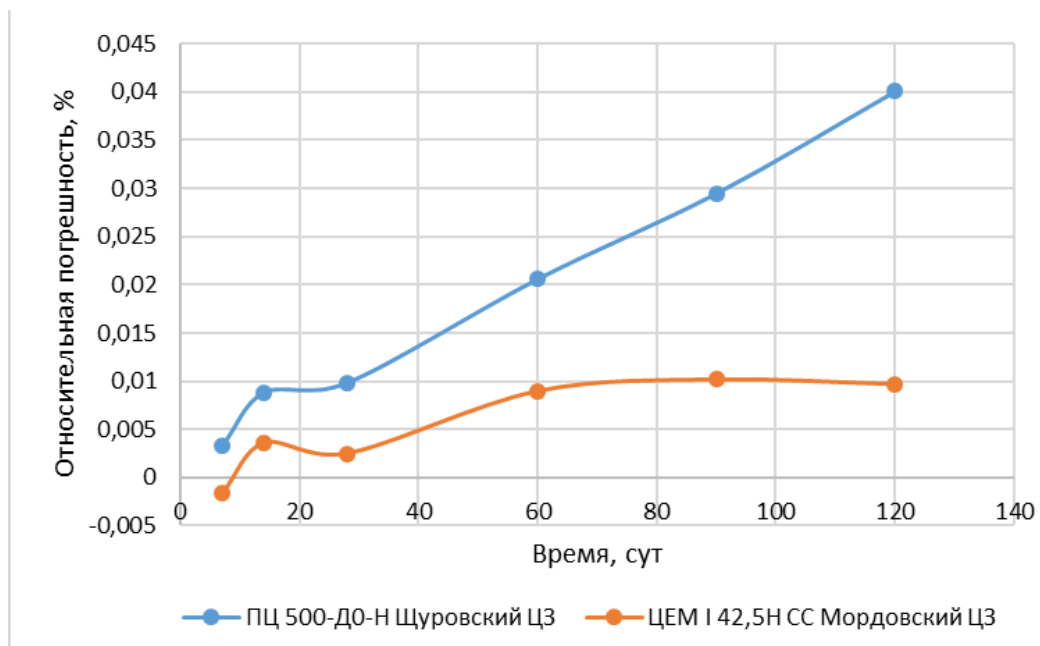


Рис. 8. Результаты испытаний относительных деформаций бетонных образцов

На графике представлены относительная деформация образцов, находившихся в агрессивных средах. В случае агрессивной среды, раствор сульфата натрия, замечено внешнее изменение бетонных образцов на цементе ПЦ 500-Д0-Н (трещины, шелушение, расширение образцов, изменение цвета поверхности бетона), заметное уменьшение прочностных характеристик. В случае бетона, изготовленного на цементе ЦЕМ I 42,5Н СС Мордовского ЦЗ, прочностные характеристики были незначительно снижены, по сравнению с образцами, находившиеся в среде с дистиллированной и водопроводной водами, потому что он проявляет более коррозионностойкие свойства.

Заключение

Меньшее содержание оксида алюминия (4,13% – ЦЕМ I 42,5Н СС, 4,61% – ПЦ 500-Д0-Н) и минерала алюмината кальция (2,61% – ЦЕМ I 42,5Н СС, 4,8% – ПЦ 500-Д0-Н) в составе цемента ЦЕМ I 42,5Н СС, способствует более высокой коррозионной стойкости. При использовании агрессивной среды (5% раствор сульфата натрия) наблюдается внешнее изменение бетонных образцов, выполненных на цементе ПЦ 500-Д0-Н Щуровского ЦЗ (трещины, расширение образцов, изменение цвета поверхности бетона), а также заметное уменьшение прочностных характеристик на 25%. В случае бетонного образца,

изготовленного на цементе ЦЕМ I 42,5Н СС Мордовского ЦЗ, прочностные характеристики были незначительно снижены на 12%, по сравнению с бетонными образцами, изготовленными на основе цемента ПЦ 500-Д0-Н, находившиеся в среде с дистиллированной и водопроводной водами. Внешние дефектные изменения бетонных образцов, изготовленных на цементе ЦЕМ I 42,5Н СС, менее выражены, потому что он проявляет более коррозионностойкие свойства, нежели цемент ПЦ 500-Д0-Н. Для повышения коррозионной стойкости цементов необходимы следующие условия: уменьшить содержание оксида алюминия в цементном клинкере, снизить водоцементное отношение пластифицирующими добавками для уплотнения структуры цементного камня.

Список литературы

1. Федосов С.В., Базанов С.М. Сульфатная коррозия бетона. / М. Издательство АВС, 2003. – 192 с., ил.
2. ГОСТ 22266-2013 «ЦЕМЕНТЫ СУЛЬФАТОСТОЙКИЕ. Технические условия», 10 с.
3. ГОСТ Р 56687-2015 «ЗАЩИТА БЕТОННЫХ И ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ ОТ КОРРОЗИИ», 8 с.

УДК 666.11.016.2

Иванова Е.Д., Зинина Э.М., Савинков В.И., Клименко Н.Н., Сигаев В.Н., Романенко А.А., Бузов А.А., Чуев В.П.

НАПОЛНИТЕЛИ СТЕКЛОИОНОМЕРНЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФТОРАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА С УЛУЧШЕННЫМИ ЭСТЕТИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Иванова Елена Денисовна – магистр 1 года обучения кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
Зинина Энжегель Мансуровна – аспирант 2 года обучения кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
email: enzinina@mail.ru;

Савинков Виталий Иванович - к.т.н., главный специалист международного центра лазерных технологий;
Клименко Наталия Николаевна - к.т.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;

Романенко Анастасия Андреевна - аспирант 2 года обучения кафедры технологии стекла и керамики;
ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46;

Бузов Андрей Анатольевич - к.т.н., технический директор;

Чуев Владимир Петрович, д.т.н., профессор, генеральный директор;

Опытно-экспериментальный завод «ВладМиВа», Россия, 308023, Белгород, ул. Студенческая, д. 19.

В работе рассмотрено влияние состава на физико-химические свойства стекол на основе фторалюмосиликатной матрицы, применяемых в стоматологии в качестве наполнителя пломбировочного материала в стеклоиономерных цементах. Содержание оксида фосфора варьировали в пределах примерно от 7 до 12 мол. % путем замещения Al_2O_3 . Соотношение оксида кремния к оксиду алюминия Al_2O_3/SiO_2 варьировалось от 0,32 до 0,45 с целью сохранения основности стекла и реализации взаимодействия наполнитель - матрица. Дисперсность частиц стеклонаполнителя лежала в пределах 7,5-60 мкм. Обнаружено, что показатель преломления (n_d) меняется в интервале от 1,514 до 1,535, температура стеклования лежит в пределах 570–638 °С, а значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) увеличиваются от $44 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ до $61 \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Светопропускание образцов составило 87-91%. Полученные значения n_d близки к показателю преломления матрицы - полиакриловой кислоты, что в значительной степени отвечает современным эстетическим требованиям.

Ключевые слова: стеклоиономерный цемент, фторалюмосиликатное стекло, медицинское стекло, показатель преломления

FILLERS OF GLASS IONOMER CEMENTS BASED ON FLUOROALUMINOSILICATE GLASS WITH IMPROVED AESTHETIC CHARACTERISTICS

Ivanova E.D.¹, Zinina E.M.¹, Savinkov V.I.¹, Klimenko N.N.¹, Sigaev V.N.¹, Romanenko A.A.², Buzov A.A.³, Chuev V.P.³

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

²Belgorod State University of Technology named after V. G. Shukhov, Belgorod, Russian Federation

³VladMiVa Experimental Plant, Belgorod, Russian Federation

The paper considers the effect of the composition on the physico-chemical properties of glasses based on fluoroluminosilicate matrix used in dentistry as a filler filling material in glass ionomer cements. The content of phosphorus oxide varied from about 7 to 12 mol. % by substitution of Al_2O_3 . The ratio of silicon oxide to aluminum oxide Al_2O_3/SiO_2 varied from 0.32 to 0.45 in order to preserve the basicity of the glass and implement the filler-matrix interaction. The dispersion of the glass filler particles was in the range of 7,5-60 microns. It was found that the refractive index (n_d) varies in the range from 1.514 to 1.535, the glass transition temperature lies in the range of 570-638 °C, and the values of the temperature coefficient of linear expansion (TCLR) increase from $44 \times 10^{-7} K^{-1}$ to $61 \times 10^{-7} K^{-1}$. The light transmission of the samples was 87-91%. The obtained n_d values are close to the refractive index of the matrix - polyacrylic acid, which largely meets modern aesthetic requirements.

Keywords: glass ionomer cement, fluoroluminosilicate glass, medical glass, refractive index.

Введение

Для восстановления и реставрации поврежденных зубов широко используют стеклоиономерные цементы (СИЦ) на основе полимерной матрицы и наполнителя в виде стеклопорошка. К главным преимуществам СИЦ относят прекрасные адгезионные и антибактериальные свойства, а также нетоксичность по отношению к

тканям зуба. На рынке материалов для стоматологических реставрационных услуг использование отечественных разработок СИЦ незначительно. Для реализации возможности импортозамещения этих материалов в качестве одной из мер необходимо разработать стекла, не уступающие или превосходящие по своим физико-механическим,

оптическим и эстетическим свойствам имеющиеся на рынке наполнители [1,2].

Стеклопорошок, как наполнитель, отвечает за механические, эстетические, химические и физические свойства пломбы. В зависимости от размера частиц стеклопорошка, области применения СИЦ разнятся. Так, если дисперсность лежит в пределах 1-5 мкм, то СИЦ используют в качестве фиксирующих пломбирочных материалов. В случае размера частиц стеклопорошка более 7,5 мкм СИЦ применяют как восстановительный пломбирочный материал. Размеры частиц образцов зарубежных восстановительных стеклонаполнителей (Fuji I, Meron) варьируются в пределах 0,1 – 40 мкм. Обычно в качестве стеклонаполнителя применяют фтор-содержащие алумосиликатные стекла, чтобы дополнительно оказать воздействие на предотвращение повторного кариеса. В зависимости от содержания оксида кремния в стекле определяются такие свойства как прозрачность, длительность схватывания и рабочее время. Оксид алюминия, наоборот, снижает прозрачность стекол, делая их более прочными и кислотоустойчивыми, снижая при этом рабочее время и время отвердевания. Существенным свойством стекол для использования в стеклоиономерных цементах является их основность, которая достигается при соотношении $Al_2O_3/SiO_2 \leq 0,5$. Такие стекла могут

вступать в реакцию с водными растворами кислот и образовывать химические связи между стеклонаполнителем и полимерной кислотой. Поэтому при выборе состава наполнителя крайне важно учитывать основность стекла. На сегодняшний день при реставрации зубов СИЦ стараются подбирать таким образом, чтобы помимо удовлетворительных механических свойств, соблюдались приемлемые цветовые характеристики материала пломбы. Основной эстетической проблемой пломбирочных материалов СИЦ является недостаточная прозрачность, обусловленная рассеянием света на границе раздела фаз из-за разности показателей преломлений (n_d) стеклопорошка и полимерной матрицы. В данной работе приводятся результаты синтеза и исследований стекол, обеспечивающих точное соответствие показателя преломления матрицы (полиакриловая кислота с показателем преломления 1,51-1,54) и наполнителя.

Экспериментальная часть

Основываясь на полученных ранее данных, нами выбрана система $SiO_2 - Al_2O_3 - P_2O_5 - SrO - AlF_3$ [4]. Путем замещения оксида алюминия на оксид фосфора в ряду 6,88-8,13-9,38-11,88 мол. % P_2O_5 получены образцы стекол, обозначенных как IDG. Их химический состав представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав синтезированных стекол фторалумосиликатной системы

Оксиды, мол.%	IDG1	IDG2	IDG3	IDG4
SiO_2	40,23	40,23	40,23	40,23
Al_2O_3	20,25	19	17,75	15,25
P_2O_5	6,88	8,13	9,38	11,88
SrO	19,70	19,70	19,70	19,70
AlF_3	12,94	12,94	12,94	12,94
$Al_2O_3/SiO_2 \leq 0,5$	0,45	0,42	0,38	0,32

Варку стекол проводили в корундовых тиглях емкостью до 100 мл в электрической печи с карбидокремневыми нагревателями. Загрузка тиглей производилась при 850 °С. Время и температура варки составили 1490-1500 °С и 60 мин соответственно при температуре выработки примерно 1480 °С. Часть стекломассы отливали в металлическую форму с последующим отжигом при 550 °С в течение 4 ч, а другую в дистиллированную воду с целью получения стеклогранулята. Стеклогранулят подвергали дальнейшему измельчению в два этапа с помощью дискового истирателя ИД 65 и планетарной шаровой мельницы Retsch PM100 с агатовыми шариками диаметром 10 мм в соотношении стекло/шарики, равным 1:3. Для контроля наличия или отсутствия кристаллических фаз в полученных стеклах проводили их рентгенофазовый анализ (РФА). Температуру стеклования T_g определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) со скоростью нагрева 10 °С/мин на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Показатель преломления определяли на многоволновом рефрактометре Аббе DR-M4/1550 при

длинах волн 486, 589, и 656 нм. Определение плотности осуществлялось методом гидростатического взвешивания на лабораторных аналитических весах Sartorius GC803S-ОСЕ. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекол определяли на низкотемпературном лазерном dilatометре «Linseis» L75PT в интервале температур -30 – +70 °С. Пропускание определялось на спектрофотометре UV-3600 в интервале длин волн 360-800 нм. Гранулометрический состав изучали методом лазерной дифракции света с технологией PIDS на универсальном жидкостном модуле анализатора размера частиц «LS 13 320» (Beckman Coulter) с ультразвуковым гомогенизатором. Все измеренные характеристики сведены в таблицу 2.

При визуальной оценке образцов не было обнаружено никаких посторонних включений, непроваров и свилей, что свидетельствует о технологичности выбранных составов, обеспечивающих возможность проведения варок при температурах, не превышающих 1500 °С. Визуальная оценка подтверждается спектрофотометрическими данными (пропускание образцов в области 90%).

Таблица 2. Свойства синтезированных стекол фторалюмосиликатной системы

Свойства	IDG1	IDG2	IDG3	IDG4
n_d (589 нм)	1,535	1,530	1,521	1,514
n_f (486 нм)	1,540	1,535	1,526	1,520
n_c (656 нм)	1,531	1,527	1,518	1,512
Коэффициент дисперсии	65,2	64,6	63,5	59,1
Плотность, ρ кг/м ³	2900	2850	2830	2790
T_g , °C	599	638	575	570
ТКЛР·10 ⁷ , К ⁻¹	44	50	52	61
Пропускание, %	87	89	90	91

На рентгенограмме всех полученных образцов наблюдается характерное диффузное гало с максимумом в области углов рассеяния $2\theta \sim 20-35^\circ$, что свидетельствует о полностью аморфной природе материала (рис. 1).

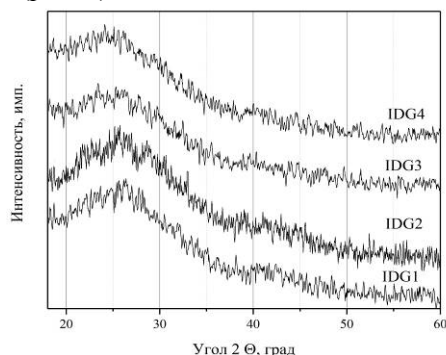


Рис.1 Рентгенограммы фторалюмосиликатных стекол с увеличенным содержанием оксида фосфора.

С постепенным увеличением содержания оксида фосфора посредством замещения оксида алюминия, происходит уменьшение показателя преломления n_d при длине волны 589 нм с 1,535 до 1,514 (рис.2); такая же тенденция наблюдается и на других длинах волн.

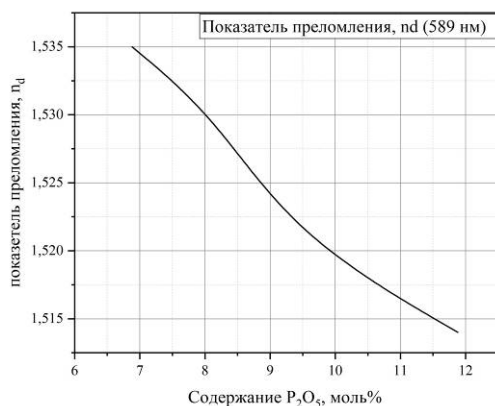


Рис.2 Зависимость показателя преломления от содержания оксида фосфора

Увеличение содержания оксида фосфора во фторалюмосиликатных стеклах приводит к снижению плотности с 2900 до 2790 кг/м³. При этом температура стеклования достаточно высокая и варьируется в пределах 570 – 638 °C, а значения ТКЛР увеличиваются с $44 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ до $61 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$.

Размер частиц стеклонаполнителя, после измельчения стеклогранулята, варьируется в пределах от 7,5 до 60 мкм, а средний размер частиц 10 мкм, что соответствует гранулометрии иностранных промышленных марок наполнителей СИЦ.

Заключение

Таким образом, получены прозрачные стекла для применений в качестве наполнителей для стеклоиономерных цементов. Данные РФА подтверждают полностью аморфную природу материала. Дисперсность стеклонаполнителя лежит в пределах 7,5-60 мкм со средним размером частиц 10 мкм. По мере увеличения содержания оксида фосфора путем замещения оксида алюминия и, соответственно, снижения значения соотношения Al_2O_3/SiO_2 , происходит уменьшение показателя преломления с 1,535 до 1,514, что хорошо согласуется со значениями показателя преломления полиакриловой матрицы и обеспечивает улучшенные эстетические характеристики стоматологического пломбирочного материала при сохранении его функциональных характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках Постановления 218 Правительства Российской Федерации (договор 04/21 от 15.04.21).

Список литературы

1. Биденко Н. В. Стеклоиономерные материалы и их применение в стоматологии / Н. В. Биденко. - М.: Книга плюс, 2003. - 144 с.
2. Иноземцева А. А. Стоматологические цементы: Обзор / А. А. Иноземцева // Новое в стоматологии. - 2001. - № 5. - с. 46-62.
3. Чистякова Г.Г. Стеклоиономерные цементы: учебное пособие / Г.Г. Чистякова – Минск: БГМУ, 2010. – 28 с.
4. Каримова К.Х., Савинков В.И., Сигаев В.Н. Особенности синтеза стекол, используемых в качестве наполнителей в стеклоиономерных цементах для стоматологии // Успехи в химии и химической технологии. - 2019. - Т.23. - № 4. - с. 89-91.

УДК 666.3

Иванова С.Д., Анисимов В.В.

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОРТОСТАННАТА ЦИНКА С ДОБАВКОЙ ОКСИДА МАРГАНЦА

Иванова Софья Дмитриевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров;

sonya-iwanowa@yandex.ru

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.

В настоящей статье рассмотрены результаты исследования синтеза ортостанната цинка твёрдофазным методом из оксидов цинка и олова, взятых в стехиометрическом соотношении 2 к 1, с введением модифицирующей добавки – оксида марганца. После синтезов полученных смесей при температурах 900, 950 и 1000 °С фазовый состав был изучен с помощью РФА. Получена керамика на основе ортостанната цинка с добавками 1, 2,5 и 5 мол. % MnO. Определена температура обжига наиболее плотной керамики, которая составила 1400 °С.

Ключевые слова: ортостаннат цинка, Zn_2SnO_4 , твёрдый раствор в системе $ZnO - SnO_2$, твёрдофазный синтез

CERAMICS BASED ON ZINC ORTHOSTANNATE WITH THE MANGANESE OXIDE ADDITIVE

Ivanova S.D.¹, Anisimov V.V.¹

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

This article discusses the results of the study of the synthesis of zinc orthostannate by a solid-state reaction between zinc and tin oxides, taken in a stoichiometric ratio of 2 to 1, with the introduction of additive – manganese oxide. After synthesizing the resulting mixtures at temperatures of 900, 950, and 1000 °C, the phase composition was studied using XRD. Obtained ceramics based on zinc orthostannate with additions of 1, 2.5, and 5 mol. % MnO. The sintering temperature of the densest ceramics was determined, namely, 1400 °C.

Key words: zinc orthostannate, Zn_2SnO_4 , solid-state reaction, solid solution in the $ZnO - SnO_2$ system.

Введение

Полупроводники n-типа, такие как ZnO и SnO₂, привлекают значительное внимание благодаря своим уникальным свойствам и потенциальным возможностям применения во многих областях науки и техники. Данные оксиды активно используются в микро- и нанoeлектронике (варисторах, газовых сенсорах, в качестве прозрачных электродов в солнечных элементах) за счет невысокой стоимости, высокой чувствительности и стабильности электрофизических параметров [1,2]. В литературе сообщается об образовании двух соединений в системе SnO₂ – ZnO, а именно ортостанната (Zn₂SnO₄) (ОСЦ) и метастанната цинка (ZnSnO₃) [3].

Материалы в системе SnO₂ – ZnO могут быть синтезированы различными методами, такими как золь-гель [4], твёрдофазный синтез [5], химическое осаждение [6], распылительный пиролиз [7], гидротермальный синтез [8] и механоактивация [9]. Среди перечисленных методов наиболее дешёвым и простым в реализации является метод смешения исходных оксидов.

Материалы на основе ОСЦ примечательны своей прозрачностью в видимой области спектра, концентрацией носителей заряда 10¹⁷ – 10¹⁸ см⁻³. Кроме того, как прозрачный полупроводник n-типа, ортостаннат цинка характеризуется шириной запрещенной зоны около 3,6 эВ и электронной подвижностью 5 – 15 см²/В·с.

Использование модифицирующих добавок как средства управления свойствами материала хорошо зарекомендовало себя в технологии керамики. Небольшие количества соответствующих добавок обычно используются для контроля удельного сопротивления, механического или электрического поведения, а также активации процесса спекания, благодаря образованию твёрдых растворов. Однако в таком материале как ортостаннат цинка исследования влияния модификатора на свойства немногочисленны, поэтому четкого влияния природы добавки на процессы уплотнения и свойства материалов в настоящий момент не выявлено.

В настоящей работе проводится исследование керамики в бинарной системе SnO₂ – ZnO с добавкой MnO. Целью исследования являлось получение твёрдых растворов замещения, которые дадут возможность активировать процесс спекания, создать более плотную структуру конечного продукта и изучить свойства полученных материалов. Основными критериями в выборе добавок являются: параметры решётки добавки и основного оксида должны быть подобными, разница в размерах ионов исходных компонентов и добавки не должна превышать 15 %, валентности катионов добавки и основного компонента должны совпадать (если добавка образует изовалентный твёрдый раствор, то ее содержание может быть в пределах 0,1– 30 %) [10].

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ для проведения синтеза взяты порошки оксида цинка, оксида олова (IV), хлорида марганца 4-водного, все вещества имели классификацию ч.д.а. и выше. Стехиометрическое соотношение взятых порошков ZnO к SnO₂ составило 2:1; соотношение массы сферических мелющих тел к массе смеси составило 2:1. Добавки вводили в количестве 1, 2,5 и 5 мол. %.

Данные компоненты смешивали в шаровой мельнице в фарфоровых барабанах корундовыми мелющими телами в среде изопропилового спирта в течении 4 часов при 30 об/мин. После смешивания суспензию высушивали в атмосферном шкафу в фарфоровых чашах при 50 °С в течение двух суток. Высушенный порошок далее дезагрегировали через сито с размером ячейки 0,5 мм. После чего был осуществлён синтез порошков при температурах 900, 950, 1000 °С, которые проанализировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА). По результатам РФА для дальнейшего исследования были выбраны порошки, синтезированные при 950 °С. В них вводилась временная технологическая связка – поливиниловый спирт в виде 5%-ного раствора. Полученная масса дважды перетиралась через сито с размером ячейки 0,5 мм. Формование образцов осуществляли в призматической пресс-форме размером 40×6×6 мм при давлении 100 МПа. Сформованные образцы высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение суток. Обжиг образцов производили в атмосферной печи при температурах 1200, 1300, 1400 и 1450 °С и выдержкой 2 часа. После обжига измерена величина усадки образцов ($dI/10$, %), а также определена открытая пористость (P_o , %), водопоглощение (W , %) и среднюю плотность ($\rho_{ср}$, г/см³) образцов методом гидростатического взвешивания.

По результатам РФА порошка, синтезированного при 900 °С, в системе, наблюдается многофазность, присутствуют довольно интенсивные пики оксида олова, что говорит о том, что при этой температуре он прореагировал не до конца. Далее будут более подробно рассмотрены результаты РФА для составов, полученных при 950 и 1000 °С (рис. 1 и 2).

Характер интенсивностей пиков фаз на рентгенограммах при разных концентрациях добавки практически идентичен для каждой температуры синтеза. Так, при температурах синтеза 950 °С и 1000 °С можно наблюдать присутствие пиков исходных веществ, интенсивность которых при более высокой температуре ниже. Для синтеза была выбрана температура 950 °С, что объясняется снижением вероятности появления больших усадок при обжиге и деформации изделий.

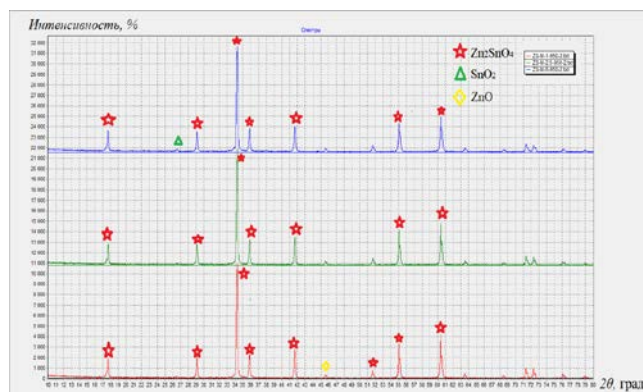


Рис.1 Результаты РФА порошков ортостанната цинка, синтезированных при температуре 950 °С из оксида олова (IV) и оксида цинка с добавкой оксида марганца (II), взятым в количестве 5 (1); 2,5 (2) и 1 мол. % (3).

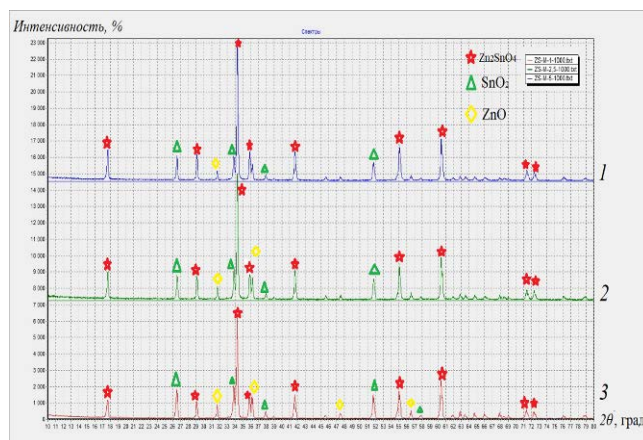


Рис.2 Результаты РФА после синтезов при температуре 1000 °С составов, содержащих добавку MnO в количестве: 1 — 5 мол. %; 2 — 2, 5 мол. %; 3 — 1 мол. %.

Для обжига сформованных изделий были выбраны температуры в интервале от 1200 °С до 1450 °С, исходя из ранее проведенных исследований. Испытания проводили в атмосферной печи с хромитлантановыми нагревателями, после чего определяли значения усадки, водопоглощения, открытой пористости средней плотности, которые приведены в таблице 1.

При температуре обжига 1200 °С значения усадки малозначительны, а начиная с 1300 °С и выше этот показатель возрастает. На основании полученных результатов можно предположить, что добавка оксида марганца активизирует процесс спекания при температуре 1300 °С.

Наименьшую пористость, а, следовательно, наивысшую плотность можно наблюдать у образцов, спеченных при температуре 1400 °С. Значение открытой пористости, близкое к нулевой, наблюдается у материала, который содержит добавку MnO в количестве 1 мол. %. Таким образом, можно предположить, что введение добавки оксида марганца (II) позволяет интенсифицировать процесс спекания для получения плотной керамики на основе ортостанната цинка.

Таблица 1. Значения усадки, водопоглощения, открытой пористости и средней плотности полученных материалов

Температура обжига, °С	Концентрация добавки MnO, мол. %		
	1,0	2,5	5,0
	Усадка, %		
1200	0,84	1,16	2,75
1300	16,95	16,68	15,65
1400	17,97	18,06	18,49
1450	17,99	18,35	18,51
	Открытая пористость P _o , %		
1200	49,32	48,75	45,78
1300	1,37	4,36	12,16
1400	0,29	0,79	1,08
1450	0,45	0,98	0,73
	Средняя плотность ρ _{ср} , г/см ³		
1200	3,24	3,66	3,80
1300	5,77	5,62	5,33
1400	5,95	5,85	5,84
1450	6,01	5,94	5,87
	Водопоглощение W, %		
1200	15,69	15,37	13,72
1300	0,24	0,78	2,28
1400	0,05	0,13	0,19
1450	0,07	0,17	0,12

Заключение

В результате работы проведен анализ возможности получения керамики на основе ортостанната цинка, а также определены её свойства. При помощи рентгенофазового анализа определена оптимальная температура твёрдофазного синтеза исходного порошка из оксидов цинка и олова, которая составила 950 °С. Принимая во внимание результаты определения средней плотности и открытой пористости, можно сделать вывод, что при обжиге керамики при температуре 1400 °С и введении добавки MnO в количестве 1 мол. % удастся получить наиболее плотный керамический образец с пористостью 0,29 %, (близкой к нулевой).

Список литературы

- Ramírez M. A., Tararam R., Simones A. Z., Ries A., Varela J. A. Degradation Analysis of the SnO₂ and ZnO-Based Varistors Using Electrostatic Force Microscopy // Journal of the American Ceramic Society. 2013. V. 96. №. 6. P. 1801 – 1809.
- Комащенко В.Н. Оксидная электроника как одно из направлений прозрачной электроники // Электроника и связь. Тематический выпуск: Электроника и нанотехнологии. 2010. С.32.
- Nikolić M. V., Ivetić T., Paraskevopoulos K. M., Zorbas K. T., Blagojević V., Vasiljević-Radović D. Far infrared reflection spectroscopy of Zn₂SnO₄ ceramics obtained by sintering mechanically activated ZnO-SnO₂ powder mixtures // Journal of the European Ceramic Society. 2007. V. 27. №. 13. – 15. P. 3727–3730.
- Tsai M.-T., Chang Y.-S., Liu Y.-C. Photocatalysis and luminescence properties of zinc stannate oxides // Ceramics International. 2017. V. 43. P. 428 – 434.
- Ivetic T. B., Fincur N. L., Đacanin Lj. R., Abramovic B.F., Lukic-Petrovic S.R. Ternary and coupled binary zinc tin oxide nanopowders: Synthesis, characterization, and potential application in photocatalytic processes // Material Research Bulletin. 2015. V. 62. P. 114 – 121.
- Zhengyong Y., Liangjie Y., Jutang S. Synthesis and properties of nanosized tin-zinc composite oxides as lithium storage materials // Front. Chem. China. 2007. V. 2. №3. P. 303 – 306.
- Yıldırım T., Gür E., Tüzemen S., Bilgin V., Köse S., Atay F., Akyüz I., Wide-bandgap modification of polycrystalline ZnO using Sn component on the basis of developing quantum-well hetero-structure // Physica E. – 2005. V. 27. №1-2. P. 290 – 295.
- Fu X., Wang X., Long J., Ding Z., Yan T., Zhang G., Zhang Z., Lin H. Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties of Zn₂SnO₄ // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. №3. P. 517 – 524.
- Nikolic´ N., Srec´kovic´ T., Ristic´ M.M. The influence of mechanical activation on zinc stannate spinel formation // Journal of the European Ceramic Society. 2001. V. 21. №10-11. P. 2071 – 2074.
- Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой структурой. Часть II. Обоснование принципов выбора модифицирующих добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 4. С. 2 – 13.

УДК 666.3.017

Казаков С.А., Макаров Н.А.

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ,
УПРОЧНЕННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Казаков Сергей Алексеевич – магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; sergey.kazakov.2000@list.ru.

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.

Описан процесс синтеза диоксида циркония путем химического осаждения. Рассмотрено влияние диоксида циркония на свойства керамических материалов на основе оксида алюминия. Найдены способы интенсификации процесса синтеза диоксида циркония. Благодаря введению диоксида циркония в изделия из оксида алюминия наблюдается повышение прочности материала, трещиностойкости, устойчивости к сдвиговым деформациям, а также общей стойкости материала к различным видам воздействий.

Ключевые слова: диоксид циркония, оксид алюминия, керамические материалы, химическое осаждение.

CERAMIC MATERIALS BASED ON ALUMINUM OXIDE REINFORCED WITH NANOPARTICLES OF
ZIRCONIUM DIOXIDEKazakov S.A.¹, Makarov N.A.¹

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

The process of synthesis of zirconium dioxide by chemical deposition is described. The effect of zirconium dioxide on the properties of ceramic materials based on aluminum oxide is considered. Methods have been found to intensify the synthesis of zirconium dioxide. Due to the introduction of zirconium dioxide into products made of aluminum oxide, increase in the strength of the material, an increase in crack resistance, resistance to shear deformations, as well as the general stability of the material under various types of impact will be observed.

Key words: zirconium dioxide, aluminum oxide, ceramic materials, chemical deposition.

Введение

Вместе с развитием науки и технологий в современном мире, растет и потребность в создании новых уникальных материалов, соответствующих ряду требований, например, быть износостойкими или термостойкими. Для создания таких материалов наиболее подходящей является керамическая отрасль науки и промышленности. Оксид алюминия по сегодняшний день остается одним из наиболее распространенных для создания керамических материалов. Он обладает высокой температурой плавления, механической и химической стойкостью [1]. Однако, чистый оксид алюминия характеризуется высокой температурой спекания. Введение различных добавок снижают её, а также улучшают ряд других свойств материала. Именно поэтому на протяжении долгого времени проводились эксперименты по улучшению свойств керамических изделий на основе оксида алюминия. Одной из таких добавок является наноразмерный диоксид циркония [2].

Экспериментальная часть

Синтез наночастиц диоксида циркония проходит в несколько этапов. Первым этапом является синтез гидроксида циркония. Исходным сырьем для получения диоксида циркония является оксихлорид циркония 8-водный ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$). По своей природе оксихлорид циркония представляет собой белые кристаллы с едва желтоватым оттенком. Приготовление раствора осуществляется следующим

образом: в стакан с дистиллированной водой, объемом 800 мл было добавлено по 1000 г оксихлорида циркония. Раствор был доведен до кипения, чтобы ускорить процесс диссоциации. При нагревании, оксихлорид циркония хорошо растворим в воде. Для синтеза гидроксида циркония был использован раствор аммиака. Понижение температуры при таких условиях положительно влияет на свойства полученного продукта, путем замедления старения осадка. Поэтому было произведено охлаждение раствора аммиака до температуры $-10^\circ C$. С уменьшением температуры проведения химического осаждения происходит общее снижение агломерации.

Для наноразмерных агломерированных частиц гидроксида циркония характерен процесс оляции – образование между молекулами гидроксидов сложных соединений. Фрагменты таких соединений имеют мостиковые гидроксильные группы. После проведения реакции необходимо как можно быстрее удалить гидроксид циркония из раствора аммиака, для предотвращения старения осадка [3]. Отфильтрованный раствор оксихлорида циркония с использованием компрессора распылялся над емкостью с раствором аммиака. Такой тип проведения химического осаждения обеспечивал заблаговременную кристаллизацию частиц. Микроструктура гидроксида циркония показана на рис. 1

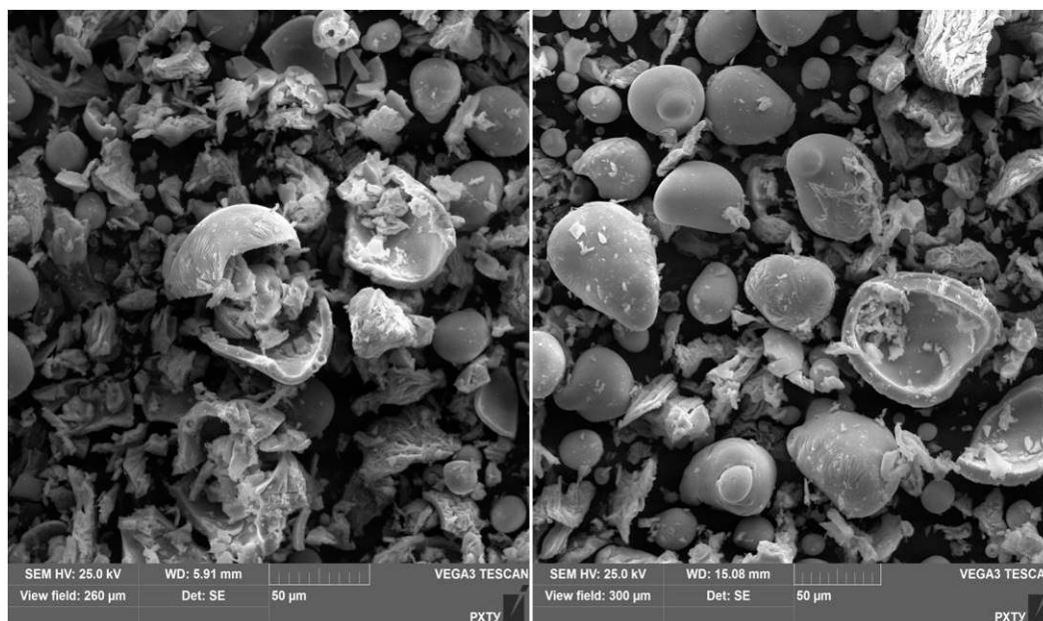


Рис. 1. Фотографии микроструктуры порошков гидроксида циркония, синтезированных путем химического осаждения

Полученные частицы гидроксида циркония представляют собой сферические агломераты, полые внутри, размером 50 мкм. Размер индивидуальных частиц в агломератах не превышает 50 нм.

Следующим этапом в получении оксида циркония является прокаливание гидроксида. Очень важным фактором является введение стабилизатора в гидроксид. Стабилизатором в данном случае являлся оксид иттрия. В гидроксид циркония было добавлено 5,36 мас. % Y_2O_3 . Обжиг производился со скоростью 3 °C в минуту. Выдержка при 600 °C составляла 3 ч. Далее полученный оксид снова помещался в мельницу для разрушения наиболее крупных агломератов, наличие которых нежелательно.

Для получения оксида алюминия использовали гидроксид алюминия, который подвергался обжигу. Для того, чтобы получить чистый равнотернистый порошок оксида алюминия обжиг производился при температуре 1300 °C.

Перед обжигом к исходному гидроксиду был добавлен гидрокарбонат магния. Массовая доля оксида магния в оксиде алюминия составляла 0,5 %.

Смешивание оксида алюминия и диоксида циркония осуществлялось с помощью валковой мельницы. В барабан загружался оксид алюминия, необходимое количество диоксида циркония, а также, по необходимости, добавки. Мелящими телами выступали шары из оксида алюминия, это предотвращало загрязнение исходного порошка. Далее в барабан добавлялась дистиллированная вода.

Помол происходил в течение 24 часов. Именно это время оптимально для качественного помола, а также для равномерного распределения наночастиц и добавки.

Методом формования образцов выступало одноосное прессование. Прессование осуществлялось при давлении в 100 МПа. В качестве

временной технологической связки выступал 5% мас. раствор поливинилового спирта.

Исследовано несколько составов, представленные в табл. 1. Эвтектическая добавка была внесена в состав для снижения температуры спекания [4]. Состав добавки CZAS-3: CaO–15,8 %, ZnO–27,9 %, Al_2O_3 –18,0 %, SiO_2 –38,3 %. Для каждого состава было изготовлено 40 образцов, длиной 40 мм, шириной 5 и высотой 5 мм. Получение добавки осуществлялось путем прокаливания солей соответствующих металлов. Потеря при прокаливании для каждой из соли вычислялась заранее.

Обжиг производился в ступенчатом режиме. Сначала производился нагрев до 1250 °C в течение 8–ми часов, затем выдержка при данной температуре в 1 час. Затем нагрев до 1500, 1550 или 1600 °C, в зависимости от конечного режима обжига. Выдержка на максимальной температуре составляла 3 часа.

Было произведено измерение плотности и пористости полученных образцов методом гидростатического взвешивания. Результаты приведены в таблице 1.

Режим обжига напрямую влияет на пористость. Показатели пористости стремятся к нулю, если в составе есть добавка и если обжиг производился при 1600 °C. Затем была измерена прочность на изгиб. Результаты опыта приведены в таблице 1.

В результате проделанной работы был получен наноразмерный диоксид циркония. Основываясь на вышеописанных действиях, был найден способ максимально сделать синтез данного материала более ресурсосберегающим. Принимая во внимание условия проведения синтеза, а также количество вводимого стабилизатора можно менять размер и кристаллическую решетку получаемых агломератов.

Таблица 1

Температура обжига, °С	Открытая пористость, %	Средняя плотность, г/см ³	Показатели прочности, МПа
Al₂O₃			
1500	49	2,44	75 ±5
1550	37	2,83	100 ±5
1600	30	3,01	150 ±10
Al₂O₃– 80мас. % ZrO₂– 20мас. %			
1500	37,1	3,12	220 ±10
1550	31	3,27	270 ±15
1600	21,6	3,61	310 ±15
Al₂O₃– 70мас. % ZrO₂– 30мас. %			
1500	37,2	4,31	280 ±15
1550	33,1	3,41	300 ±15
1600	25,7	3,61	350 ±20
Al₂O₃– 95мас. % CZAS-3 – 5мас. %			
1500	21,3	2,91	140 ±10
1550	4,2	3,72	320 ±20
1600	1	3,75	380 ±15
Al₂O₃– 75 мас. % ZrO₂– 20 мас. % CZAS-3 – 5мас. %			
1500	27,1	2,87	210 ±10
1550	5,2	4,01	520 ±30
1600	2,1	4,11	600 ±30
Al₂O₃– 65мас. % ZrO₂–30мас. % CZAS-3 –5мас. %			
1500	27,6	3,67	230±20
1550	5,6	3,85	580 ±30
1600	1,6	4,12	650 ±30

Полученный диоксид циркония может быть использован для улучшения свойств керамических материалов на основе оксида алюминия. При его введении будет наблюдаться повышение прочности материала, повышение трещиностойкости, устойчивости к сдвиговым деформациям, а также общей устойчивости материала при различных видах воздействия. Повышение трещиностойкости возможно либо вследствие сжимающих напряжений, возникающих на границе матричной фазы и наполнителя за счет полиморфного превращения. Технологически требуется обеспечить плотное срастание кристаллов при отсутствии зернограницной пористости, что диктует необходимость применения высокотемпературных обжигов. Энергозатратность этих процессов заставляет искать новые способы управления формированием микроструктуры керамики за счет использования модифицирующих добавок, приводящих к снижению температур спекания при сохранении высокого уровня прочностных характеристик. Одной из таких добавок, которая снижает температуру спекания, является наноразмерный диоксид циркония.

Выводы

Таким образом, в результате исследования установлено, при использовании диоксида циркония в качестве добавки к оксиду алюминия можно добиться снижения температуры спекания, а также увеличения прочности материала. При использовании метода химического осаждения,

полученные частицы диоксида циркония будут иметь одинаковый размер и фазовый состав.

Список литературы

1. Ч. Т. Т. Зыонг, М. В. Фолимонова, П. П. Файков, Н. А. Попова, Е. В. Жариков. Влияние добавки ZrO₂ на упрочнение композита на основе корунда с многослойными углеродными нанотрубками // Успехи в химической технологии. / Том XXX. 2016. № 12. С. 52 – 54 .
2. Елинсон С.В., Петров К.И. Аналитическая химия циркония и гафния. М.: Наука. 1965. С. 34 – 36.
3. Н. А. Кузнецова, М. Ю. Шавкунова, О. А. Синегрибова. Влияние условий осаждения гидроксида циркония на его структуру и способность захвата примесей // Успехи в химии и химической технологии. Том XXXVI. 2012. №7. С. 14 – 18.
4. В. С. Аниканов, Н. А. Макаров. Керамические материалы в системе ZrO₂ – Al₂O₃, легированные добавками эвтектического состава // Успехи в химии и технологии. / Том XXXVI. 2012. № 6. С. 14 – 17.
5. Лукин Е. С., Попова Н. А., Здвижкова Н. И. и др. Технология керамики на основе оксида алюминия, содержащей диоксид циркония // Огнеупоры.– 1987.– № 5.– с. 8–10.
6. Лукин Е. С., Попова Н. А., Здвижкова Н. И. Прочная керамика на основе оксида алюминия и диоксида циркония // Стекло и керамика.– 1993.– № 9–10.– с. 25–29.

УДК 666.914

Кашенкова Е.С., Аунг Чжо Ньеин, Потапова Е.Н.

ВЛИЯНИЕ ВИДА ЦЕМЕНТА НА СТРУКТУРУ ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО

Кашенкова Елена Сергеевна – магистрант 2-го года обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; e-mail: tsvet.elena.98@mail.ru

Аунг Чжо Ньеин - аспирант 2-го года обучения факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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 повышения их водостойкости. Методом симплекс планирования эксперимента получены составы, характеризующиеся наибольшей прочностью и водостойкостью при минимальной пористости вяжущего. Показано, что при введении в состав гипсоцементно-пуццоланового вяжущего различных разновидностей портландцемента изменяется структура вяжущего, что отражается на его строительно-технических свойствах.

Ключевые слова: гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, водостойкость, методы планирования эксперимента, модифицирующие добавки, структура.

INFLUENCE OF A COMPLEX OF ADDITIVES AND VARIOUS CEMENTS ON THE PROPERTIES OF GYPSUM BINDER

Kashenkova E.S.¹, Aung Kyaw Nian¹, 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 increasing their water resistance. Compositions characterized by the highest strength and water resistance with minimal porosity of the binder were obtained by simplex experiment planning. It is shown that when the gypsum-cement-pozzolan binder of various varieties of Portland cement is introduced into the composition, the structure of the binder changes, which affects its construction and technical properties.

Keywords: gypsum-cement-pozzolan binder, water resistance, methods of experiment planning, modifying additives, structure.

Введение

Вяжущие вещества и материалы на их основе повсеместно применяются во всем мире. Гипсовые вяжущие заняли определенную нишу в категории строительных материалов еще со времен древних эпох далеко до первого появления и применения гидравлических вяжущих. 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. Природные залежи сырья образовались много миллионов лет назад при постепенном исчезновении мирового океана, в результате чего на данный момент мы имеем достаточно распространенное природное сырье (гипсовый камень, ангидрит). Данный вид воздушного вяжущего был и остается довольно распространенным. Известными примерами использования данного сырья являются: кладочные растворы и штукатурки на основе гипса для пирамиды Хеопса, гипсоизвестковые штукатурки во дворце Саргона в городе Мосул, архитектурный искусственный мрамор в постройках Древней Греции и Древнем Риме, гипсокартон, разработанный Саккетом [1].

Гипсовые вяжущие до сих пор остаются популярными среди строительных материалов, однако они имеют недостатки по сравнению с гидравлическими вяжущими, с которыми продолжают бороться. К ним относятся низкая водостойкость, ползучесть во влажных условиях, высокая водопотребность и за счет этого дальнейшее снижение строительно-технических показателей на фоне других вяжущих веществ, например, различных цементов и т.д. 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. Он предложил введение в гипсовые вяжущие активных минеральных добавок и портландцемента. Получаемое смешанное связующее - гипсоцементно-пуццолановое вяжущее - отличается повышенной водостойкостью, по сравнению с традиционными гипсовыми вяжущими. Данная модификация гипсового вяжущего была разработана впервые под его руководством в Московском государственном

строительном университете (бывший Куйбышевский МИСИ) в 30-40-х гг. прошлого века [2].

Соотношение компонентов в гипсоцементно-пуццолановом вяжущем определяют по специальной методике ТУ 2131-62-69 [3], которая учитывает гидравлическую активность цемента и пуццолановую активность минеральной добавки.

Экспериментальная часть

Получить различные водостойкие гипсоцементно-пуццолановые вяжущие (ГЦПВ) можно, изменяя соотношение между его компонентами или меняя разновидности цемента (ПЦ) и активных минеральных добавок (АМД) [4-6].

В работе использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н производства филиал ООО «ХайделбергЦемент-Рус» пос. Новогуровский (ПЦ), гипсовое вяжущее производства ООО «Русгипс» марки Г-5 Б (II) (ГВ), сульфатостойкий цемент ЦЕМ II А-Ш 42,5Н СС «ЛипецкЦемент» (ССЦ), белый портландцемент БПЦ 1-500-ДО ООО «ADNNA» (БПЦ), активную минеральную добавку - метакаолин ООО «Пласт-Рифей» (АМД), гиперпластификатор Melflux 5581 (ГП), редиispersируемый полимерный порошок Vinnapas LL 5999/1 (РПП), эфир целлюлозы Mecellose FMC 7550 (ЭЦ).

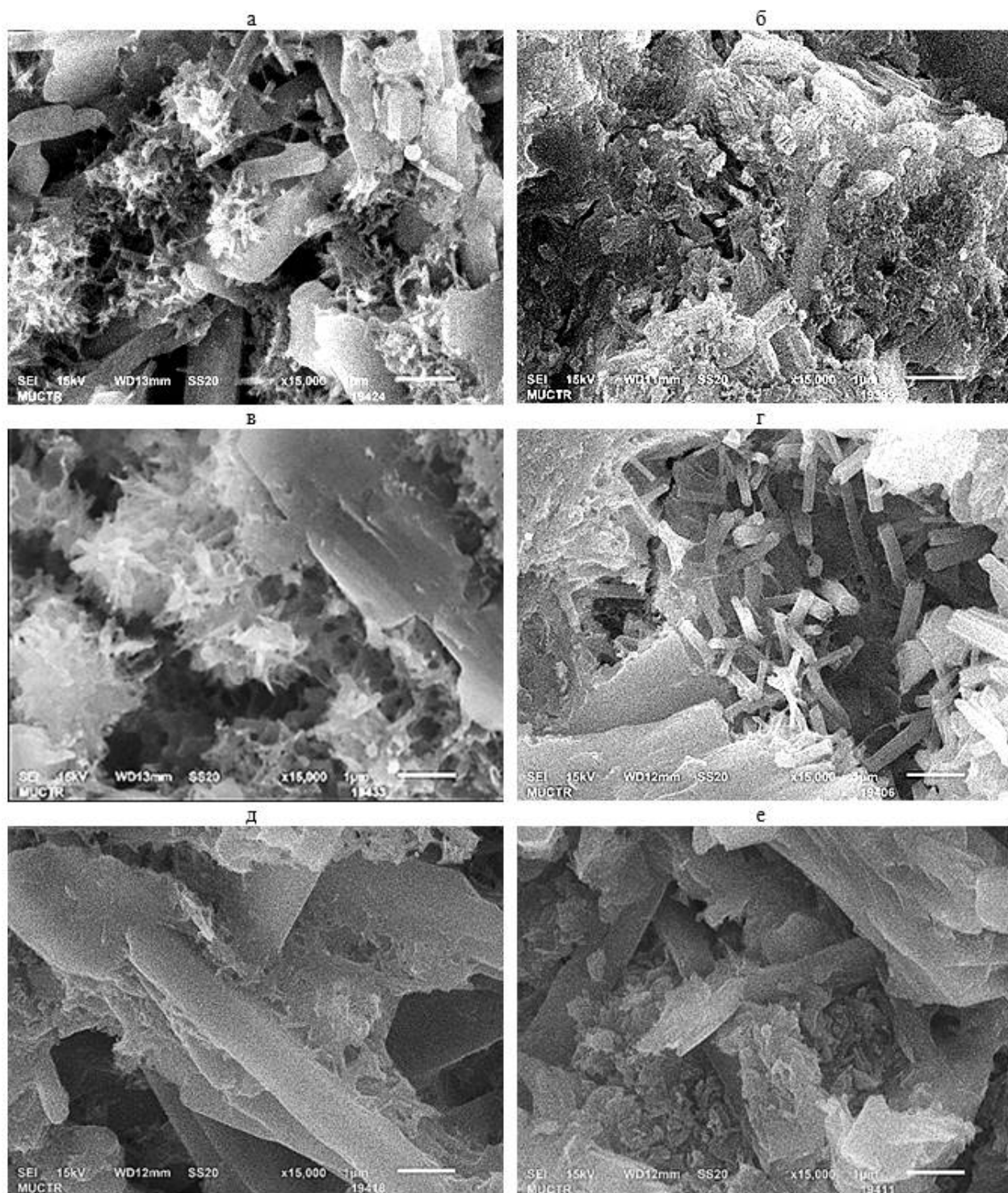


Рисунок 1 – Влияние вида цемента на структуру ГЦПВ, твердевшего 7 (а, в, д) и 28 (б, г, е) сут. Составы: 1 (а, б), 2 (в, г), 3 (д, е). Увеличение $\times 15\ 000$

Содержание компонентов в составе ГЦПВ было определено по методике ТУ 2131-62-69 [3]. В зависимости от используемых компонентов получили три состава ГЦПВ, %: состав 1 - ГВ 57,15 + ПЦ 35,71 + АМД 7,14 ; состав 2 - ГВ 57,15 + БПЦ 35,71 + АМД 7,14; состав 3 - ГВ 53,34 + ССЦ 33,33 + АМД 13,33.

Для каждого состава ГЦПВ симплекс методом планирования эксперимента [7] определили количество модифицирующих добавок, при введении которых получали наибольшую прочность и водостойкость вяжущего при минимальной его пористости. Для состава 1 – ГП - 0,19%; РПП - 0,26% и ЭЦ - 0,36%, для состава 2 – ГП - 0,2%; РПП - 0,33% и ЭЦ - 0,34% и для состава 3 – ГП - 0,3%; РПП - 0,25% и ЭЦ - 0,3%.

Исследования структуры проводились при помощи сканирующей электронной микроскопии. Исследования выполнены в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках государственного контракта №13.ЦКП.21.0009. Результаты исследования показывают, что продуктами гидратации всех составов ГЦПВ являются двухводный сульфат кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и гидратные новообразования на основе гидроалюминатов и гидросиликатов кальция (рис. 1).

Микроструктура цементного камня состава 1 с ПЦ на 7 сут представлена сростками гидросиликатов и двухводного сульфата кальция, а на 28 сутки этот комплексный состав имеет уже плотную сросшуюся структуру, в которой сложно отличить единичные кристаллы (рис.1, б). Структура цементного камня состава 2 с БПЦ к 28 сут менее плотная. Кристаллы на 28 сут прорастают внутрь пор, что в свою очередь можно оценивать, как постепенное уплотнение структуры материала с течением времени (рис.1, г). Так же во втором составе кристаллы гипса имеют меньшие размеры до 3 нм, и они более различимы на некоторых участках, чем в других исследуемых составах, что свидетельствует о меньшем количестве образования других фаз в системе, и как следствие можно судить о меньшей водостойкости данного состава. В составе 3 с ССЦ структура плотная с большим количеством контактов между кристаллами, кристаллы покрыты твердым гелем гидросиликатов кальция, что свидетельствует о большей прочности данного состава.

Как видно, на всех структурах затвердевшего ГЦПВ происходит частичное или полное экранирование кристаллов двухводного гипса продуктами гидратации гидравлических вяжущих, что и обеспечивает в данном случае повышенную водостойкость проектируемых составов ГЦПВ. Так же стоит отметить, что по данным электронной микроскопии не было обнаружено кристаллов порландита, что говорит об успешности применения активной минеральной добавки в системе. АМД взаимодействует с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и обеспечивает образование гидросиликатов в виде кристаллов неопределенной формы, которые на

некоторых участках напоминают волокнистую структуру, заполняющих промежутки между более характерными крупными другими кристаллообразованиями, что наглядно видно по снимкам на 7 сут у всех исследуемых составов (рис 1, а, в, д). К 28 сут твердения исследуемых систем гидросиликаты образуют плотный более твердый гель со средним размером кристаллов менее 2 нм и уже напоминают сморщенную сжатую фольгу, что свидетельствует о процессах уплотнения и увеличения поверхностей контактов кристаллов в системах, и, как следствие, увеличение прочности в системах.

Таким образом, в ходе исследования было показано, что использование различных видов цементов и комплекса модифицирующих добавок в составах ГЦПВ оказывает большое влияние на структуру затвердевшего материала. Исходя из вышесказанного, можно говорить о прогнозировании строительно-технических свойств вяжущего материала и влиянии на них за счет формирования определенной структуры затвердевшего материала. Исследования структуры комплексных составов ГЦПВ позволило определить, что при использовании в качестве цемента ССЦ формируется наиболее плотная структура, каркас которой составляют кристаллы двухводного сульфата кальция, между которыми располагаются гидратные новообразования цементного камня. Кристаллов этtringита не наблюдается. Таким образом, мы можем прогнозировать большую прочность и водостойкость 3 состава в сравнении с остальными составами, что и было доказано в ходе дальнейших исследований.

Список литературы

1. Потапова Е.Н. История вяжущих материалов: учебное пособие. СПб: Издательство «Лань», 2018. 224 с.
2. Волженский А.В., Ферронская А.В. Гипсовые вяжущие и изделия (технология, свойства, применение). М.: Стройиздат. 1974. 328 с.
3. ТУ 2131-62-89 Гипсоцементнопуццолоновое вяжущее. Технические условия. М.: Издательство стандартов. 1989. с. 17.
4. Butakova M.D., Gorbunov S.P. Study of the Influence of Complex Additives on Properties of the Gypsum-Cement-Puzzolan Binder and Concretes on Its Basis. International Conference on Industrial Engineering, ICIE 2016. 1461 – 1467.
5. Потапова Е.Н. ГЦПВ — как пример композиционного гипсового вяжущего// Alitinform №2 (63) 2021. С. 56-72.
6. 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.
7. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М. Высшая школа, 1985. 366 с.

УДК 678.745

Киселева К.И., Клименко Н.Н.

ДИСПЕРСНОЕ АРМИРОВАНИЕ ЩЕЛОЧЕАКТИВИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ДОМЕННОГО ШЛАКА

Киселева Кристина Игоревна – магистрант 2-го года обучения кафедры химической технологии стекла и ситаллов; kristina-kiseleva98@mail.ru.

Клименко Наталия Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов; klimenko.n.n@muctr.ru

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

В статье рассмотрено влияние типа и концентрации углеродного наполнителя, а также типа поверхностно-активных веществ на свойства композиционного материала на основе щелочеактивированного доменного шлака. Исследованы физико-механические свойства и микроструктура щелочеактивированных композитов, армированных различными типами углеродных наполнителей, установлены оптимальный тип поверхностно-активного вещества и значения концентраций наполнителя.

Ключевые слова: щелочная активация, доменный шлак, активатор, дисперсное упрочнение, углеродный наполнитель, прочность.

DISPERSED REINFORCEMENT OF ALKALI-ACTIVATED MATERIALS BASED ON GRANULAR BLAST-FURNACE SLAG

Kiseleva K.I., Klimenko N.N.

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

The article considers the influence of the type and concentration of carbon filler, as well as the type of surfactants on the properties of a composite material based on alkali-activated blast-furnace slag. The physical and mechanical properties and microstructure of alkali-activated composites reinforced with various types of carbon fillers were studied, the optimal type of surfactant and filler concentrations were established.

Key words: alkaline activation, blast-furnace slag, activator, dispersion strengthening, carbon filler, strength.

Введение

В последнее время большое внимание уделяется щелочеактивированным материалам на основе отходов промышленности, благодаря снижению выбросов углекислого газа в атмосферу и небольшому энергопотреблению [1]. Щелочеактивированные материалы широко используются в строительной промышленности из-за экономичности, химической стабильности, коррозионной стойкости, высокой прочности, низкой плотности и водопроницаемости. Для улучшения свойств шлакощелочных материалов используют различные армирующие добавки. Часто используют углеродные наполнители, так как они обладают малым весом, высокими прочностными характеристиками, высоким модулем упругости и высокой электропроводностью [2]. Однако есть сложность при использовании углеродных наполнителей в качестве армирующего компонента – это необходимость повышения смачиваемости наполнителя и его однородного распределения в матрице. Одним из эффективных способов решения указанных проблем является использование поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Целью данной работы была разработка дисперсно-упрочненных композиционных материалов на основе щелочеактивированного доменного шлака с добавлением вторичного углеродного наполнителя как способ утилизации отходов промышленности, в частности

углепластиков и отходов металлургии. Исследование влияния вида и концентрации наполнителя на свойства композиционного материала, установление механизмов упрочнения щелочеактивированных композитов в результате их дисперсного армирования

Экспериментальная часть

Для синтеза композиционного материала в качестве матрицы были использованы гранулированный доменный шлак ПАО «Тулачермет» (ГОСТ 3476-74), кварцевый песок ОАО «Раменский ГОК» (ГОСТ 22551-77), жидкое натриевое стекло ЗАО «Скопинский строительный комбинат» (ГОСТ 13078-81) с $M=1$, полученное путем добавления гидроксида натрия к жидкому стеклу с $M=3$. В качестве армирующей добавки использовали 2 вида углеродного наполнителя: в виде вторичного углеродного волокна (рис. 1а), полученного из отходов углепластика для авиакосмической отрасли на основе углеродного волокна HTS-45 E23 12K и эпоксидного связующего путем выжигания связующего в окислительных условиях (на воздухе) при температуре 800 °С; и в виде отходов углепластика для авиакосмической отрасли на основе углеродного волокна SYT49S-12K и эпоксидного связующего. Использовали 2 способа подготовки отходов углепластика для армирования: 1) нарезка – рубленые отходы (рис. 1б) и 2) помол – молотые отходы (рис. 1в).



Рисунок 1. Внешний вид углеродных наполнителей: вторичного углеродного волокна (а), рубленого отхода углепластика (б) и молотого отхода углепластика (в).

На основе предварительных исследований были выбраны 3 типа ПАВ при оптимальной концентрации 0,04М: катионный - тетраэтиламмоний бромистый ($C_8H_{20}BrN$); анионный - додецилсульфат натрия ($NaC_{12}H_{25}SO_4$); неионогенный - суперпластификатор MasterGlenium BASF 51.

Синтез композиционных материалов проводили по технологической схеме, включающей совместный помол смеси шлака и песка в соотношении 75:25 соответственно до удельной поверхности $S_{уд}=4500-5000$ см²/г, приготовление сырьевой смеси, формование образцов и их отверждение. Точно отвешенное количество жидкого стекла смешивали с раствором поверхностно-активного вещества и углеродным наполнителем и обрабатывали ультразвуком. Приготовленный раствор добавляли в сухую смесь, тщательно перемешивали пестиком в фарфоровой ступке в течение 5-7 минут до получения визуально однородной смеси. Состав сырьевой смеси приведен в таблице 1. Образцы формовали методом прессования и отверждали в условиях тепловлажностной обработки.

Таблица 1. Состав сырьевой смеси для получения композитов.

Сырьевые материалы	Содержание, мас. %		
Доменный шлак	65		
Кварцевый песок	15		
Натриевое жидкое стекло + ПАВ*	20		
	ДДСNa	Glenium-51	$C_8H_{20}BrN$
Вторичное углеродное волокно	0 об. %	0,7 об. %	1 об. %

Для достижения высоких прочностных характеристик композитов на основе щелочеактивированного доменного шлака необходимо добиться однородного распределения волокна в матрице и повысить уровень физико-химического взаимодействия на границе раздела между матрицей и углеродным наполнителем. Так как решающую роль в образовании адгезионных контактов между матрицей и наполнителем играет смачиваемость волокна, для повышения диспергируемости и улучшения смачивания наполнителя использовали поверхностно-активные вещества. Для оценки влияния типа ПАВ на щелочеактивированную матрицу использовали метод контактной эталонной порометрии. В результате эксперимента было обнаружено, что выбранные ПАВ по-разному влияют на пористость образцов: тетраэтиламмоний бромистый ($C_8H_{20}BrN$) и додецилсульфат натрия (ДДСNa) способствуют повышению пористости более чем на 30 %, в то время как MasterGlenium-51 на 8,5 % снижает пористость, что указывает на его перспективность использования в качестве поверхностно-активного вещества. Следует отметить, что ПАВы скорее оказывают влияние на размер пор, чем на характер их распределения. Далее исследовали влияние типа

ПАВ и концентрации вторичного углеродного волокна на физико-механические свойства композита (рис. 2).

Анализируя экспериментальные данные, установили, что при использовании ДДСNa при любой концентрации наблюдаются самые низкие значения прочности и соответственно, самые высокие значения пористости и водопоглощения. При увеличении концентрации прочность на сжатие уменьшается в связи с трудностями равномерного распределения волокна в матрице. Также при увеличении концентрации ВУВ с 0,7 до 1 об. % при использовании $C_8H_{20}NBg$ наблюдается резкий спад прочности на сжатие (на 60%), в то время как при использовании MasterGlenium-51 сохраняется более высокий уровень прочности (снижение менее, чем на 30%). Этот фактор позволяет вводить максимально возможное количество наполнителя без значительной потери прочности. Использование в качестве ПАВ $C_8H_{20}NBg$ и MasterGlenium-51 придает композиту схожие результаты значений прочности при изгибе. При использовании MasterGlenium-51 наблюдаются минимальные значения пористости и водопоглощения, что коррелирует с максимальными значениями прочности при сжатии и прочности при изгибе.

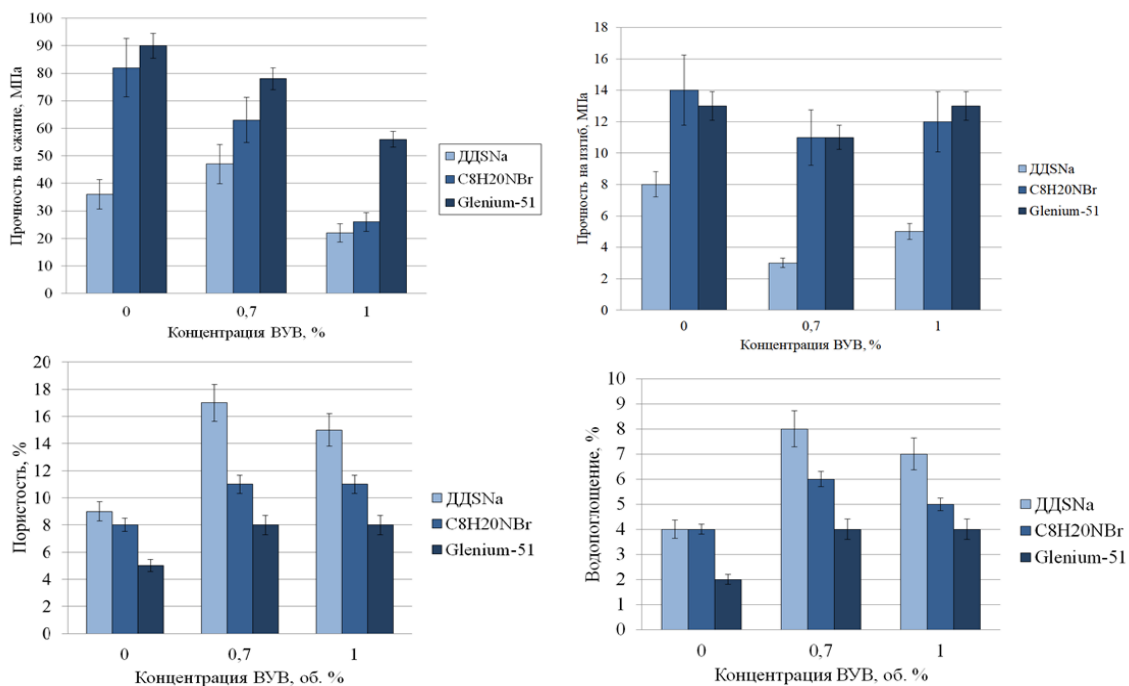


Рис. 2. Влияние типа ПАВ и концентрации введенного вторичного углеродного волокна на прочность при сжатии, прочность при изгибе, пористость и водостойкость.

Исследование микроструктуры проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии. У композита без ПАВ (рис. 3а) наблюдается рыхлая структура с высокой пористостью. Использование ионогенных ПАВ не способствует уплотнению структуры. DDSNa способствует агрегации частиц в матрице, что дополнительно повышает пористость в материале. Только при использовании в качестве ПАВ MasterGlenium-51 образуется плотная структура. Кроме того, при использовании C₈H₂₀NBr образуются кристаллы кубической формы, которые не обладают армирующим эффектом. Предположительно это кристаллы карбонатов, которые могут негативно влиять на химическую стойкость материала. При использовании MasterGlenium-51 образуются кристаллы нитевидной формы, предположительно гидросиликаты кальция, которые обладают армирующим эффектом.

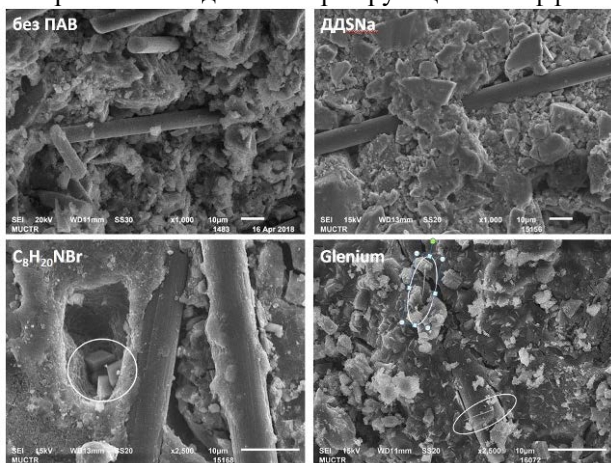


Рис. 3а. Влияние типа ПАВ на микроструктуру щелочеактивированной матрицы на основе гранулированного доменного шлака.

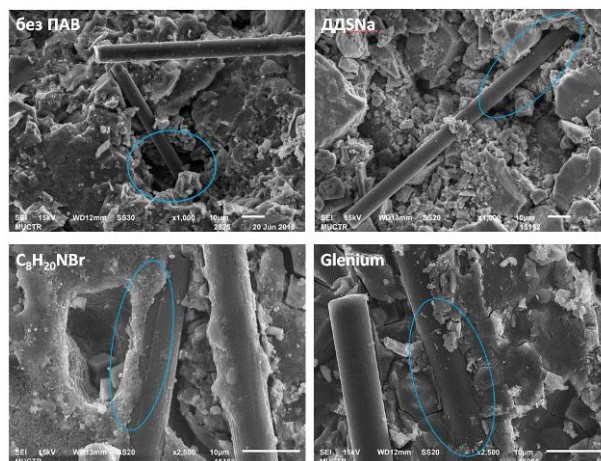


Рис. 3б. Влияние типа ПАВ на взаимодействие вторичного углеродного волокна с щелочеактивированной матрицей

В щелочеактивированном материале отсутствует взаимодействие волокна с матрицей (рис. 3б) по причине несмачиваемости углеродного волокна. Волокна гладкие, расположены хаотично. При использовании DDSNa наблюдается аналогичная ситуация, волокна не закреплены в матрице, что свидетельствует о плохом смачивании. При использовании C₈H₂₀NBr и MasterGlenium-51 смачиваемость углеродных волокон улучшается, и на волокнах образуются силикатные фазы, предположительно кремнегеля или C-S-H геля.

На следующем этапе исследовали влияние типа углеродного наполнителя (молотый и рубленый отход углепластика) и его концентрации на прочностные характеристики композита (рис. 4). По результатам эксперимента установили, что при использовании молотого отхода углепластика (МОУП) прочность композита при сжатии

повышается. При увеличении концентрации от 0,7 до 1 об. % при армировании ВУВ прочность при сжатии снизилась на 28%, а в случае использования мОУП и рОУП – увеличилась на 21 и на 9%, соответственно. Эффект снижения прочности при использовании ВУВ можно объяснить тем, что при повышенной концентрации наполнителя происходит агломерация

волокон, что затрудняет процесс равномерного распределения волокон в матрице и соответственно снижает прочность композита при сжатии. При увеличении концентрации ВУВ прочность при изгибе увеличилась на 18%, мОУП – увеличилась на 11%, а при использовании рубленых отходов – снизилась на 11%.

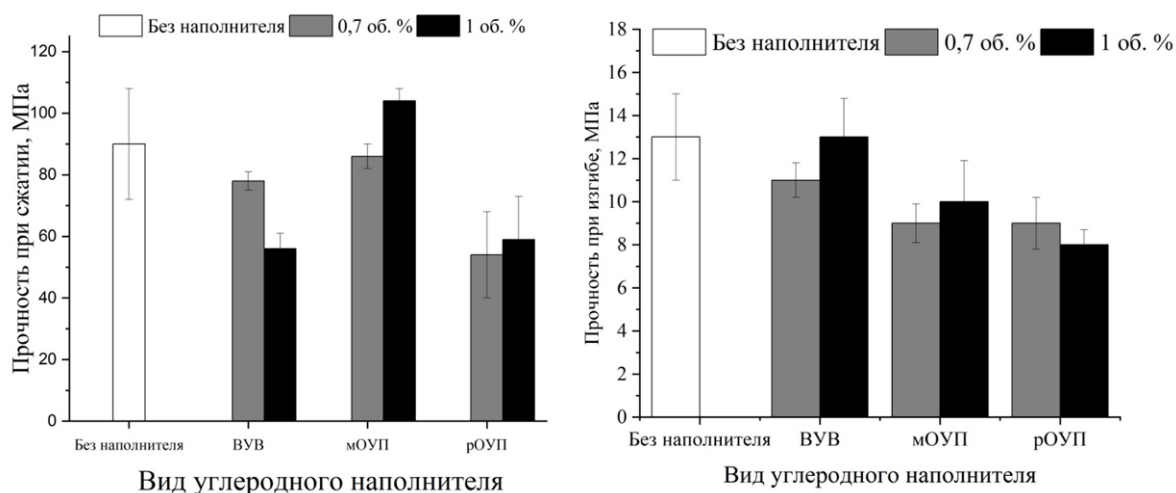


Рис. 4. Влияние типа углеродного наполнителя (ВУВ-вторичное углеродное волокно, мОУП-молотый отход углепластика, рОУП-рубленый отход углепластика) и его концентрации на прочностные характеристики композита.

Так как ВУВ представляют собой как пучки волокон, так и отдельные волокна длиной 5-7 мм, в то время как рОУП представляют собой пластины волокон, связанных между собой эпоксидной смолой, которые невозможно отделить друг от друга, то равномерно распределить ВУВ в матрице проще и эффективнее, чем рОУП. Молотый отход углепластика - наиболее тонкодисперсный отход из выбранных, поэтому его распределение в матрице оказалось наиболее равномерным. Однако, ввиду низкого соотношения длины волокна к диаметру по сравнению с ВУВ, его влияние на прочность при изгибе оказалось менее эффективным.

Заключение

Таким образом, в ходе работы подобран оптимальный тип ПАВ, повышающий смачиваемость углеродного наполнителя щелочным раствором, что позволило добиться более однородного распределения волокон в растворе активатора и в щелочеактивированной матрице. Увеличение концентрации вторичного углеродного волокна и молотого отхода углепластика с 0,7 до 1 об. % способствует росту прочности при изгибе. Наибольший эффект наблюдается в случае использования Glenium-51 в качестве ПАВ.

Использование ВУВ и мОУП оказало больший положительный эффект, чем рОУП в связи с возможностью реализации более равномерного распределения наполнителя в матрице. Использование ВУВ позволило добиться максимальной прочности при изгибе (13 МПа), а мОУП – максимальной прочности при сжатии (105 МПа) вследствие реализации разных механизмов упрочнения, определяющихся соотношением длины волокна к диаметру.

Исследования выполнены на оборудовании кафедры ХТСиС, кафедры ПЭ и Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках государственного контракта №13.ЦКП.21.0009.

Список литературы:

1. Sun X. et al. Review: alkali-activated blast furnace slag for eco-friendly binders // J. Mater. Sci. Springer US, 2022. Vol. 57, № 3. P. 1599–1622.
2. Abbas A.G.N. et al. A state-of-the-art review on fibre-reinforced geopolymer composites // Constr. Build. Mater. Elsevier Ltd, 2022. Vol. 330, № January. P. 127-187.

УДК 666.9-4

Колмогоров А.Ю., Корчунов И.В., Потапова Е.Н.

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА МОРОЗОСТОЙКОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Колмогоров Андрей Юрьевич, магистр 1-го года обучения кафедры композиционных и вяжущих материалов; f.kolmogorov-5@yandex.ru.

Корчунов Иван Васильевич, ассистент кафедры;

Потапова Екатерина Николаевна, д.т.н., профессор кафедры;

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

Россия, Москва, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

В статье показаны результаты исследований прочностных характеристик составов цемента с добавлением различных минеральных добавок (известняк, доломитовый отсев), в комбинации с химическими добавками, такими как: гиперпластификатор и воздухововлекающий агент. Доказано, что увеличением дисперсности применяемых минеральных добавок, возможно добиться замещения доли клинкера в цементе до 20 % без ухудшения прочностных характеристик. Более того, полученные составы обладают повышенной морозостойкостью. В ходе исследования также установлена корреляция между значениями открытой пористости и морозостойкостью материала.

Ключевые слова: портландцемент, минеральные добавки, гиперпластификатор, доломит, известняк, морозостойкость, пористость

THE EFFECT OF MINERAL ADDITIVES ON THE FROST RESISTANCE OF HARDENED CEMENT

Kolmogorov A.Y., Korchunov I. V., Potapova E.N.

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

The article considers the results of studies of the strength characteristics of cement compositions with the addition of various mineral additives (limestone, dolomite), in combination with chemical additives such as: hyperplasticizer and air entrapping agent. It is proved that by increasing the dispersion of the mineral additives used, it is possible to achieve a replacement of the clinker fraction in cement up to 20% without deterioration of strength characteristics. Moreover, the resulting compositions have increased frost resistance. The study also established a correlation between the values of open porosity and frost resistance of the material.

Key words: portland cement, mineral additives, hyperplasticizer, dolomite, limestone, frost resistance, porosity

Введение

Научно-технический прогресс не стоит на месте, вместе с ним делает шаги вперед и мировая экономика, что позволяет открыть новые горизонты в различных сферах человеческой деятельности. Для человека открываются все новые и новые возможности, которые требуют в первую очередь, различные ресурсы, способные удовлетворить потребности бурно развивающейся промышленности. Однако, развитие практически любых элементов инфраструктуры, связанных со строительством, зачастую осложняется экстремальными климатическими условиями. Такие условия требуют разработки материалов, которые по своим характеристикам будут оптимальны для сложных, из-за холода, климатических условий. Более того, интенсивные темпы строительства создают дефицит клинкера в регионах активной застройки. Поэтому, получение бетонов на основе добавочных цементов, приспособленных к условиям перепада температур через границу в 0°C является актуальной технологической задачей, призванной как сократить расход клинкера при производстве 1 т цемента, так и с целью придания специальных свойств материалу.

В данной работе проводилось исследование механизмов действия карбонатных добавок на свойства цемента, что представляет не только научный, но и практический интерес, позволяя в значительной степени нивелировать экологический ущерб окружающей среде вследствие уменьшения показателя клинкер-фактора.

Экспериментальная часть

В данной работе проводится изучение влияния доломита и известняка в портландцементе на прочностные характеристики камня, а также на морозостойкость и пористость исследуемых образцов. На основе предыдущих исследований, было установлено, что оптимальным содержанием добавки является 20 % по массе цемента [1].

При определении прочностных характеристик портландцемента ПЦ 500-Д0-Н (ООО "ХайдельбергЦементРус (п.Новогуровский)") с добавлением доломитового отсева Скрипкинского месторождения различных фракций в присутствии химических модификаторов, было доказано, что оптимальной степенью измельчения используемой добавки является $S_{уд}=4000 \text{ см}^2/\text{г}$. При введении же известняка (г.Липецк), было установлено, что наилучшими характеристиками на 28 суток твердения обладает состав с известняком с $S_{уд}=4000 \text{ см}^2/\text{г}$. Полученные данные представлены на рис.1.

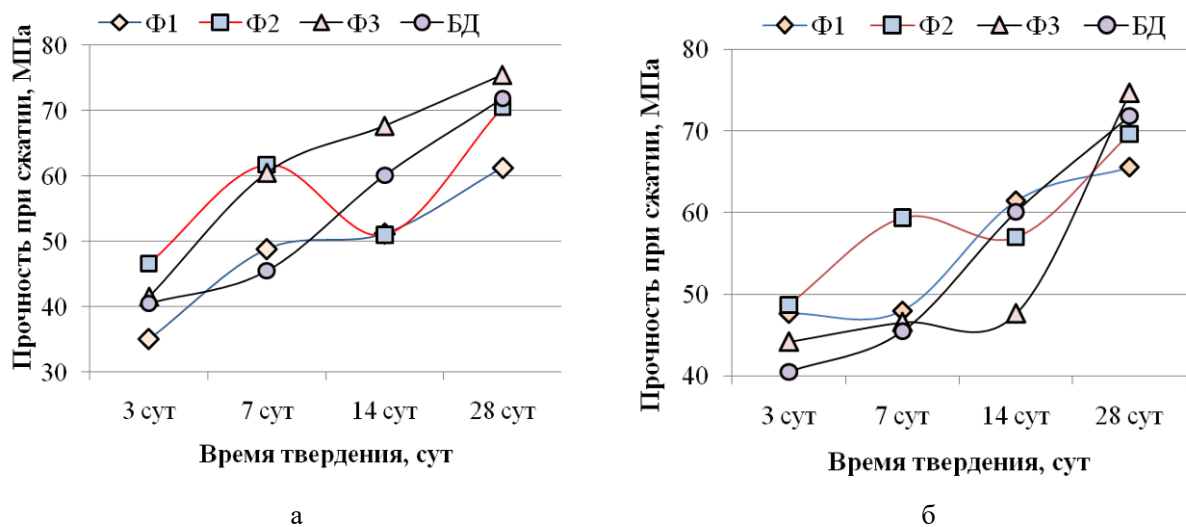


Рис. 1 Влияние содержания вида и удельной поверхности минеральной добавки на прочность при сжатии для фракций добавки $\Phi 1 = 2000 \text{ см}^2/\text{г}$; $\Phi 2 = 3000 \text{ см}^2/\text{г}$; $\Phi 3 = 4000 \text{ см}^2/\text{г}$;
а) – доломит; б) – известняк

Зачастую, высокоразвитая удельная поверхность, как минеральной добавки, так и самого клинкера оказывает двойственное влияние на свойства цементного камня. За счет мелких частиц кальцита структура уплотняется, а степень гидратации может увеличиваться и, таким образом, ожидается, что свойства материала будут улучшаться. Кристаллы карбонатов могут служить подложкой для кристаллизации гидросиликатов кальция различного состава ввиду своей кристаллической многогранности. Однако значительное увеличение удельной поверхности, может спровоцировать увеличение и водопотребности смеси, отражающееся, впоследствии, на пористости материала. 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. Суммарный объем H_2O , примерно на 9% меньше, чем у такого же количества замерзшей воды. Поэтому при замерзании воды в структуре цементного камня, при превращении ее в лед, появляются растягивающие напряжения, воздействующие на стенки пор и постепенно расшатывающих его структуру. Путем введения воздухововлекающей и пластифицирующей добавок. В нашем случае это Glenium Air 125 и Glenium ACE 430, соответственно. Добавки вводилась с водой затворения в количестве 0,5 масс. %.

Ввиду того, что испытания морозостойкости велось по [3], предусматривающем проведение циклов замораживания и оттаивания образцов в насыщенном состоянии в 5 % растворе NaCl, чрезвычайно важно, чтобы открытая пористость образца (в отличии от общей пористости) была минимальна. Полученные гидростатическим

взвешиванием данные открытой пористости образцов представлены на рис.2.

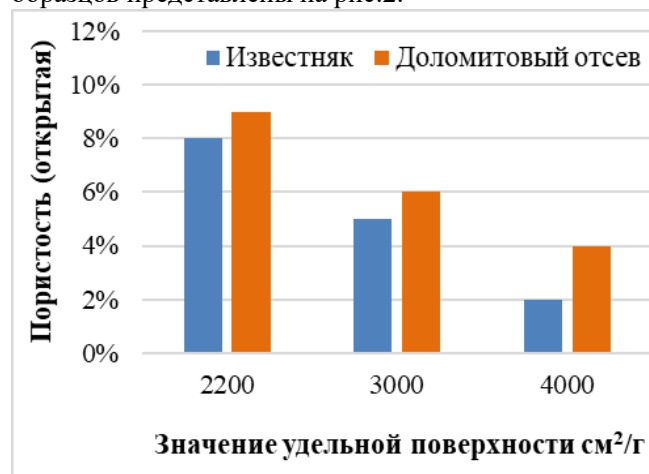


Рис. 2 Влияние вида и тонкости дисперсности минеральной добавки на открытую пористость в составах

Влияние добавок в составе с добавлением тонкомолотых минеральных добавок, на параметры пористой структуры цементного камня объясняется благоприятным изменением процессов твердения вяжущего. Наибольшая открытая пористость у составов с самым низким коэффициентом морозостойкости - составы с $S_{уд}=2200 \text{ см}^2/\text{г}$. Аналогично у составов с самым высоким коэффициентом морозостойкости. В ходе исследования было установлено, что открытая пористость с увеличением дисперсности добавки сокращается и составляет 2 % и 4 % для известняка и доломита, соответственно, при $S_{уд}=4000 \text{ см}^2/\text{г}$. Полученные данные хорошо коррелируют с результатами определения морозостойкости (табл.1), где представлены значения коэффициентов морозостойкости (отношение средней прочности образцов после наложения циклов к прочности контрольных).

Таблица 1 Экспериментальные значения коэффициента морозостойкости

Цемент:	ПЦ 500-Д0-Н			
Бездобавочный состав	$K_{S(изг)}$		$K_{S(сж)}$	
Коэф. морозостойкости:	0,91		0,89	
Добавки:	Известняк		Доломит	
Коэф. морозостойкости:	$K_{S(изг)}$	$K_{S(сж)}$	$K_{S(изг)}$	$K_{S(сж)}$
$S_{уд} = 2000 \text{ г/см}^2$	0,87	0,90	0,85	0,89
$S_{уд} = 3000 \text{ г/см}^2$	0,90	0,94	0,86	0,91
$S_{уд} = 4000 \text{ г/см}^2$	0,97	0,99	0,90	0,96

Образцы всех составов показали положительные результаты при их испытании после 30 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Наибольшие потери по прочности составляют 15% по отношению к контрольным образцам состава доломитом с содержанием 20 % доломитового отсева с $S_{уд}=2200 \text{ см}^2/\text{г}$ (максимально допустимые потери – 15 %). Потери по массе образцов – балочек так же соответствуют нормам и находятся в интервале от 0 до 1,3%. Таким образом, можно утверждать, что удельная поверхность используемых добавок влияет на морозостойкость добавочного цемента. Мелкодисперсные микронаполнители способствуют формированию плотной структуры, за счет влияния на гидратацию цемента. Более того, в зернах наполнителей могут локализоваться напряжения, возникающие при испытании образцов на прочность, что повышает данный показатель у добавочных цементов. Безусловно, содержание самой добавки также важно, и требует точного соблюдения соотношений компонентов в зависимости от условий эксплуатации конкретного состава. Введение карбонатных добавок свыше 20 % от массы цемента может привести к значительному снижению прочностных характеристик.

Выводы

Данные минеральные добавки при добавлении гиперпластификатора и воздухововлекающего так же улучшают показатели при испытаниях на морозостойкость. Добавление гиперпластификатора позволило существенно снизить водопотребность

цементного теста, что является необходимым, т.к. мы используем минеральную добавку с высоким показателем площади удельной поверхности, а для ее смачивания требуется большое количество воды, по сравнению с добавками, имеющими другие показатели $S_{уд}$. В свою очередь воздухововлекающее действует как ПАВ и увеличивает количество пузырьков воздуха в полученном составе. Таким образом образуется дополнительное пространство внутри структуры бетона, в котором расширяется замерзающая вода. Это позволяет предотвратить повышение внутреннего давления, которое отвечает за образование трещин при низких температурах. Равномерное распределение пор с воздухом по всему объему бетона повышает его морозостойкость. Отмечается закономерность между результатами экспериментов на морозостойкость и на определение открытой пористости. Чем выше открытая пористость, тем ниже коэффициент морозостойкости.

Список литературы

1. Потапова Е. Н., Корчунов И. В. Изменение структуры цементного камня под действием отрицательных температур// Техника и технология силикатов. 2020, № 2. – С.45-52.
2. Моргун А. Н. Морозостойкость бетона, способы ее повышения 5с Ramesh M., Azenha M.,
3. ГОСТ 10060.0-95 Бетоны. Методы определения морозостойкости. Общие требования. М.: Изд-во стандартов. 1997. 13 с.

УДК 666.3-121:546.05

Комаров М. И., Макаров Н. А.

КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-ZrO_2$ ДОПИРОВАННАЯ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

Комаров Максим Ильич – аспирант 3-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; max9651@yandex.ru

Макаров Николай Александрович – доктор технических наук, 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 площадь, дом 9.

В статье рассмотрено влияние содержания декорированных углеродных наноструктур и концентрации эвтектических добавок, а также режима обжига на прочностные характеристики конструкционного керамического материала.

Ключевые слова: конструкционная керамика, спекание, углеродные нанотрубки, диоксид циркония, оксид алюминия, функционализация, модифицирование.

STRUCTURAL CERAMICS IN THE $Al_2O_3-ZrO_2$ SYSTEM DOPED WITH CARBON NANOSUBSTRUCTURES

Komarov Maksim Ilich¹, Makarov Nikolay Aleksandrovych¹

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

The article discusses the influence of the concentration of decorated carbon nanotubes and the influence of the concentration of eutectic additives, as well as the effect of the firing regime on the strength characteristics of the structural ceramic material.

Key words: structural ceramics, sintering, carbon nanotubes, zirconium dioxide, aluminum oxide, functionalization, modification.

Введение

В конструкционной керамике в системе $Al_2O_3-ZrO_2$ (Y_2O_3) с введением углеродных наноструктур (углеродных нанотрубок/МУНТ) наблюдается увеличение физико-эксплуатационных характеристик. Данный тип керамики обладает высокими механическими характеристиками, а также превосходной химической стойкостью, поскольку в данной системе осуществляется переход диоксида циркония из тетрагональной в моноклинную фазу ($t \rightarrow m$), обеспечивающий гашение образующихся магистральных трещин. МУНТ обладают высокой устойчивостью к механическим нагрузкам, а также сверхпроводимостью, что объясняет их применение в получении композиционных материалов с более совершенными механическими и электрофизическими свойствами. Однако имеется ряд проблем при синтезе композитов, к которым относится неравномерное распределение МУНТ в объеме, сцепление и взаимодействие матрицы с МУНТ. Также стоит отметить, что углеродные нанотрубки имеют высокую стоимость. Инертность углерода при обычных условиях приводит к ухудшению свойств синтезируемых материалов ввиду плохого межфазного взаимодействия. Для улучшения адгезии между матрицей и углеродными наноструктурами применяется методика функционализации (на поверхность углеродных наноструктур прививаются функциональные группы) и декорирования (химическое взаимодействие МУНТ с привитыми функциональными группами с оксидами металлов и другими соединениями) [1-3].

Экспериментальная часть

В работе в качестве добавок эвтектического состава были выбраны две эвтектические добавки $CaO - ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$ (CZAS) и $MnO - TiO_2$ (MT). В ходе проведения исследования были приготовлены образцы из Al_2O_3 , легированного 0,5 мас. % MgO, с содержанием добавок 2,5 мас. % MT и 6 мас. % CZAS. Продолжительность выдержки составляла 3 часа при температурах 1500–1600 °C. Для получения пресс – порошков порошок Al_2O_3 , легированный MgO, смешивали с добавками (CZAS и MT), либо же с добавками (CZAS и MT) и 20 мас. % ZrO_2 в шаровой мельнице в соотношении материал: вода: шары равно как 1:1:1,5 в течение 6 часов. В дальнейшем полученную суспензию высушивали при температуре 80–85°C. Эвтектические добавки готовили из смеси карбоната кальция, оксида цинка, гидроксида алюминия (для добавки CZAS) и диоксида кремния. Порошки в стехиометрическом соотношении, с учетом потерь на прокалывание измельчали и смешивали в шаровой мельнице в соотношении материал: вода: шары равно как 1:1:1,2. [4,5].

Функционализация МУНТ проводилась путем их обработки в 60 % азотной кислоте или смеси $HNO_3 + H_2SO_4$. Для этого брали навеску МУНТ, помещали в круглодонную колбу и приливали кислоты. Синтез проводили с обратным холодильником при нагревании. Оптимальное время выдержки в кислоте составляет 1 час. После окончания синтеза нанотрубки перемещали на воронку Шотта и промывали достаточным количеством дистиллированной воды. Затем отмытые УНТ

сушили на воздухе в течение 12 часов. В результате кипячения УНТ в смеси азотной и серной кислот наблюдалась большая потеря массы исходной навески вследствие разрушения нанотрубок [3].

Для приготовления материала в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ – МУНТ предварительно декорированные МУНТ смешивали в шаровой мельнице в среде ацетона с Al_2O_3 , 20 мас. % ZrO_2 и 6 мас. % четырехкомпонентной добавки (CZAS) в течение 12 часов. Полученную суспензию высушивали при температуре 80–85 °С и двукратно протирали через сито №5. Обжиг образцов проводили в печи с хромитлантановыми нагревателями.

Для дальнейшего декорирования предварительно функционализированные нанотрубки диспергировали в водном растворе нитрата алюминия в ультразвуковой ванне. Расчетное массовое соотношение МУНТ: Al_2O_3 составило 1:10. К полученной дисперсии при перемешивании добавляли по каплям водный раствор аммиака до достижения pH равного 7–8. Образовавшийся гель был отфильтрован и промыт дистиллированной водой. Затем полученный материал подвергали сушке в сушильном шкафу в течение 12 часов и затем прокаливали при температуре 430 °С в течение 3 часов [3].

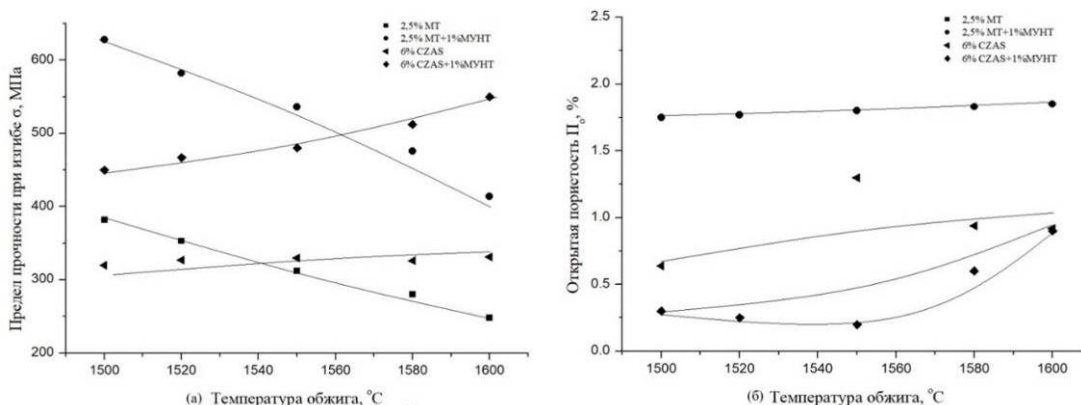


Рис.1 Влияние температуры обжига на (а) предел прочности при изгибе и (б) на открытую пористость образцов с содержанием 2,5 мас.% добавок МТ и 6 мас.% CZAS с добавлением 1 мас. % МУНТ при выдержке 3 часа.

Согласно полученным данным, изменение состава эвтектической добавки, образующей жидкую фазу при спекании, положительно сказывается на предел прочности при изгибе. Это связано с тем, что образовавшаяся жидкая фаза заполняет зазоры между твердыми частицами и выполняет роль смазки, которая облегчает перемещение частиц и приводит к уплотнению материала. Чем больше ее количество, тем легче происходит диффузия частиц. Увеличение температуры способствует интенсификации переноса вещества и снижению вязкости расплава, что приводит к росту средней плотности и уменьшению открытой пористости, т. е. процесс спекания протекает лучше [6].

Размер частиц, количество заземленной между ними жидкости и поверхностное натяжение оказывает существенное влияние на силу взаимодействия между частицами в период их перегруппировки. При малой толщине расплава на поверхности тугоплавкой фазы существует только диффузионный слой, в котором протекает весь процесс растворения – осаждения. Процесс перегруппировки в условиях полного смачивания определяется только геометрией контактной и не зависит от физико-химической природы добавок, которая оказывает решающее влияние на процесс спекания на стадии растворения – осаждения [6].

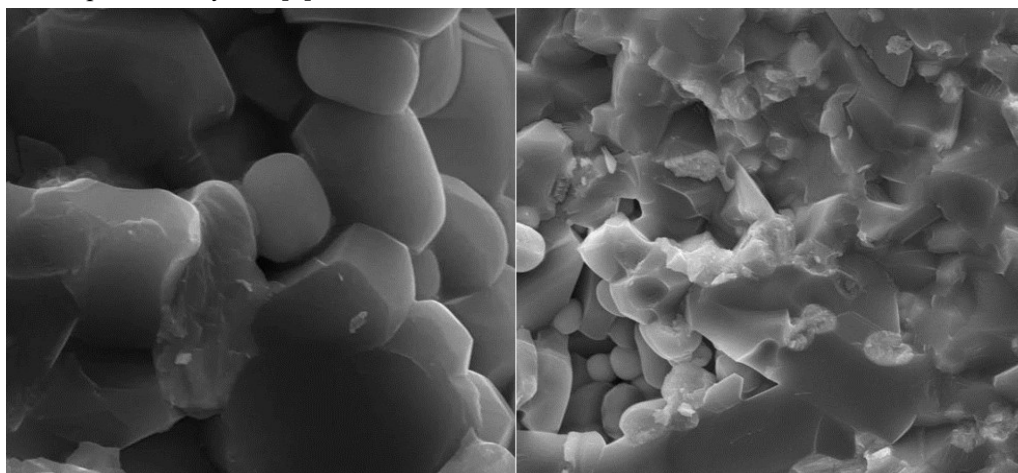


Рис.2 Микроструктура керамики на основе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ с добавками 6 мас. % CZAS и 1 мас. % МУНТ

При спекании процесс диффузии алюмоокислородной группировки через пограничный слой является лимитирующей стадией. Более интенсивное спекание керамики, содержащей модификатор $MnO - TiO_2$ по сравнению с алюмосиликатными добавками обусловлен тем, что для титанатной добавки при высоких температурах активируется процесс твердофазового спекания. Последнее связано с тем, что как ион Ti^{4+} , так и ион Mn^{2+} способен образовывать с оксидом алюминия твердые растворы внедрения [6].

Увеличение температуры способствует интенсификации переноса вещества и снижению вязкости расплава, но и увеличению вероятности сгорания углеродных нанотрубок, что приводит к ухудшению физико-эксплуатационных характеристик материала. Добавка в системе $MnO - TiO_2$ способствует повышению значений предела прочности на изгиб 550 ± 40 МПа при температуре выдержки $1600^\circ C$, но введение МУНТ приводит сначала к увеличению значений предела прочности на изгиб 610 ± 45 МПа, но с повышением температуры выдержки до $1600^\circ C$ происходит снижение значений прочности до 400 ± 30 МПа. Значения предела прочности при изгибе для добавок 6 мас. % CZAS составляют 320 ± 29 МПа, для 6 мас. % при температуре обжига $1550^\circ C$ с выдержкой 3 час при открытой пористости менее 1% (Рис.1).

На рис. 2 представлена микроструктура керамики с содержанием УНТ 1,5 мас. %, полученной при спекании в восстановительной среде при температуре $1600^\circ C$ с выдержкой 3 час. Размер кристаллов корунда составляет примерно 3–4 мкм, диоксида циркония – 1,5–2 мкм.

При обжиге углеродосодержащих материалов необходимо соблюдать режим восстановительный режим. Спекание образцов в окислительной среде приводит к снижению прочности, поскольку часть МУНТ выгорает. Прочность таких образцов составляет 370 ± 30 МПа.

В случае образцов, полученных при обжиге в графитовой засыпке необходимо ограничить прямой контакт образцов с углеродом, поскольку в результате карбидизации происходит снижение прочности. Таким образом, в ходе синтеза создавали восстановительную среду при непрямом контакте углерода и синтезированных материалов.

Заключение

Рассмотрено влияние состава эвтектических добавок, а также режима обжига на прочностные характеристики конструкционного керамического материала, содержащий углеродные наноструктуры. В ходе работы установлено, что наилучшими

механическими свойствами обладают образцы с двухкомпонентной добавкой, введенной в количестве 2,5 мас. %. Значение предела прочности на изгиб составляет 550 ± 40 МПа при температуре выдержки $1600^\circ C$, введение МУНТ приводит сначала к увеличению значений предела прочности на изгиб 610 ± 45 МПа, но с повышением температуры выдержки до $1600^\circ C$ происходит снижение значений прочности до 400 ± 30 МПа. Значения предела прочности при изгибе для добавок 6 мас. % CZAS составляют 320 ± 29 МПа, для 6 мас. % при температуре обжига $1500^\circ C$ с выдержкой 3 час при открытой пористости менее 1%.

Получены образцы в системе $Al_2O_3 - ZrO_2 -$ МУНТ – эвтектическая добавка. Установлено, что спекание образцов в окислительной среде приводит к снижению прочности, поскольку часть МУНТ выгорает. Дальнейшее спекание проводилось в восстановительной атмосфере. На основании полученных экспериментальных данных можно отметить, что с введением углеродных наноструктур происходит увеличение свойств механических характеристик при снижении температуры выдержки, что приводит к энерго- и ресурсосбережению.

Список литературы

1. Sarkar D., Adak S., Mitra N.K. Preparation, and characterization of an $Al_2O_3-ZrO_2$ nanocomposite, Part I: Powder synthesis and transformation behavior during fracture// Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. –2007. – №38. – P. 124-131.
2. Lian-sheng Fu et. al. Microstructure and mechanical properties of Y_2O_3 -doped melt-grown $Al_2O_3-ZrO_2$ eutectic ceramic //Materials Science & Engineering A. – 2017. – №703. – 372-379.3. Патент РФ № 2000130511/28, 04.12.2000.
3. Дьячкова Т. П., Ткачев А. Г. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок – М.: Издательский дом «Спектр», 2013. – 152 с.
4. Лукин Е. С., Макаров Н. А. Тарасова С. В. и др. Новые керамические материалы на основе оксида алюминия // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – №7. – С. 2–10.
5. Аниканов В. С., Макаров Н. А. Керамические материалы в системе $ZrO_2 - Al_2O_3$, легированные добавками эвтектического состава // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26. – №6. – С.14-16.
6. Макаров Н. А., Харитонов Д. В., Лемешев Д. О. Физическая химия спекания: уч. пособие // - М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019. – 190 с.

УДК 666.655

Кравченко А.А., Шубабко О.Э., Вартанян М.А.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ $TiO_2-Al_2O_3-ZrO_2-MgO$ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ МАРГАНЦА

Кравченко Алиса Андреевна, студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Шубабко Ольга Эдуардовна, аспирант 1 года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Вартанян Мария Александровна, к.т.н., доцент, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров e-mail: mariavartanyan@mail.ru.

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

Исследовано влияние спекающих добавок оксида марганца (III) и оксида марганца (IV) на интегральные структурные характеристики, физико-механические свойства и фазовый состав керамических матриц системы $TiO_2-Al_2O_3-ZrO_2-MgO$.

Ключевые слова: оксид марганца (III), оксид марганца (IV), спекающие добавки, интегральные структурные свойства, пьезокерамика.

PREPARATION AND PROPERTIES OF $TiO_2-Al_2O_3-ZrO_2-MgO$ CERAMICS IN THE PRESENCE OF MANGANESE OXIDES

Kravchenko A.A., 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) and manganese oxide (IV) on the integrated-structural characteristics, mechanical properties and phase composition of $TiO_2-Al_2O_3-ZrO_2-MgO$ ceramics.

Key words: manganese oxide (III), manganese oxide (IV), sintering aids, integrated-structural properties, piezoceramics.

Введение

Пьезокерамика находит широкое применение в современных электронных бытовых и производственных газонаполненных осветительных приборах. Её также используют при создании дисплеев обратного свечения на жидких кристаллах. Ведутся работы над внедрением пьезокерамики в технологии производства телевизионных и компьютерных дисплеев, благодаря чему можно будет получать плоские дисплеи, имеющие более высокую разрешающую способность и четкость изображения.

Пьезокерамические актюаторы применяются в космической и лазерной технике, оптических инструментах для настройки антенн и зеркал. Существует мнение, что они могут найти широкое использование в том оборудовании, где необходимо развивать движущее усилие при минимальном угле перемещения [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].

К числу соединений, обладающих пьезоэлектрическими свойствами, относятся оксид титана (TiO_2), большое количество цирконатов ($MeZrO_3$), титанатов ($MeTiO_3$) и ниобатов ($MeNb_2O_6$) и некоторых других соединений. Данные соединения

в большинстве своем имеют структуру типа минерала перовскита $CaTiO_3$ и кристаллизуются в кубической сингонии [3].

Оксиды марганца являются не только пигментами, но и выступают в роли спекающих добавок, они также влияют на структурные характеристики, механические и электрофизические свойства материала.

Введение добавки Mn_2O_3 может снижать значение диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и планарного коэффициента связи, в то же время улучшая механические свойства. При высоком содержании Mn_2O_3 ионы марганца накапливаются на гранях зерен и тормозят их рост, что увеличивает объем областей пространственного заряда и ухудшает пьезоэлектрические свойства. Данная добавка также может существенно снизить температуру спекания, не влияя при этом на механические и электрофизические свойства керамики, благодаря образованию низкотемпературного расплава [4, 5].

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 [6].

Экспериментальная часть

Для синтеза материала системы $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MgO}$ исходными веществами послужили гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, шестиводный хлорид магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, оксид титана (рутил) TiO_2 и восьмиводный оксинитрат циркония $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (все – квалификации не ниже «чда»). Исходными материалами для синтеза добавок являются MnO_2 и MnOHCO_3 квалификации не ниже «ч». Все исходные материалы прокаливали до оксидов.

Первоначально подготавливали матрицу 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. % MnO_2 или Mn_2O_3 .

Массы гомогенизировали в тefлоновых барабанах шарами из ZrO_2 в среде изопропилового спирта (ИПС) в соотношении 1:4:5 в течение 40 мин. Далее суспензию сушили до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 80 °С. Смесь получалась однородная, конечная суспензия без признаков расслаивания. Измельченный порошок протирали 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 форме балочек размером 40×6×6 мм формовали методом полусухого прессования в стальных прессформах при давлении 100 МПа. Полученные образцы обжигали при температуре 1300 °С, скорость нагревания составила 2 град./мин., продолжительность изотермической выдержки 2 ч.

Обсуждение результатов

Для определения основных кристаллических фаз, составляющих полученные порошки, проведен рентгенофазовый анализ. По данным РФА основными фазами в системе $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MgO}$ с добавкой MnO_2 являются рутил TiO_2 , двойное соединение $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ (TZ), двойное соединение $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$ (M2T) и тройное соединение $4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{TiO}_2$ (MAT). В системе $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MgO}$ с добавкой Mn_2O_3 являются рутил TiO_2 , двойное соединение $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ (TZ), двойное соединение $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ (MT), тройное соединение $\text{MgO} \cdot 3\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ (M3T) и тройное соединение $4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{TiO}_2$ (MAT).

Как следует из данных рентгенограмм, представленных на рис. 1 и 2, при повышении концентрации сесквиоксида марганца (Mn_2O_3)

снижаются концентрации рутила и TZ, в то время как повышаются концентрации MT, M2T, MAT и M3T. Это может быть связано с тем, что Mn_2O_3 является металлодефицитным оксидом, потому под воздействием температуры может частично менять свою степень окисления с +3 до +2 повышая тем самым количество вакансий по кислороду и интенсифицируя спекание и образование тройных соединений.

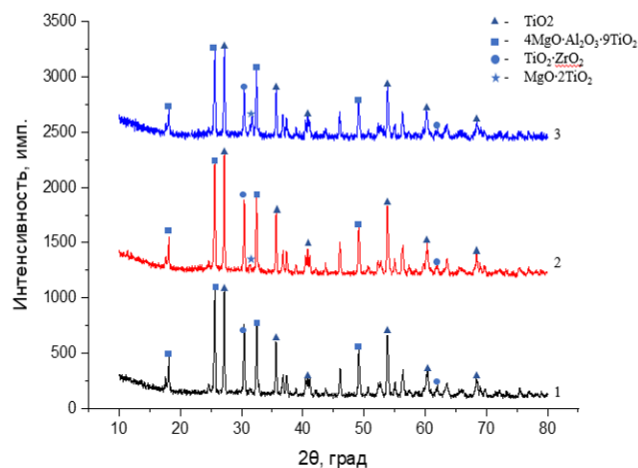


Рис. 1 – Рентгенограммы составов с добавлением 7,5 (1), 9 (2) и 10,5 (3) мас. % MnO_2

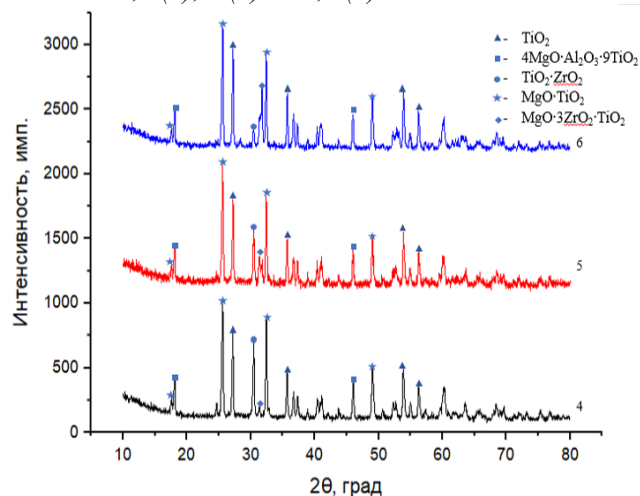


Рис. 2 – Рентгенограммы составов с добавлением 7,5 (4), 9 (5) и 10,5 (6) мас. % Mn_2O_3

Интегральные структурные свойства и механические характеристики обожженных образцов представлены в табл. 1. Как следует из экспериментальных данных, повышение концентрации обеих спекающих добавок дает возможность повысить прочность образцов при изгибе и плотность, а также снизить их пористость и водопоглощение.

Таблица 1. Характеристики образцов

Показатель	MnO ₂			Mn ₂ O ₃		
	7,5	9,0	10,5	7,5	9,0	10,5
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,79	3,89	3,70	3,60	3,78	3,83
Открытая пористость, %	4,2	4,69	5,6	4,9	3,4	0,4
Водопоглощение, %	1,1	1,2	1,5	1,4	0,9	0,1
Прочность при изгибе, МПа	46 ± 5	50 ± 6	51 ± 6	34 ± 4	34 ± 3	34 ± 3
Линейная усадка, %	12,3	13,0	12,7	10,7	11,5	12,7

Добавка Mn₂O₃ интенсифицирует процесс спекания активнее, чем добавка MnO₂ благодаря тому, что в процессе обжига оксид марганца (III) переходит в Mn₃O₄, что благоприятно сказывается на процессе фазообразования и спекании материала.

Заключение

Исследовано влияние спекающих добавок оксидов марганца (III) и (IV) на интегральные структурные характеристики и на процессы фазообразования.

Выявлено, что для получения плотно спекшегося материала Mn₂O₃ является лучшей спекающей добавкой, чем MnO₂, благодаря интенсификации процессов образования титанатов, цирконатов и тройных соединений.

Список литературы

1. C.V. Newcomb, I. Flinn. Improving the Linearity of Piezoelectric Ceramic Actuators // Electronic Letters. 1982. V. 18. No. 11. P. 442-444.
2. Климов В.В., Селикова Н.И., Бронников А.Н., Штонда А.С. Исследование пьезокерамики на

основе ЦТС с добавками MnO₂, MgO, Bi₂O₃, PbF₂, Fe₂O₃, SrO, WO₃ // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. 2009. № 1. С. 157-163.

3. Будников П.П. Химическая технология керамики и огнеупоров. М.: Стройиздат, 1972.

4. Chung-Huy Wang. Effect of Mn₂O₃ Addition on the Microstructure and Electrical Properties of Lead-free (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃·Ba(Sn_{0.02}Ti_{0.98})O₃ Ceramics // Journal of the Ceramic Society of Japan. 2010. V. 118. No. 12. P. 1176-1180.

5. Смирнов В.В., Смирнов С.В., Оболкина Т.О., Антонова О.С., Гольдберг М.А., Баринов С.М. Влияние оксида марганца на спекание и свойства эвтектической керамики системы ZrO₂-Al₂O₃- SiO₂ // Доклады Академии наук. 2019. Т.486. №6. С. 675-679.

6. B. Jaffe, W. Jr. Cook, H. Jaffe. Piezoelectric Ceramics. Academic Press. New York. 1971.

УДК 544.013

Кроль И.М., Баринаова О.П., Зыкова М.П., Акимова Е.М.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ ZnO/B_2O_3 НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНК БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ КОБАЛЬТОМ

Кроль Игорь Михайлович, ведущий инженер кафедры общей технологии силикатов;

Баринаова Ольга Павловна, к.т.н., доцент кафедры общей технологии силикатов;

Акимова Елена Максимовна, к.т.н., доцент кафедры общей технологии силикатов;

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

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

Исследовано влияние соотношения ZnO/B_2O_3 на оптические свойства цинк боросиликатных стекол состава $(70-x)ZnO-10SiO_2-(20+x)B_2O_3$ ($x = 0; 5; 10$) мас. %, легированные ионами кобальта (0,6 мас. % CoO). Установлено наличие характерных для иона кобальта интенсивных полос поглощения в видимой области относящихся к переходам ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2A_1({}^2G)$, ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1(4P)$, ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2T_2({}^2G)$, ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2T_1({}^2G)$ и ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2E({}^2G)$. Ионы Co^{2+} занимают тетраэдрические позиции в структуре стекла и обеспечивают наличие широкой полосы поглощения в ИК-области (1,3–1,7 мкм), соответствующей переходу ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1(4F)$. Показано, что при увеличении соотношения ZnO/B_2O_3 интенсивность данной полосы поглощения возрастает.

Ключевые слова: $ZnO-B_2O_3-SiO_2$, цинк боросиликатное стекло, оптические свойства, легирование ионами кобальта.

STUDY OF THE EFFECT OF THE ZnO/B_2O_3 RATIO ON THE OPTICAL PROPERTIES OF ZINC BOROSILICATE GLASS DOPED WITH COBALTKrol I.M.¹, Barinova O.P.¹, Zyкова M.P.¹, Akimova E.M.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The effect of the ZnO/B_2O_3 ratio on the optical properties of zinc borosilicate glasses of composition $(70-x)ZnO-10SiO_2-(20+x)B_2O_3$ ($x = 0; 5; 10$) wt. % doped with cobalt ions (0.6 wt. % CoO). The presence of intense absorption bands characteristic of the cobalt ion in the visible region related to the transitions $4A_2(4F) \rightarrow 2A_1(2G)$, $4A_2(4F) \rightarrow 4T_1(4P)$, $4A_2(4F) \rightarrow 2T_2(2G)$, $4A_2(4F) \rightarrow 2T_1(2G)$ and $4A_2(4F) \rightarrow 2E(2G)$. Co^{2+} ions occupy tetrahedral positions in the glass structure and provide a wide absorption band in the IR region (1.3–1.7 μm) corresponding to the $4A_2(4F) \rightarrow 4T_1(4F)$ transition. It is shown that with (at) an increase in the ZnO/B_2O_3 ratio, the intensity of this absorption band increases.

Key words: $ZnO-B_2O_3-SiO_2$, zinc borosilicate glass, optical properties, cobalt.

Введение

В последние десятилетия возрастает интерес к кобальтсодержащим прозрачным материалам для нелинейной оптики [1]. Прозрачные кобальтсодержащие материалы характеризуются высокой интенсивностью полос поглощения в видимом спектре, такие материалы имеют интенсивную окраску даже при малых концентрациях кобальта. Материалы, содержащие тетраэдрические ионы кобальта, также имеют полосы поглощения в ИК-диапазоне и используются в качестве компактных лазерных устройств [2].

Особый интерес представляют материалы, в которых ионы кобальта находятся в четырехкоординированном состоянии. Кобальт (d^7) представляет собой двухвалентный ион, имеющий состояния свободного иона 4F , 4P , 2P , 2D , 2G , 2H и 2F в октаэдрической или тетраэдрической координации. В октаэдрической координации основное состояние Co^{2+} 4F распадается на два триплета ${}^4T_{1g}$, ${}^4T_{2g}$ и синглетное состояние ${}^4A_{2g}$, в то время как следующее низшее состояние свободного иона 4P остается расщепленным с состоянием ${}^4T_{1g}$ как низшим. Эта координация имеет три полосы, соответствующие спин-разрешенным переходам Co^{2+} , а именно: ${}^4T_1(4F)$

$\rightarrow {}^4T_2(4F)$, ${}^4T_1(4F) \rightarrow {}^4A_2(4F)$ и ${}^4T_1(4F) \rightarrow {}^4T_1(4P)$. Переход ${}^4T_1(4F) \rightarrow {}^4A_2(4F)$ имеет малую интенсивность [3]. В тетраэдрической симметрии энергетические уровни иона Co^{2+} представляют собой ${}^2E(2G)$, ${}^2T_1(2G)$, ${}^4T_1(4P)$, ${}^2A_1(G)$ и ${}^2T_2(G)$ с основным состоянием ${}^4A_2(4F)$. Тетраэдрический ион кобальта в различных материалах имеет два спин-запрещенных перехода ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^4T_1(4P)$ и ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^4T_1(4F)$ соответственно [3, 4]. Высокая интенсивность этих полос является следствием смешения $3d$ -орбиталей Co^{2+} с его $4p$ -орбиталями и орбиталями лиганда [5]. Также такие материалы имеют полосу поглощения в области 1,3 – 1,7 мкм, что является необходимым условием их использования в качестве насыщающихся поглотителей для лазеров с длиной волны в этой области [6].

Координационное окружение ионов переходных металлов в стеклах зависит от структуры сетки стекла и ее модификаторов [4]. Ионы одного и того же переходного металла могут образовывать в стекле разные координационные полиэдры; их соотношение определяется составом стекла и концентрацией ионов переходных металлов. Ионы кобальта в стекле образуют тетраэдрические и октаэдрические полиэдры [7]. Координационное

состояние ионов переходных металлов можно определить, анализируя спектры поглощения.

Хорошо известно, что при легировании α - Zn_2SiO_4 ионы кобальта замещают цинк в тетраэдрических позициях [8, 7]. Это означает, что при выборе в качестве матрицы для легирования кобальтом цинк боросиликатного стекла, близкого по составу к Zn_2SiO_4 , материал будет содержать тетраэдрические группы CoO_4 . Чем ближе состав стекла соответствует стехиометрическому составу Zn_2SiO_4 , тем выше будет концентрация тетракоординированных ионов кобальта. Цинк боросиликатные стекла прозрачны во всем видимом диапазоне и ближней инфракрасной области спектра.

Возможность получения стекол и анализа фаз в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ была предметом изучения ряда авторов [9, 10]. Среди прочего показана возможность получения стекол в этой системе при температуре 1400 °С и ниже [10]. Фазы, образующиеся в этой системе, наиболее подробно описаны в [9]. Стекла в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ являются перспективными материалами для фотоники благодаря ряду свойств, таких как прозрачность, низкие температуры плавления и термическая стабильность.

Свойства цинк боросиликатных стекол подробно описаны в [10]. Показатель преломления увеличивается с 1,6409 до 1,6772 с увеличением содержания оксида цинка. Коэффициент теплового расширения (КТР) цинково-боросиликатных стекол в интервале 25 - 100 °С составляет $3,21 \times 10^{-6}$ – $3,77 \times 10^{-6}$, а выше 100 °С $5,01 \times 10^{-6}$ – $5,28 \times 10^{-6}$. Коэффициент Пуассона колеблется в пределах 0,20 - 0,25. Стекла химически стабильны в диапазоне pH от 6 до 10.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния соотношения ZnO/B_2O_3 на оптические свойства цинк боросиликатных стекол, легированных кобальтом.

Экспериментальная часть

Стекла состава $(70-x)ZnO-10SiO_2-(20+x)B_2O_3$ ($x = 0; 5; 10$) мас. %, легированные ионами кобальта (0,5 мас. % 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 выработывали на металлическую пластину и отжигали при температуре 600 °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». Конечные образцы стекла представляли собой пластины диаметром 25 мм и толщиной 2-3 мм.

Спектры оптического пропускания измеряли 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 были выбраны следующие составы цинк боросиликатных стекол: $(70-x)ZnO-(y)CoO-10SiO_2-(20+x)B_2O_3$ мас.%, где $x = 0; 5; 10$ и $y = 0,6$ мас.% (табл. 1).

Таблица 1. Маркировка и составы цинк боросиликатных стекол

Маркировка	Состав стекла, мас.%				Состав стекла, мол%			
	ZnO	SiO ₂	B ₂ O ₃	CoO	ZnO	SiO ₂	B ₂ O ₃	CoO
70ZBS0.6	70	10	20	0.60	65.47	12.67	21.86	0.61
65ZBS0.6	65	10	25	0.60	60.32	12.57	27.12	0.60
60ZBS0.6	60	10	30	0.60	55.24	12.47	32.29	0.60

Данные составы находятся в области стеклообразования в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$. Состав стекла 65ZBS соответствует эвтектическому составу, а состав стекла 70ZBS и 60ZBS соответствует области кристаллизации α - Zn_2SiO_4 и боратов цинка соответственно [9]. Особенности кристаллизации виллемита (Zn_2SiO_4) и бората цинка в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ подробно описаны в [9]. Стекла ZBS характеризуются высокой водостойкостью, малым тепловым расширением, широким диапазоном прозрачности [9, 10].

Для исследования влияния соотношения ZnO/B_2O_3 на оптические свойства цинк боросиликатных стекол, легированных кобальтом, получены спектры поглощения в диапазоне 4000 – 25000 cm^{-1} (рис. 1. а). Установлено наличие характерных полос поглощения для

кобальтсодержащих стекол: в видимой области 425 – 700 нм, в ИК области 1000 – 2100 нм.

С возрастанием соотношения ZnO/B_2O_3 в цинк боросиликатном стекле увеличивается доля ионов кобальта в тетракоординированном состоянии, на что указывает рост интенсивности поглощения в видимой области спектра и в ИК области при равной концентрации ионов кобальта. Это объясняется тем, что полосы поглощения ионов Co^{2+} в тетраэдрической координации более интенсивные, чем в октаэдрической координации.

Для определения положения полос поглощения проводили разложение полученных спектров методом гауссовых функций (рис. 1. б, в, г.). Полученные спектры поглощения в видимом диапазоне согласуются с данными об электронных переходах, характерных для ионов кобальта в стекле [11].

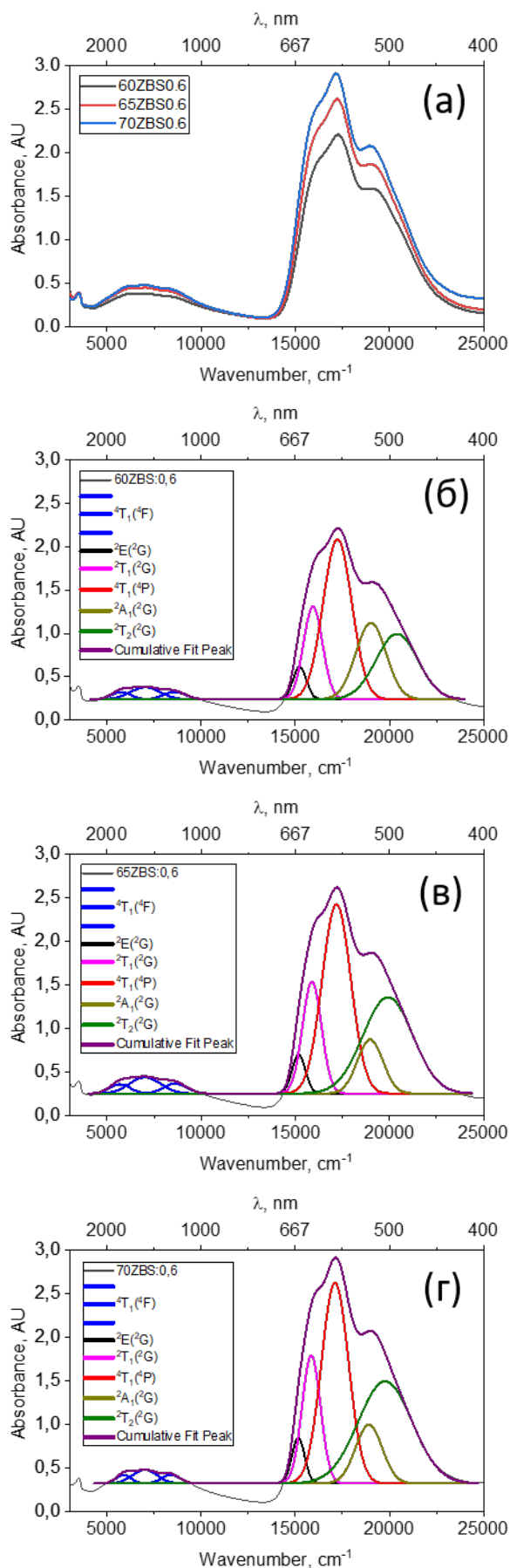


Рис. 1. Спектры поглощения цинк боросиликатных стекол состава $(70-x) \text{ZnO} \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot (20+x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 0; 5; 10$) мас. %, легированных ионами кобальта (0,6 мас. % CoO) в диапазоне $4000\text{--}25000 \text{ cm}^{-1}$:

В видимой области спектра три основные полосы поглощения относятся к переходам ${}^4\text{A}_2(4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(4\text{P})$, ${}^4\text{A}_2(4\text{F}) \rightarrow {}^2\text{T}_1(2\text{G})$ и ${}^4\text{A}_2(4\text{F}) \rightarrow {}^2\text{T}_2(2\text{G})$ и две второстепенные полосы поглощения относятся к ${}^4\text{A}_2(4\text{F}) \rightarrow {}^2\text{A}_1(2\text{G})$ и ${}^4\text{A}_2(4\text{F}) \rightarrow {}^2\text{E}(2\text{G})$ (рис. 1). В видимой области для октаэдрического иона Co^{2+} наиболее интенсивная полоса поглощения соответствует переходу ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ и расположена в области $18000\text{--}20000 \text{ cm}^{-1}$. Эта полоса поглощения имеет низкую интенсивность и связана со спин-орбитальным взаимодействием. Полоса поглощения высокой интенсивности, соответствующая ${}^4\text{A}_2(4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(4\text{P})$, расположена в области 17000 cm^{-1} , переход относится к тетраэдрически координированному кобальту.

Положение полос поглощения в видимой и ИК области стекол ZBS, легированных кобальтом приведены в таблице 2.

Таблица 2. Положение полос поглощения стекол ZBS, легированных кобальтом

Маркировка	70ZBS0.6	65ZBS0.6	60ZBS0.6
Положение полос поглощения Co^{2+} (cm^{-1})			
${}^4\text{T}_1(4\text{P})$	7000	7012	7029
${}^2\text{E}(2\text{G})$	15152	15179	15228
${}^2\text{T}_1(2\text{G})$	15845	15882	15936
${}^4\text{T}_1(4\text{F})$	17107	17185	17236
${}^2\text{A}_1(2\text{G})$	18905	18972	19016
${}^2\text{T}_2(2\text{G})$	19772	19917	20396

Интенсивные полосы поглощения в ближней ИК-области соответствуют тетраэдрическим ионам кобальта. Интенсивность полосы поглощения октаэдрических ионов кобальта в этом диапазоне ($\sim 8000 \text{ cm}^{-1}$) значительно ниже, что затрудняет ее обнаружение.

Анализ спектров поглощения полученных образцов стекла показал наличие широкой полосы в области $1000\text{--}2100 \text{ nm}$ (рис. 1). Эта полоса относится к переходу ${}^4\text{A}_2(4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(4\text{F})$, что указывает на наличие тетраэдрически координированного кобальта. Полоса поглощения ${}^4\text{A}_2(4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(4\text{F})$ расщепляется на три полосы, что несколько усложняет ее анализ из-за их взаимного наложения. Интенсивность данной полосы поглощения возрастает с увеличением концентрации ZnO (рис. 2).

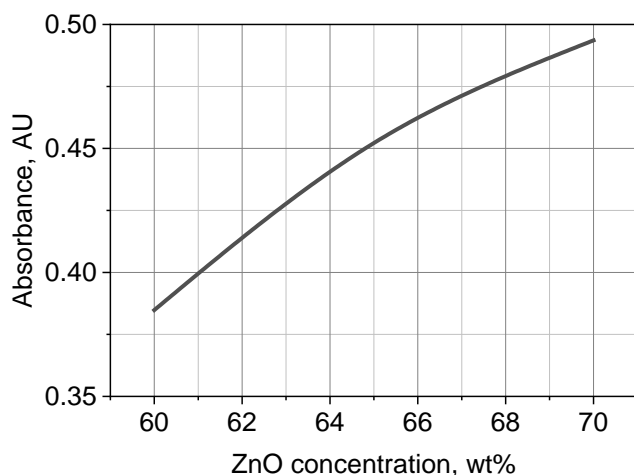


Рис. 2. Зависимость интенсивности поглощения полосы поглощения в ИК диапазоне от содержания ZnO в цинк боросиликатном стекле, легированном кобальтом.

4. Выводы

Прозрачные легкоплавкие стекла состава $(70-x)\text{ZnO}-0,6\text{CoO}-10\text{SiO}_2-(20+x)\text{B}_2\text{O}_3$ мас.%, где $x = 0; 5; 10$ получены при 1170°C . Все образцы стекол содержат в своей структуре тетраэдрические группы CoO_4 , что подтверждается наличием характерной полосы поглощения в ближней ИК области, соответствующей электронному переходу ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$. Показано, что в выбранном для исследования диапазоне концентраций координационное состояние ионов кобальта зависит только от выбора состава стекла для легирования, причем чем выше концентрация ZnO, тем больше ионов кобальта занимают тетраэдрические позиции.

Список литературы:

1. Kaminskii A. A. Laser crystals and ceramics: recent advances //Laser & Photonics Reviews. – 2007. – V. 1. – №. 2. – P. 93-177.
2. Zayhowski J. J. Passively Q-switched microchip lasers and applications //The Review of Laser Engineering. – 1998. – V. 26. – №. 12. – P. 841-846.
3. Lakshminarayana G., Buddhudu S. Spectral analysis of Mn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} : $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-PbO}$ glasses //Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy. – 2006. – V. 63. – №. 2. – P. 295-304.
4. Yoon I. Absorption spectra of transition metal ions in glasses as functions of oxygen pressure, temperature, and composition. – Iowa State University, 1977, p. 314.
5. 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.
6. Loiko P. A. et al. Structure and nonlinear optical properties of novel transparent glass-ceramics based on Co^{2+} : ZnO nanocrystals //Laser Physics Letters. – 2016. – V. 13. – №. 5. – P. 1-8.
7. Dondi M. et al. Tetrahedrally coordinated Co^{2+} in oxides and silicates: Effect of local environment on optical properties //American Mineralogist. – 2014. – V. 99. – №. 8-9. – P. 1736-1745.
8. Terczynska-Madej A., Cholewa-Kowalska K., Laczka M. The effect of silicate network modifiers on colour and electron spectra of transition metal ions //Optical Materials. – 2010. – V. 32. – №. 11. – P. 1456-1462.
9. 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. – V. 246. – №. 1. – P. 31-40.
10. Hamilton E. H., Waxler R. M., Nivert J. M. Properties of zinc borosilicate glasses //J Res Nat Bur. – 1959. – V. 62. – №. 2. – P. 59-62.
11. Alekseeva I. P. et al. Transparent glass-ceramics based on ZnO and ZnO: Co^{2+} nanocrystals //Journal of Optical Technology. – 2014. – V. 81. – №. 12. – P. 723-728.

УДК 666.952

Кузьменко М. К., Потапова Е. Н.

СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА С ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫМИ ГЛИНАМИ

Кузьменко Маргарита Константиновна – магистрант 2-го года обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; marakonstanta4114@mail.ru.

Потапова Екатерина Николаевна – доктор химических 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.

Изучена пуццолановая активность термообработанных при различных температурах глин. Показано, что с ростом температуры от 650 до 850 °С пуццолановая активность снижается, хотя происходит разложение глинистых минералов и образуются аморфные фазы. Большей пуццолановой активностью характеризовались глины, подвергнутые до обжига обработкой раствором хлорида алюминия. Введение термоактивированных глин взамен части портландцементного клинкера приводит к повышению прочностных показателей, как при изгибе, так и при сжатии.

Ключевые слова: глина, пуццолановая активность, смешанные цементы, дополнительные вяжущие материалы

PROPERTIES OF CEMENT WITH THERMALLY ACTIVATED CLAYS

Kuzmenko M. K.¹, Potapova E. N.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The pozzolan activity of clays heat-treated at different temperatures has been studied. It is shown that with an increase in temperature from 650 to 850 °C, the pozzolan activity decreases, although clay minerals decompose and amorphous phases are formed. Clays subjected to treatment with aluminum chloride solution before firing were characterized by greater pozzolan activity. The introduction of thermally activated clays instead of a part of Portland cement clinker leads to an increase in strength indicators, both during bending and compression.

Key words: clay, pozzolan activity, mixed cements, additional astringents

Введение

В современных реалиях усиленно возрастает спрос на вяжущие материалы. Чем выше потребности использования бетонной продукции, тем выше и экономическая составляющая. Чтобы обеспечить тем же количеством цемента, снизить энергозатраты и воздействия на окружающую среду, используются специализированные добавки, которые, в соответствующих пропорциях, могут заменить часть портландцементного клинкера.

В настоящее время возросла потребность в такой добавке, как метакаолин - продукт термической обработки чистой каолиновой глины. На самом деле экономичнее включать в состав цемента, заменяя часть клинкера, не кальцинированные каолиновые глины, а термообработанные традиционные глинистые материалы, встречающиеся повсеместно [1, 2].

Наработок по использованию метакаолина в качестве добавки, повышающей прочность, достаточно, однако сведений об использовании термообработанных глин мало. Термически обработанные (термоактивированные) глины характеризуются пуццолановыми свойствами и способствуют повышению прочности при смешивании с цементом [3-5]. В ряде работ [5, 6] глины перед кальцинированием подвергали обработкой солями. Добавление таких

термоактивированных глин в цементы должно приводить к улучшению прочностных характеристик готовых бетонных композиций.

Экспериментальная часть

Для проверки теоретических основ, были проведены исследования по определению пуццолановой активности и прочностных характеристик цементов, содержащих термически обработанные глины.

В работе были использованы следующие материалы: портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н производства филиал ООО «ХайдельбергЦементРус», пос. Новогуровский (далее, ПЦ); глина ОАО «Вольскцемент» (далее, Гл), в качестве соли – 20% раствор AlCl₃. Состав используемой глины приведен в Таблице 1.

Для исследований была выбрана глина с размером частиц 63 мкм (выбор фракции основывается на раннее проведенных исследованиях). Затем часть глины подвергали термической обработке при разных температурах в течение 1 часа (далее, Гл-Т). А другую часть обрабатывали раствором водного хлорида алюминия, а затем также подвергали термической обработке (далее, Гл-ХА).

Проверка пуццолановой активности Гл – Т и Гл - ХА была осуществлена ускоренным методом по [6]. Установлено, что Гл – ХА проявляет более высокую пуццолановую активность (Таблица 2).

Таблица 1. Химический состав глины

Обозначение	Содержание, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
Глина	68.58	13,03	6.32	1.00	1,95	-	2,59	-	-

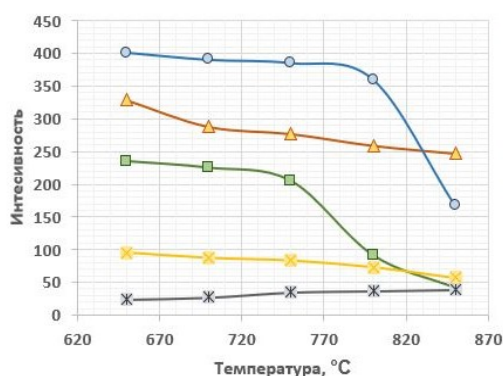
Таблица 2. Пуццолановая активность термообработанных глин

Глина	Пуццолановая активность (мг/г), при температура термической обработки, °С				
	650	700	750	800	850
Гл - Т	74,5	66,3	63,5	63,5	54,0
ХА - Гл	105,8	71,3	96,0	80,0	67,8

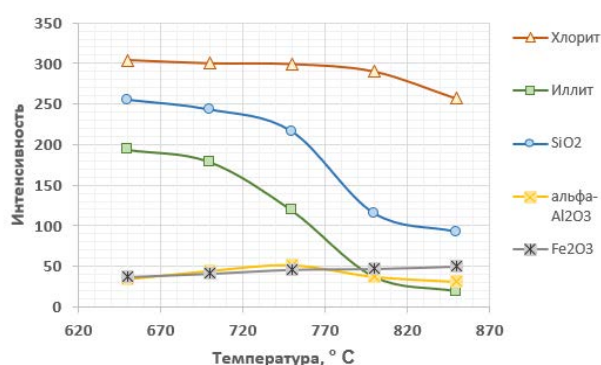
Наблюдается зависимость – чем выше температура обжига, тем ниже значение активности глин не зависимо от вида термической обработки. Вероятно, образовавшиеся аморфные фазы при повышении температуры подвергаются рекристаллизации. Причем глины, обожжённые при температуре 600 °С и ниже, вообще не

характеризовались пуццолановой активностью. Видимо при этих температурах еще не происходит разложения глинистых минералов.

Для более детального изучения процессов, происходящих при термической обработке глин, проводили рентгенофазовый анализ (рис. 1). Полученные результаты показывают, что с повышением температуры происходит разложение исходных минералов. При этом, высвобождаемый при разрушении кристаллической решетки иллит, оксид алюминия переходит из кристаллического в аморфный, а количество высвобождаемого оксида железа – возрастает. Увеличение содержания Fe₂O₃ подтверждается и изменением цвета термообработанных глин (Таблица 3).



а



б

Рис. 1 Изменение интенсивности фаз (по РФА) термоактивированных глин: а – Гл-Т; б – Гл-ХА

Таблица 3 – Изменение цвета глин при разных температурах термообработки

	Без обработки	Температура термообработки, °С				
		650	700	750	800	850
Гл-Т						
Гл-ХА						

В водном растворе AlCl₃ глина набухает, происходит увеличение расстояния между алюмосиликатными слоями. При этом термическая обработка сопровождается дигидратированием и дегидроксилированием внедренных полигидрококсатионов, в результате чего в межслоевом пространстве глин образуются металлооксидные кластеры, прочно связанные с алюмосиликатными слоями глины кислородными мостиками. Эти мостики препятствуют сближению слоев, образуя устойчивую двумерную микропористую структуру, в которой межслоевое расстояние в значительной степени увеличено по сравнению с исходным материалов. Это и объясняет высокую пуццолановую активность глин при термообработке в присутствии растворов хлорида алюминия.

Структура термоактивированных глин (СЭМ, исследования выполнены в ЦКП РХТУ им. Д.И.

Менделеева в рамках государственного контракта №13.ЦКП.21.0009) хорошо коррелирует с вышесказанным – для Гл-ХА характерно образование двумерной микропористой структуры (рис. 2). Размер микропор в глинах Гл-ХА, термообработанных при 850 °С, составляет 50-250 нм. При более низкой температуре отличие в глинах менее заметно.

При термической обработке глин формируются активные аморфные оксиды кремния и алюминия, которые взаимодействуют с портландитом Ca(OH)₂, образующимся в процессе гидратации портландцемента. В результате протекания таких реакций дополнительно образуются гелевидные или мелкокристаллические гидросиликаты и гидроалюминаты кальция, которые, в свою очередь, уплотняют твердеющую систему и приводят к повышению прочностных показателей.

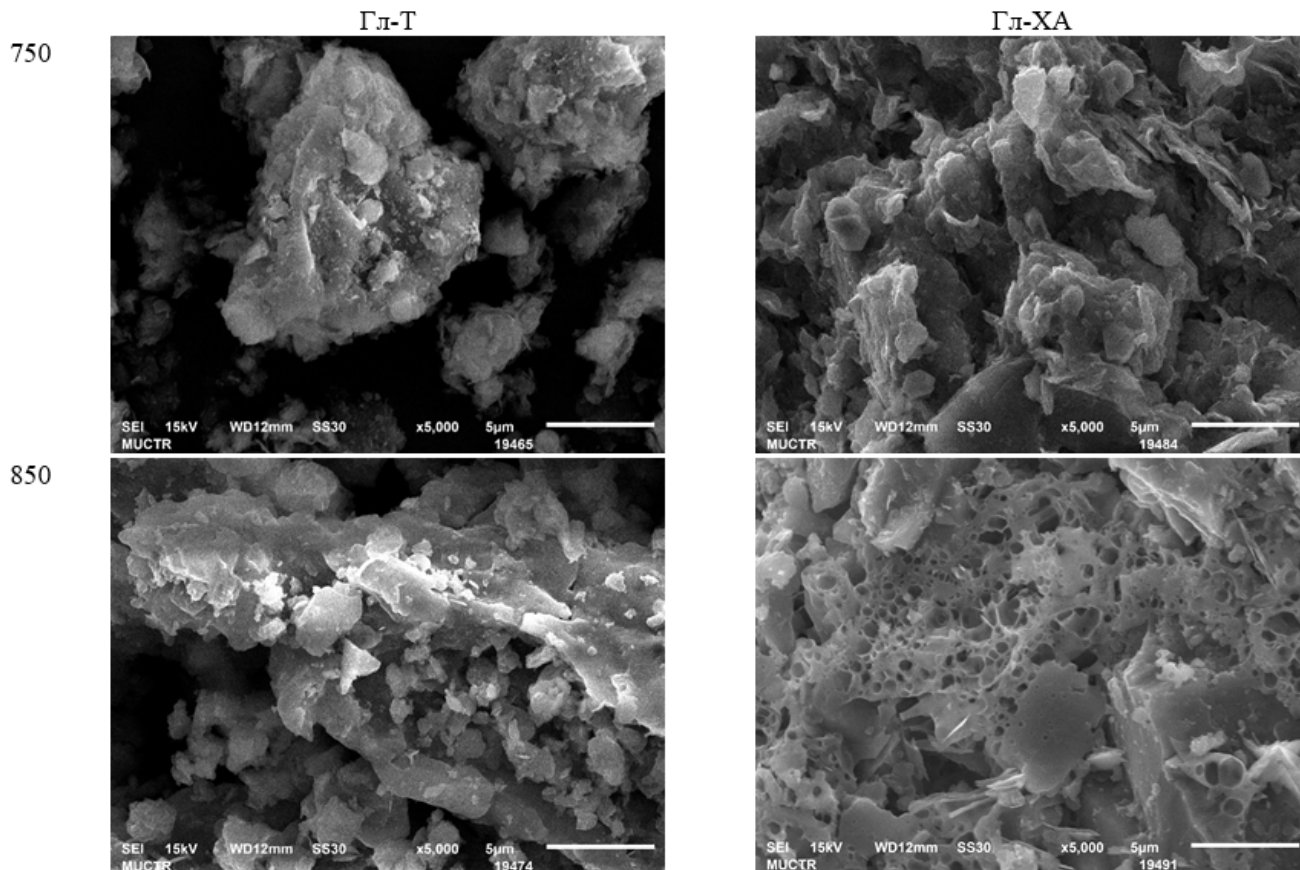


Рис. 2 Сравнение структуры термоактивированных глин (СЭМ). Увеличение $\times 5\ 000$

Далее были изучены прочностные показатели цементов в присутствии 15% термоактивированных при 850 °С глин. Если прочность при сжатии цемента без добавок составила 45,0 МПа, то в присутствии 15% Гл-Т – 49,3 МПа, а 15% Гл-ХА – 54,9 МПа. Прочность при изгибе добавочных цементов также возрастает – с 28,3 МПа до 31,4 МПа при введении 15% Гл-Т и до 34,2 МПа – при введении 15% Гл-ХА. Полученные данные показывают, что введение более гидравлически активных глин (Гл-ХА) ведет к росту прочностных характеристик.

Заключение

Проведенные исследования показали, что пуццолановая активность термообработанных глин зависит как от температуры, так и от характера предварительной обработки. При обработке глины раствором хлористого алюминия в межслоевом пространстве глин образуются металлооксидные кластеры, которые способствуют образованию устойчивой двухмерной микропористой структуры. В результате повышается активность глин и увеличиваются прочностные показатели цементного камня при замене части клинкера термоактивированными глинами.

Список литературы

1. Рахимов, Р.З. Влияние добавок в портландцемент прокаленной и молотой глины с содержанием 40% каолинита на прочность цементного камня / Р.З. Рахимов, Н.Р. Рахимова, А.Р. Гайфулин // Архитектура. 2015. № 2. С. 92-94.
2. Потапова Е.Н., Манушина А.С., Урбанов А.В. Влияние термообработки каолина на его свойства // Новые огнеупоры. 2017. № 10. С. 26-30.
3. Potapova E., Dmitrieva E. The metakaolin – a new hydraulically active pozzolanic additive/ Materials Science Forum. 2019. Vol. 974. Pp. 319-324.
4. Dmitrieva E., Potapova E. The effect of heat-treated polymineral clays on the properties of Portland cement paste// Materials Today: Proceedings. 2021. Vol. 38. Pp.1663-1668.
5. Internation Energy Agency, Technology Road map - Low - Carbom Transition in the Cement Industry. 2018. https://doi.org/10.1007/springerreference_7300.
6. M. Said - Mansour, E. H. Kadri, S. Kenai, M. Ghrici, R. Bennaceur. Influence of calcined kaolin on mortar properties, Construct. Build. Mater. 2011. Vol. 25. Pp.2275 –2282.
7. ГОСТ Р 56593–2015. Добавки минеральные для бетонов и строительных растворов. Методы испытаний.

УДК 666.3/7

Курбатова Т.В., Павлова А.М., Шубабко О.Э., Вартанян М.А.

АНАЛИЗ ДИНАМИКИ НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ БЕСКИСЛОРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Курбатова Татьяна Владимировна, студент 3 курса бакалавриата кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Павлова Александра Максимовна, студент 3 курса бакалавриата кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Шубабко Ольга Эдуардовна, аспирант 1 года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Вартанян Мария Александровна, к.т.н., доцент, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров e-mail: mariavartanyan@mail.ru.

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

Показана динамика развития научных исследований в области создания ультравысокотемпературных композиционных бескислородных материалов. Проведен анализ публикаций в цитатно-аналитической базе данных ScienceDirect за период с 1998 по 2022 год. Выявлены наиболее динамично развивающиеся области и основные направления исследований.

Ключевые слова: ультравысокотемпературные композиционные материалы, анализ динамики публикаций, ScienceDirect.

ANALYSIS OF THE DYNAMICS OF SCIENTIFIC PUBLICATIONS IN THE FIELD OF CREATION OF ULTRA-HIGH-TEMPERATURE OXYGEN-FREE COMPOSITE MATERIALS

Kurbatova T.V., Pavlova A.M., Shubabko O.E., Vartanyan M.A.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The dynamics of the development of scientific research in the field of creating ultra-high-temperature composite oxygen-free materials is shown. The analysis of publications in the cite-analytical database ScienceDirect for the period from 1998 to 2022 was carried out. The most dynamically developing areas and main areas of research are identified.

Keywords: ultra-high temperature composite materials, analysis of publication dynamics, ScienceDirect.

Благодаря высокоскоростному развитию сферы информационных технологий ученые из разных стран могут обмениваться результатами своих научных исследований и быть в курсе актуальных исследований по всему миру. Основная часть результатов научных исследований представлена в международных и национальных цитатно-аналитических базах данных (ЦАБД), таких как Web of Science, InCites, SciVal, Scopus, ScienceDirect, РИНЦ и др. При правильном пользовании базами данных можно отследить свежие научные публикации по интересующим темам исследований, оценить динамику развития научных областей и оценить их востребованность и актуальность в мировом научном сообществе [1].

Цель данной работы – анализ динамики научных публикаций в области создания ультравысокотемпературных композиционных бескислородных материалов.

Анализ динамики выполняли в базе данных ScienceDirect – информационную платформу издательства Elsevier, которая обеспечивает охват литературы из всех областей науки, предоставляет доступ к более чем 13 млн публикаций из 2500 научных журналов и более 33000 книг издательства Elsevier, а также к журналам, опубликованным другими научными сообществами [2].

Для анализа взяли временной диапазон с 1998 по 2022 год. Для оценки публикаций запрос составляли в названии, в ключевых словах и аннотации, это позволило отсеять большую часть случайных совпадений и наиболее адекватно оценить уровень интереса ученых к данному направлению. При этом число публикации научных исследований анализировали не только в течение временного интервала. Для снижения колебаний по годам был выбран период в течение 5 лет.

В качестве целевых понятий для поиска были заданы сочетания: «ultra-high temperature ceramics», «УНТС», «УНТСs», «ablation properties», «ablation mechanism», «ablation-resistant», «ultra-high temperature ceramic matrix composite», «high entropy material», «high entropy ceramic». Поиск по базе данных проводился с использованием логических операторов, которые включают AND, OR, NOT и дефис (или символ «минус»), для более четкой и однозначной группировки результатов.

Анализ публикаций проводили по обзорным и оригинальным статьям, монографиям, тезисам конференций, главам книг, коротким отчетам или объявлениям об исследовании и сообщениям о патентах (рис. 1). Из тематических областей выбрали: материаловедение, химия, физика и астрономия, машиностроение, химическая инженерия.

v.sciencedirect.com/search?date=1998-2022&qs=%7Bultra-high%20temperature%20ceramics%7D%20OR%20%7BUHTC%7D%20OR%20%20%7BUHTCs%7



Рис. 1 – Общий поисковый запрос по целевым понятиям в базе данных ScienceDirect и информационная база источников для анализа

Полученные результаты свидетельствуют о том, что за рассматриваемые 25 лет данная тематика научных исследований еще не прошла пик популярности и носит вид экспоненциальной зависимости, т.е. только набирает высокую актуальность и востребованность в научном сообществе (рис. 2). Общее количество публикаций за выбранный временной период составило свыше 144 тыс. ед.

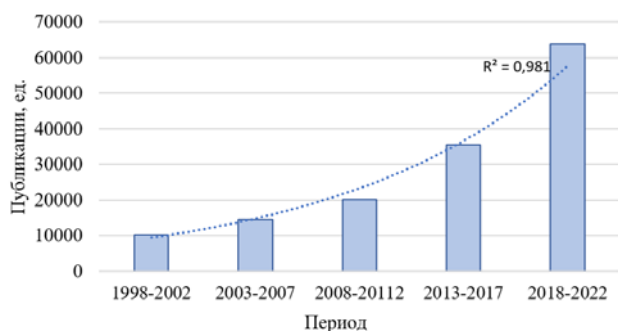


Рис. 2 – Общее число публикаций по заданной тематике за 25 лет

Динамика публикаций по отдельным соединениям в целом следует общей тенденции роста, однако имеет свои особенности.

Поисковый библиографический запрос в системе ScienceDirect по ключевым словам, характеризующим данную тематику, позволил получить распределение по частоте упоминания различных химических соединений, которые являются основными компонентами ультравысокотемпературных материалов (рис. 3). Чаще всего упоминаются ZrB_2 , TiN и ZrC , а также SiC . Частота упоминания карбида кремния объясняется тем, что несмотря на сравнительно невысокую для данного класса материалов температуру плавления $2540\text{ }^\circ\text{C}$, его применяют не только как компонент основной матрицы, но и как спекающую добавку при создании матрицы на

основе боридов. В качестве абляционных материалов наибольшее распространение получили следующие химические составы: HfB_2-SiC , $HfC-C$, $HfC-TaC-C$, ZrB_2-SiC , $ZrB_2-SiC-C$, ZrB_2-MoSi_2 , $ZrB_2-ZrC-TiC$, ZrB_2-SiC (волокно), $Cf/ZrC-SiC$, Cf/ZrB_2-SiC , $Cf/ZrC-ZrB_2-SiC$ [3].

Для соединений ZrB_2 , ZrC , TiC , HfB_2 , HfC , TaC , TaN в последние 10 лет наблюдается более интенсивный рост публикаций по сравнению с предыдущими годами, несмотря на то, что температуры плавления этих соединений существенно выше, чем других бескислородных соединений. Благодаря более высоким значениям теплопроводности, в том числе и высокотемпературной, последние считаются более перспективными для указанных применений.

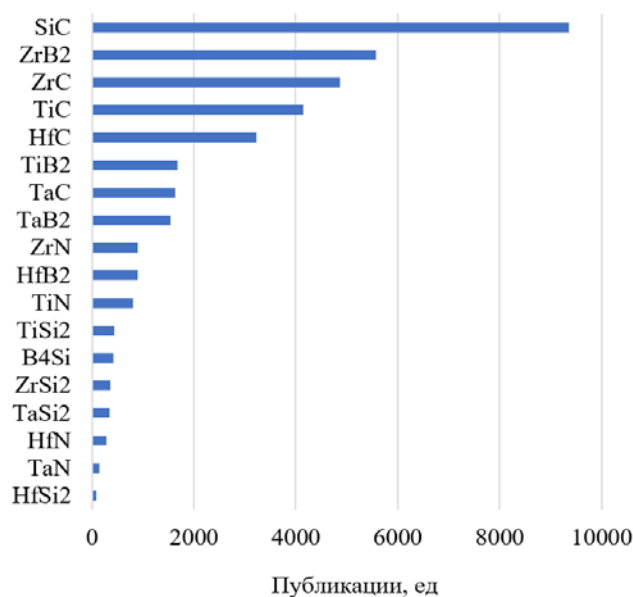


Рис. 3 – Распределение количества публикаций, связанных с ультравысокотемпературными материалами, индексированных по указанным соединениям за период 25 лет

Также необходимо отметить, что на территории Российской Федерации ряд вышеупомянутых соединений или не производится, или выпускается в виде грубодисперсных порошков, поэтому создание научных основ технологии тугоплавких бескислородных соединений как компонентов ультравысокотемпературных материалов и покрытий имеет и аспект импортозамещения. В связи с этим, чтобы оценить актуальность и степень разработанности темы, отслеживали количество публикаций с общим сочетанием понятий «synthesis» и «nanopowders» с терминами для абляционных материалов в названии, ключевых словах и аннотации.

Количество публикаций нарастает к настоящему времени: начиная с 2008 года их количество возрастает более чем в 2 раза по сравнению с предыдущими периодами, что указывает на актуальность и перспективность исследований в данном направлении (табл. 1).

Таблица 1. Данные о количестве публикаций по получению нанопорошков за период 1998 – 2022 гг.

Период	Суммарное количество публикаций
1998-2002	27
2003-2007	77
2008-2012	229
2013-2017	475
2018-2022	748

Как следует из представленных выше данных, тема ультравысокотемпературных композиционных материалов представляет интерес для научного сообщества. Наибольшее внимание уделяют развитию материалов на основе соединений ZrB₂, ZrC, TiC, HfB₂, HfC, TaC, TaN. Все большую актуальность набирает направление получения высокодисперсных порошков, при этом особое внимание и контроль уделяется чистоте порошков, так как это оказывает значительное влияние на конечные свойства.

Список литературы

1. Войтович И.И., Анисимов В.В., Есин Э.А., Вартамян М.А. Анализ динамики научных публикаций в области синтеза ультрадисперсных порошков неорганических веществ // Успехи в химии и химической технологии. 2020. № 5. С. 21-23.
2. Описание платформы ScienceDirect на сайте «Elsevier в России» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://elsevierscience.ru/products/science-direct> (Дата обращения: 15.05.2022)
3. Житнюк С.В. Бескислородные керамические материалы для аэрокосмической техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. №8 (68). С. 81-88.

УДК 666.9.022.3

Медицкая К.С., Сивков С.П.

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК К ЦЕМЕНТАМ ИЗ БЕТОНОЛОМА

Медицкая Ксения Станиславовна – магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; silver-robo@mail.ru.

Сивков Сергей Павлович – кандидат химических наук, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; sivkov.s.p@muctr.ru.

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

В статье рассмотрена возможность получения высокоэффективных минеральных добавок к цементам путем карбонизации тонкой фракции бетонолома – продукта повторного использования бетонных изделий и конструкций. Методами химической термодинамики показано, что в результате воздействия CO_2 в сухих или влажных условиях на кристаллогидраты цементного камня протекает процесс карбонатной минерализации с образованием в качестве конечных продуктов $CaCO_3$ и аморфных SiO_2 и $Al(OH)_3$. Образующаяся смесь представляет собой бинарную карбонатно-пуццолановую минеральную добавку, обладающую высокой пуццоланической активностью и оказывающей положительное влияние на свойства цементов.

Ключевые слова: бетонолом, карбонизация, активная минеральная добавка, химическая термодинамика

PREPARATION OF ACTIVE MINERAL ADDITIVES TO CEMENTS FROM CONCRETE BREAK

Meditskaya K.S., Sivkov S.P.

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

The article considers the possibility of obtaining highly effective mineral additives to cements by carbonation of a thin fraction of concrete break – a product of reuse of concrete products. Chemical thermodynamics methods have shown that as a result of exposure to CO_2 in dry or wet conditions on the crystallohydrates of cement stone, a process of carbonate mineralization occurs with the formation of $CaCO_3$ and amorphous SiO_2 and $Al(OH)_3$ as end products. The resulting mixture is a binary carbonate-pozzolan mineral additive, which has a high pozzolanic activity and has a positive effect on the properties of cements.

Key words: concrete break, carbonation, active mineral additive, chemical thermodynamics

Введение

Несмотря на то, что при производстве бетона суммарные выбросы CO_2 в атмосферу не превышают 150 кг/м^3 , из-за огромного объема производства этого материала на него приходится до 5 – 8 % ежегодных антропогенных выбросов парникового газа [1]. Снижение этого количества может быть достигнуто только повторным использованием компонентов бетона при его утилизации.

Быстрый рост спроса на природные ресурсы из-за промышленного роста и урбанизации открыл новые методы использования промышленных побочных отходов в качестве замены или добавки для строительных материалов. Утилизация отработанного бетона осуществляется путем его дробления и отсева. При этом из дробленого бетона извлекается крупный (щебень) и мелкий заполнитель (песок), а также металл (арматура), которые можно легко использовать для производства нового бетона. Гораздо большую трудность вызывает повторное использование наиболее мелкой фракции, образующейся при дроблении бетона и представляющей собой в основном затвердевший цементный камень, состоящий из продуктов гидратации цемента. Введение мелкой фракции в состав бетонной смеси вызывает резкое повышение ее водопотребности и приводит к заметному снижению прочностных характеристик бетона [2].

По этой же причине является невозможным введение этого продукта в состав портландцемента при его помоле [3].

В последние десятилетия для снижения выбросов CO_2 в атмосферу стали использовать процесс минеральной карбонизации, в результате которого углекислый газ связывается в плохо растворимые в воде карбонаты кальция или магния [3]. Карбонат кальция – известняк – широко применяется в качестве минеральной добавки к цементам [4]. При высоком содержании $CaCO_3$ прочность цементов заметно снижается. Однако резкое падение прочности можно замедлить одновременным введением в состав цемента высокоактивной минеральной добавки, например обожженной глины [5], содержащей в своем составе аморфные SiO_2 и Al_2O_3 .

Продукты гидратации портландцемента представляют собой преимущественно гидросиликаты и гидроалюминаты кальция. При их минеральной карбонизации возможно образование карбоната кальция $CaCO_3$, аморфных SiO_2 и Al_2O_3 , что делает возможным использование карбонизированных продуктов в качестве минеральной добавки взамен искусственной смеси известняка и обожженной глины.

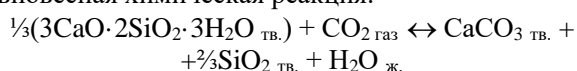
В данной статье рассматриваются теоретические основы возможности минеральной карбонизации

тонкой фракции, образующейся при переработке бетонов, для ее дальнейшего использования в качестве эффективной минеральной добавки к цементам и бетонам.

Экспериментальная часть

На первом этапе работы оценивали термодинамическую возможность протекания реакций карбонизации основных кристаллогидратов цементного камня с образованием в качестве конечных продуктов CaCO_3 , и аморфных SiO_2 и Al_2O_3 , а также сравнительную активность кристаллогидратов в реакциях карбонизации. Расчет ΔG^0_{T} химических реакций карбонизации проводили для температуры 25 °С.

При карбонизации кристаллогидратов цементного камня (например – афвиллита $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) газообразным CO_2 протекает равновесная химическая реакция:



Константа равновесия такой химической реакции:

$$K_p = \frac{[\text{CaCO}_{3\text{тв.}}] + [\text{SiO}_{2\text{тв.}}]^{2/3} + [\text{H}_2\text{O}_{\text{ж.}}]}{[3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{\text{тв.}}]^{1/3} \cdot [\text{CO}_{2\text{газ}}]} \quad (1)$$

Поскольку активность твердой и жидкой фазы равна единице, а активность газообразной фазы равна ее парциальному давлению P_{CO_2} , то константу равновесия химической реакции можно записать как:

$$K_p = \frac{1}{P_{\text{CO}_2}} \quad (2)$$

В соответствии с [6], чем ниже парциальное давление углекислого газа P_{CO_2} , при котором химическое равновесие смещается в сторону образования карбоната кальция, тем выше активность исходного соединения в реакции карбонизации.

Для обратимой химической реакции справедливо уравнение Вант-Гофа:

$$\Delta G^0_{\text{T p}} = -R \cdot T \cdot \ln K_p \quad (3)$$

где $\Delta G^0_{\text{T p}}$ – изобарно-изотермический потенциал химической реакции, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/моль·К);

T – температура, К.

Отсюда значение K_p равно:

$$K_p = \exp \frac{-\Delta G^0_{\text{T p}}}{RT} \quad (4)$$

где \exp – основание натурального логарифма.

Таким образом, рассчитав изобарно-изотермический потенциал химической реакции ΔG^0_{T} , можно определить парциальное давление P_{CO_2} , при котором равновесие смещается в сторону образования карбоната кальция и определить сравнительную активность кристаллогидратов – компонентов бетонолома в реакциях карбонизации.

В таблице 1 представлены химические реакции карбонизации основных фаз – кристаллогидратов и исходных минералов – которые могут присутствовать в составе бетонолома.

Таблица 1. Реакции карбонизации компонентов бетонолома, стандартный изобарно-изотермический потенциал ΔG^0_{298} реакции и равновесное парциальное давление углекислого газа P_{CO_2}

Компонент бетонолома	Реакция карбонизации	$\Delta G^0_{298 \text{ p}}$, кДж/моль	P_{CO_2} , Па
Алит $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$0,33(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + 0,33\text{SiO}_2$	-91,2	$1,04\text{E}-16$
Белит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$0,5(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + 0,5\text{SiO}_2$	-66,5	$2,18\text{E}-12$
Портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-74,2	$9,75\text{E}-14$
Тоберморит $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	$0,2(5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}) + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + 1,2\text{SiO}_2 + 1,1\text{H}_2\text{O}$	-44,1	$1,88\text{E}-08$
Афвиллит $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$0,33(3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + 0,67\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-71,7	$2,67\text{E}-13$
Гиллебрандит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}$	$0,5(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}) + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + 0,5\text{SiO}_2 + 0,59\text{H}_2\text{O}$	-59,0	$4,57\text{E}-11$
Гидроалюминат кальция $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	$0,25(4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}) + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + 0,5\text{Al}(\text{OH})_3 + 2,5\text{H}_2\text{O}$	-67,3	$1,61\text{E}-12$
Гидроалюминат кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$0,33(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + 0,67\text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-64,0	$6,12\text{E}-12$
Моногидросульфат алюмината кальция (МГСАК) $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$0,33(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + 0,67\text{Al}(\text{OH})_3 + 0,33(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 2,33\text{H}_2\text{O}$	-56,9	$1,06\text{E}-10$

Анализ полученных результатов показывает, что все фазы, входящие в состав бетонолома, способны вступать при нормальной температуре в реакции карбонизации с образованием в качестве конечных продуктов CaCO_3 и аморфных SiO_2 и $\text{Al}(\text{OH})_3$. Об этом свидетельствуют отрицательные значения изобарно-изотермического потенциала ΔG^0_{298} рассмотренных химических реакций.

Наиболее активными в отношении карбонизации фазами являются (в порядке убывания): алит – портландит – афвиллит, т.е. фазы, не содержащие оксида алюминия.

Алит $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и афвиллит $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представляют собой ортосиликаты кальция, структура которых состоит из изолированных тетраэдров SiO_4^{4-} . Наименее активными фазами

являются моногидросульфат алюмината кальция – гиллебрандит – тоберморит, в структуре которых содержатся ионы сильной кислоты SO_4^{2-} или полимеризованные слоистые или цепочечные структуры кремнекислородных тетраэдров.

Модельный образец тонкой фракции бетонолома был получен путем гидратации портландцемента рядового состава в различных условиях: при нормальных и повышенных температурах, при твердении в воде и на воздухе, с последующим измельчением и просевом через сито с размером ячеек 80 мкм.

Карбонизация бетонолома осуществлялась в специальном автоклаве в присутствии воды при давлении CO_2 55 бар и температуре 75 °С в течение 20 часов. Рентгенограммы образцов исходного и карбонизированного бетонолома представлены на рисунке 1.

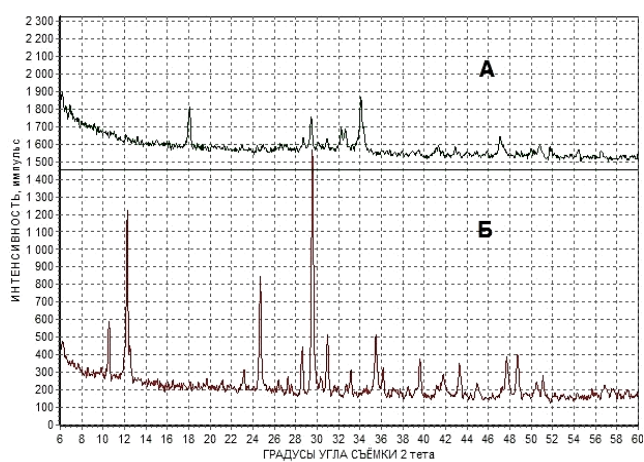


Рис. 1. Рентгенограммы исходного (а) и карбонизированного (б) бетонолома

Исходный бетонолом представляет собой смесь кристаллогидратов различного состава (гидросиликатов, гидроалюминатов и гидросульфат алюмината кальция) и исходных, не полностью гидратированных минералов портландцемента (белита и алита). Отчетливо выделяются пики, относящиеся к портландиту ($d = 4,91, 3,109, 2,628, 1,928, 1,798 \text{ \AA}$). Резкое увеличение фона при низких значениях угла 2θ указывает на наличие аморфных, плохо закристаллизованных фаз.

Рентгенограмма бетонолома, подвергнутого карбонизации, заметно отличается от рентгенограммы исходного бетонолома. На рентгенограмме можно отчетливо идентифицировать пики, относящиеся к кальциту CaCO_3 ($d = 3,027, 2,490, 2,280, 1,906, 1,620 \text{ \AA}$) и двуводному гипсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 7,266, 4,564, 3,848, 2,893 \text{ \AA}$). Ряд довольно интенсивных пиков с $d = 8,441, 4,564, 3,848, 2,893, 2,710, 2,490 \text{ \AA}$ следует отнести к моногидросульфат алюминату кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, возможно в виде твердого раствора с моногидрокарбоалюминатом кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, поскольку эти два кристаллогидрата изоморфны и относятся к так называемым AF_m -фазам цементного камня.

Увеличение интенсивности фона при низких значениях угла 2θ указывает на наличие рентгеноаморфных фаз, вероятно гидроксидов кремния и алюминия, образующихся при карбонизации гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, а также не до конца гидратированных клинкерных минералов белита и алита.

Наличие в составе карбонизированного бетонолома моногидросульфат алюмината кальция является неожиданным, так как, согласно термодинамическим расчетам, эта фаза должна разлагаться под воздействием CO_2 (ΔG^0_{298} соответствующей реакции равно $-56,9$ кДж/моль). Вероятно, наличие группы SO_4^{2-} в составе моногидросульфат алюмината кальция придает этому соединению свойства соли сильной кислоты, стабильной в присутствии CO_2 .

Поскольку карбонизированный бетонолом содержит в своем составе аморфные SiO_2 и Al_2O_3 – аналоги гидравлических (способных взаимодействовать с $\text{Ca}(\text{OH})_2$) добавок к цементам, а также CaCO_3 – аналог самой распространенной инертной добавки, то карбонизированный бетонолом может рассматриваться как комплексная минеральная добавка к цементам, включающая одновременно гидравлический и инертный компоненты. Присутствие в составе такой добавки дополнительных количеств кристаллогидратов – аналогов продуктов гидратации цемента может улучшить свойства минеральной добавки, так как такие кристаллогидраты являются кристаллическими затравками, облегчающими кристаллизацию новых фаз при гидратации цемента.

Исследовалась пуццоланическая активность добавки – карбонизированного бетонолома. Исследования проводились путем измерения количества CaO , поглощенного добавкой из насыщенного водного раствора известки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в течение 30 сут [7]. Для сравнения определяли также пуццоланическую активность таких известных минеральных добавок к цементам, как опока, диатомит и метакаолин. Результаты исследования представлены в таблице 2.

Таблица 2. Гидравлическая активность минеральных добавок

Добавка	Поглощение CaO , мг/г добавки
Карбонизированный бетонолом	674
Опока	460
Диатомит	428
Метакаолин	544

Полученные результаты показывают, что гидравлическая активность карбонизированного бетонолома значительно превышает активность других добавок, что делает его использование в качестве минеральной добавки к цементам весьма перспективным направлением работ.

Заключение

Предварительными исследованиями установлено, что на основе тонкой фракции бетонолома, представляющей собой продукты гидратации портландцемента, путем карбонизации CO_2 при повышенных температурах и давлении можно получить комплексную минеральную добавку к цементам, имеющую высокую пуццоланическую активность.

Методами химической термодинамики показано, что наиболее высокой активностью в процессах карбонизации обладают $\text{Ca}(\text{OH})_2$, силикаты и гидросиликаты кальция, состоящие из изолированных кремнекислородных анионов. Гидросиликаты кальция, имеющие более сложную структуру кремнекислородного аниона, гидроалюминаты кальция и особенно сложные гидроалюминаты кальция, содержащие в своем составе анионы сильных кислот, карбонизируются заметно медленнее или вообще не подвергаются карбонизации углекислым газом.

Влияние полученных комплексных минеральных добавок на строительные-технические свойства цементов требуют дальнейшего изучения.

Список литературы

1. Klee H. The cement sustainability initiative. // Proc. of Civil Engineers Engineering Sustainability.–2004. Vol. 157, –P. 9-12.
2. Schoon J. Fines extracted from recycled concrete as alternative raw material for Portland cement clinker production // Cem. Concr. Compos. –2015. Vol. 58, –P. 70-80.
3. Sanna A.A. Review of mineral carbonation technologies to sequester CO_2 // Chem. Soc. Rev. –2014. Vol. 43. N 23., –P 8049-8080.
4. Palm S. Cements with a high limestone content – Mechanical properties, durability and ecological characteristics of the concrete // Constr. Build. Mater. –2016. Vol.119. –P. 308-318.
5. Scrivener K. Calcined clay limestone cements (LC3) // Cem. Concr. Res. –2018. Vol. 114. –P. 49-56.
6. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов; [под ред. О.П. Мчедлова-Петросяна]. - 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
7. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. Учебное пособие для химико-технологических специальностей вузов. – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с.

УДК 666.9.015.22

Мин Хейн Хтет, Потапова Е.Н., Бурлов И.Ю.

КИНЕТИКА МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА

Мин Хейн Хтет- аспирант 2-го года обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов

Потапова Екатерина Николаевна - д.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; e-mail: potapova.e.n@muctr.ru

Бурлов Иван Юрьевич – к.т.н., преподаватель кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов

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

В статье рассмотрены вопросы кинетика минералообразования при синтезе сульфоалюминатного клинкера. В результате проведенных исследований по определению кинетики связывания оксида кальция и образования клинкерных минералов, были определены оптимальные сырьевые компоненты и режимы обжига для синтеза сульфоалюминатного клинкера

Ключевые слова: сульфоалюминатный цемент, энергоэффективность, сульфоалюминат кальция, рентгенофазовый анализ.

KINETICS OF MINERAL FORMATION IN THE SYNTHESIS OF SULFOALUMINATE CLINKER

Min Hein Htet, Potapova E.N., Burlov I.Y.

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

The article deals with the synthesis of sulfoaluminate clinker based on industrial waste. As a result of the studies conducted to determine the kinetics of calcium oxide binding and the formation of clinker minerals, optimal raw materials and firing modes for the synthesis of sulfoaluminate clinker were determined.

Keywords: sulfoaluminate cement, energy efficiency, calcium sulfoaluminate, X-ray phase analysis.

Введение

Производство сульфоалюминатных цементов более экономично и экологично, чем производство портландцементов, поскольку выделяется меньше парникового газа CO_2 . Это сокращение зависит от состава сульфоалюминатных цементов и обусловлено тремя факторами:

- меньшие выбросы в результате кальцинирования/декарбонизации в печах;
- более низкая температура клинкерообразования, следовательно, требуется меньше топлива;
- легче измельчается, что означает сокращение косвенных выбросов.

Сульфоалюминатные клинкеры представляют собой широкий спектр фазовых соединений, но все они содержат йелимит (сульфоалюминат кальция) совместно с белитом, алюмоферритом кальция и другими второстепенными компонентами, такими как СА, СS и др. [1]. Поскольку сульфоалюминатный цемент должен содержать не менее 40 % сульфоалюмината кальция, то требуется использовать большое количество бокситов - дефицитного сырья. Поэтому разработка технологии сульфоалюминатного цемента с использованием промышленных отходов представляет практический интерес [2-3]. При использовании сульфоалюминатного клинкера можно получить быстротвердеющие и быстро схватывающиеся предварительно напряженные цементы, которые могут быть использованы в суровых условиях Арктики.

В литературе встречается множество кинетических уравнений, с помощью которых авторы описывают те или иные процессы. Предложенные уравнения отличаются либо моделью представления

процесса, либо, в рамках одной модели, разными начальными и граничными условиями. Для описания кинетики процесса синтеза алита часто выбирают 12 кинетических уравнений (Таблица 1). Во всех уравнениях α – степень связывания СаО в C_3S ; K_τ – константа скорости реакции; τ – время реакции.

Выбор уравнений основывался на том, что, они удовлетворительно описывают твердофазовые (или жидкофазовые) реакции в силикатных системах или же пригодны для описания процессов спекания с участием жидкой фазы в других системах [4-5]. Применимость уравнений для описания кинетики минералообразования оценивалась по наименьшему среднеквадратичному отклонению внутри статистически допустимого предела. Процесс синтеза сульфоалюминатного клинкера протекает в отсутствие клинкерного расплава, т.е. только по твердофазовым реакциям.

Экспериментальная часть

Синтез сульфоалюминатных клинкеров 6 различных составов выполняли при температурах 1250, 1300 и 1350 °С с температурной выдержкой 30, 60 и 90 мин. Затем, с целью определения фазового состава, проводили рентгенофазовый анализ и определяли содержание неусвоенного оксида кальция в спёках.

С увеличением времени обжига происходит связывание свободного СаО в минералы сульфоалюминатного клинкера. В основном, происходит образование 2-х основных клинкерных минералов – майенита C_{12}A_7 и сульфоалюмината кальция (САК). От количества каждого из этих минералов зависит качество получаемого клинкера и цемента.

Таблица 1. Кинетические уравнения для описания процесса минералообразования

№	Наименование уравнения	Функциональная зависимость α от τ
1	Гинстлинга- Броунштейна	$F_1(\alpha) = 1 - 2/3 \cdot \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = K_1 \cdot \tau$
2	Таммана – Фишбека	$F_2(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_2 \cdot \tau$
3.	Кондо	$F_3(\alpha) = \{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^N = K_3 \cdot \tau$
4.	Ерофеева - Колмогорова	$\ln(1 - \alpha) = (-K_4 \cdot \tau)^n$
5.	Яндера	$F_5(\alpha) = \{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^2 = K_5 \cdot \tau$
6.	-	$F_6(\alpha) = 1 + 2/3 \cdot \alpha - (1 + \alpha)^{2/3} = K_6 \cdot \tau$
7.	Журавлева	$F_7(\alpha) = (1 / (1 - \alpha)^{1/2} - 1)^2 = K_7 \cdot \tau$
8.	Крегера -Циглева	$F_8(\alpha) = (1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = K_8 \cdot \ln \tau$
9.	Рогинского - Шульца	$F_9(\alpha) = \{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\} = K_9 \cdot \tau$
10.	Авраами	$F_{10}(\alpha) = \{1 - (1 - \alpha)^{1/2}\} = K_{10} \cdot \tau$
11	-	$F_{11}(\alpha) = \{-\lg(1 - \alpha)^{1/2}\} = K_{11} \cdot \tau$
12	-	$F_{12}(\alpha) = \{-\lg(1 - \alpha)^{1/3}\} = K_{12} \cdot \tau$

При этом, чем выше температуры спекания, тем более быстро протекает реакция. На рис.1 показано изменение содержания свободного оксида кальция для состава 2, который содержит наибольшее количество сульфоалюмината кальция. Для состава 2 оксид кальция полностью связывается при 1350 оС в течение 90 мин.

В идеале сульфоалюминатный клинкер должен содержать только САК, содержание $C_{12}A_7$ – нежелательно. В составе 1 после обжига содержится большее количество майенита $C_{12}A_7$ (содержание минерала оценивали по интенсивности основного дифракционного отражения $d = 4,9050 \text{ \AA}$) и незначительное содержание сульфоалюмината кальция ($d = 3,8000 \text{ \AA}$) (рис. 2). Интенсивность

дифракционных отражений $C_{12}A_7$ намного превышает интенсивность линий САК.

Применительно к составу 2 видно (рис. 3), что с увеличением температуры происходит уменьшение количества минерала майенита и увеличение количества САК. Причем, независимо от температуры обжига, наибольшее количества САК образуется при обжиге в течение 30 мин. При увеличении времени выдержки до 60 мин, температура практически не влияет на количество образующегося сульфоалюмината кальция. А выдержка в течение 90 мин, наоборот, приводит к снижению количества САК в клинкере. Вероятно, в этом случае происходит разложение минерала, и его содержание снижается.

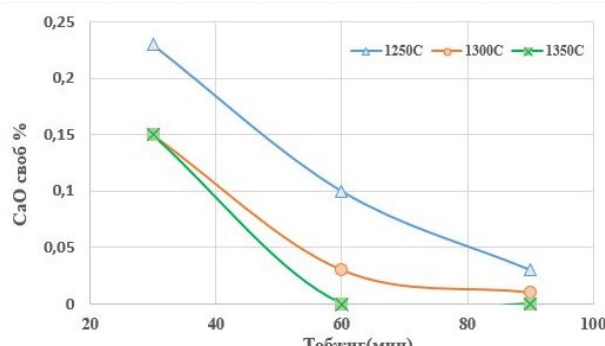
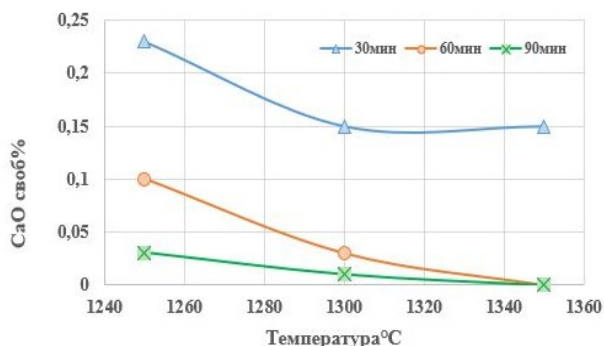


Рис. 1 Влияние температуры и времени обжига на содержание свободного оксида кальция в спеке состава 2

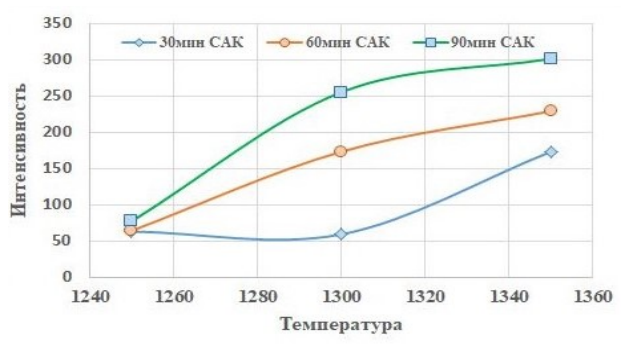
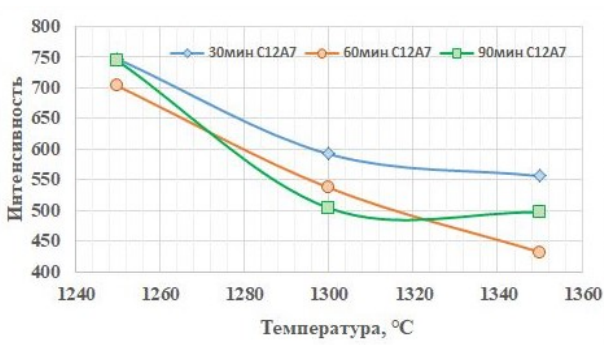
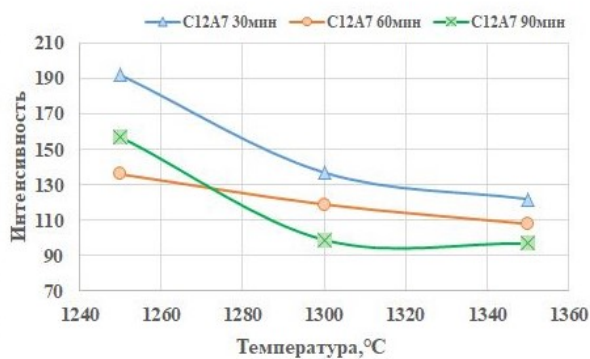
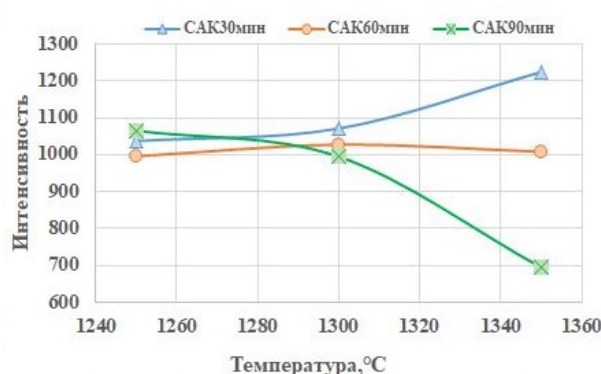


Рис. 2 Влияние параметров обжига на образование клинкерных минералов $C_{12}A_7$ (а) и САК (б). Состав 1



а



б

Рис. 3 Влияние параметров обжига на образование клинкерных минералов $C_{12}A_7$ (а) и САК (б). Состав 2

Для всех 6 составов был проведен кинетический анализ процессов минералообразования. Полученные данные свидетельствуют о том, что температура обжига в интервале 1250°C - 1350°C практически не влияет на выбор уравнений. Наибольшая сходимости экспериментальных и расчетных данных наблюдалась при использовании уравнения Яндера и Ерофеева-Колмогорова, что подтверждает диффузионный механизм процесса образования клинкерных минералов.

Уравнение Ерофеева – Колмогорова позволяет установить лимитирующую стадию процесса. Если

коэффициент $n < 0,5$, то процесс лимитируется скоростью диффузии; $n > 1,0$ – скоростью химической реакции; если же $0,5 < n < 1,0$, то процесс является смешанным и протекает в переходной области. Коэффициент "n" рассчитывали, как тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg[-\lg(1-\alpha)] - \lg t$.

Полученные результаты показывают (таблица 2), что с ростом температуры возрастает скорость реакции К и снижается энергия активации $E_{акт}$.

Таблица 2. Кинетические параметры реакций минералообразования

Состав клинкера	Температура, °C	Коэффициент «n»	Скорость реакции, К	$E_{акт}$, кДж/моль
1	1250	0,138	0,0086	368
	1300	0,159	0,0311	512
	1350	0,256	0,0517	216
2	1250	0,291	0,0137	43
	1300	0,251	0,0125	41
	1350	0,256	0,0169	45

Как было отмечено выше, при обжиге клинкера состава 1, не образуется качественный сульфалоюминатный клинкер, энергия активации процесса составляет 216-512 кДж/моль. В то время же, как для состава 2 – 41-45 кДж/моль. С увеличением температуры наблюдается некоторое увеличение коэффициента «n» в уравнении Ерофеева-Колмогорова, что еще раз подчеркивает диффузионный механизм образования сульфалоюмината кальция.

Заключение

На основе вторичных материалов (отходов промышленности) синтезированы сульфалоюминатные клинкеры и изучены процессы минералообразования. Сульфалоюминатный клинкер получается при обжиге разработанных сырьевых смесей при температуре 1250 °C с выдержкой в 1 час. Кинетика процесса минералообразования лимитируется процессами диффузии и хорошо описывается уравнением Яндера.

Список литературы

- Aranda, M.A.G.; De la Torre, A.G. Sulfoaluminate cement in Eco-efficient concrete; PachecoTorgal, F. Ed.; Jalali, S. Ed. Labrincha, J. Ed., Woodhead Publ. Cambridge. 2013, 488–522.
- Бакеев Д.В. Технология сульфатсодержащего цемента на низкоалюминатном сырье: диссертация ... кандидата технических наук: 05.17.11 / Д.В. Бакеев; [Место защиты: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева]. Москва, 2010. 190 с.
- Баженова С.И., Алимов Л.А. Высококачественные бетоны с использованием отходов промышленности // Вестник МГСУ. 2010. № 1. С. 226–230.
- Мамыкин, П. С. Кинетика образования силикатов в системе CaO – SiO₂/ П. С. Мамыкин, С. Г. Златкин // Журнал физической химии. – 1937. - Т.9. - №3. - С. 393 – 406
- Потапова, Е. Н. Интенсификация процесса алитообразования в окси-дно-солевых расплавах [Текст]: дис ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Потапова Екатерина Николаевна. М., 1983. 271 с.

УДК 666.946

Мясников А. К., Сычева Л.И.

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО

Мясников Арсений Кириллович – обучающийся 1 курса магистратуры кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; *arsensenia@yandex.ru*

Сычева Людмила Ивановна – кандидат 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.

Статья посвящена исследованию свойств сухой строительной смеси на основе композиционного вяжущего. Определен состав композиционного вяжущего и влияние на его свойства таких функциональных добавок как гиперпластификатор, эфир целлюлозы и редуцируемый полимерный порошок.

Ключевые слова: сульфоалюминатный цемент, гиперпластификатор, эфир целлюлозы, редуцируемый полимерный порошок.

THE EFFECT OF FUNCTIONAL ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF THE COMPOSITE BINDER

Myasnikov A.K.; Sycheva L.I.

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

The article is devoted to the study of the properties of a dry building mixture based on a composite binder. The composition of the composite binder and the influence on its properties of such functional additives as hyperplasticizer, cellulose ether and redispersible polymer powder have been determined.

Keywords: sulfoaluminate cement, hyperplasticizer, cellulose ether, redispersible polymer powder.

Введение

Бетоны и строительные растворы, приготовленные на основе портландцемента, являются самыми распространенными материалами в строительстве. Однако бетоны и растворы имеют ряд недостатков, таких как: невысокий предел прочности на изгиб, пониженная химическая стойкость, достаточно продолжительные сроки схватывания. Для улучшения свойств бетонов и строительных растворов в их составы вводятся различные функциональные добавки.

Увеличивающиеся объемы строительства в нашей стране требуют создание новых удобных в применении высококачественных строительных материалов. Многолетний опыт строительства показывает, что для гидроизоляции бетонных конструкций и сооружений, наиболее эффективны цементные покрытия, в результате твердения которых происходит расширение твердеющей системы, обусловленное образованием быстрорастущих кристаллов гидросульфоалюмината кальция трехсульфатной формы [1]. Быстро увеличивающиеся в объеме эти высоководные кристаллогидраты заполняют поры и межпоровое пространство цементного камня, уплотняя и расширяя его структуру. Поэтому наиболее эффективным вяжущим для получения гидроизоляционных сухих строительных смесей являются расширяющиеся и напрягающие цементы.

Сульфоалюминатные цементы обладают рядом замечательных свойств по сравнению с другими гидравлическими вяжущими: ранние сроки схватывания, высокая водостойкость и коррозионная стойкость, возможность комплексного применения с

другими видами вяжущих, в частности с ПЦ. Этот цемент можно применять при отрицательных температурах и подвергать тепловлажностной обработке.

Большой вклад в изучение технологии сульфоалюминатного цемента внесли российские ученые И.В. Кравченко, Т.В. Кузнецова, Т.А. Атакузиев и др.

Основным минералом сульфоалюминатного цемента является сульфоалюминат кальция $C_4A_3\bar{S}$. Из-за дорогих сырьевых компонентов таких как боксит, технический глинозем выпуск сульфоалюминатного цемента очень лимитирован и использование его потенциала ограничено.

Целью данной работы явилось повышение эксплуатационных характеристик цементного камня из композиционного вяжущего путем его модификации функциональными добавками.

Исходные материалы

По результатам ранее проведенного исследования было выбрано композиционное вяжущие, состоящее из 95 % портландцемента в качестве основного вяжущего и 5 % сульфоалюминатного цемента. Высокое содержание сульфоалюминатного цемента не целесообразно, так как приводит к понижению прочности из-за высокого расширения при твердении композиционного вяжущего.

В качестве функциональных добавок выбраны: гиперпластификатор Melflux 1641f, редуцируемый полимерный порошок VINNAPAS 5043 N и эфир целлюлозы Samsung PMC-40HS (табл. 1).

Гиперпластификатор (ГП) – водоредуцирующая добавка для снижения водопотребности и повышения

пластичности растворной смеси. Редиспергируемый полимерный порошок (РПП) для повышения адгезии раствора и его эластичности. Эфир целлюлозы (ЭЦ) выполняет роль вододерживающего компонента [2].

С помощью матрицы планирования эксперимента были рассчитаны 7 составов смесей с разной концентрацией добавок, не превышающих их максимально допустимых значений (табл.1).

Таблица 1. Составы смесей с функциональными добавками

Состав	Количество компонентов, %				
	ПЦ	САЦ	ГП	ЭЦ	РПП
1	95	5	0	0	4
2	95	5	1	0	0
3	95	5	0	0,5	0
4	95	5	0,5	0	2
5	95	5	0,5	0,25	0
6	95	5	0	0,25	2
7	95	5	0,33	0,165	1,32

Экспериментальная часть

Композиционное вяжущее состава «95% портландцемента + 5% сульфоалюминатного цемента», обладает следующими свойствами: нормальная густота – 30%; начало схватывания – 42 мин., конец – 84 мин.

Функциональные добавки оказывают заметное влияние на нормальную густоту, начало и конец схватывания, а также на прочностные характеристики. Так добавка гиперпластификатора (образцы № 1 и 4) снижает водопотребность и сокращает сроки схватывания, а добавка эфира целлюлозы (образцы № 3 и 6), наоборот, их увеличивают.

Таблица 2. Нормальная густота и сроки схватывания композиционного вяжущего

Состав	1	2	3	4	5	6	7
НГ, %	31	25	33	24	28	32	25
Начало схватывания, мин	71	53	91	42	55	44	82
Конец схватывания, мин	100	137	162	145	156	144	142

При анализе продуктов гидратации композиционного вяжущего было установлено, что основными гидратными фазами на ранних сроках являются эттрингит (9,78; 5,59; 4,69 Å) и портландит (4,91; 3,10; 2,63 Å). Сравнивая рентгенограммы гидратированных в возрасте 7 суток портландцемента и композиционного вяжущего (рис. 1), следует отметить, что в композиционном вяжущем существенно снизилось количество портландита, так как образующийся при гидратации сульфоалюмината кальция $Al(OH)_3$ вступает во взаимодействие с $Ca(OH)_2$ и связывает его в гидроалюминат кальция C_4AH_{13} . То есть сульфоалюминатный цемент выполняет роль активной минеральной добавки в смеси с портландцементом.

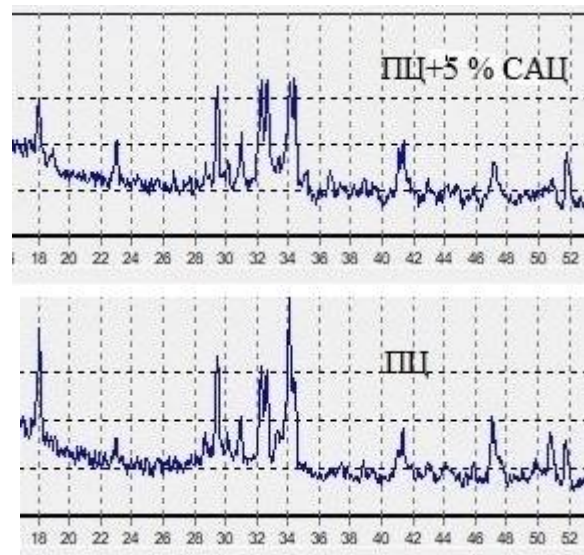


Рис. 1. Рентгенограмма ПЦ и вяжущего состава 95% ПЦ + 5% САЦ в возрасте 7 суток

Все образцы твердели в воздушно-влажных условиях. По мере твердения цементов их прочности к 28 суткам увеличивается примерно на 55 – 60 %. Составы № 1, 3 и 6 практически имели близкие прочности в возрасте 3-х и 7-ми суток. Это обусловлено замедляющим действием добавок РПП и ЭЦ не только на процессы схватывания, но и на ранние сроки твердения. К 28 суткам твердения максимальной прочности достиг состав № 4 с добавками 0,5 % ГП + 2 % РПП. В данном случае эффект от действия добавок дополняет друг друга. Добавка ГП, обладая водоредуцирующим эффектом, снижает В/Ц отношение и уплотняет структуру цементного камня, а добавка РПП, полимеризуется в процессе твердения цементного камня и также упрочняет его (рис. 2).

Оптимальным по всем показателям: срокам схватывания, прочности при изгибе и сжатии, водопоглощению оказался образец № 4, в состав которого входят добавки ГП и РПП, снижающие В/Ц отношение и как следствие, способствующие формированию плотной структуры цементного камня. При этом снизилось и водопоглощение. Кроме того, добавка полимеров влияет на морфологию кристаллов эттрингита, способствуя формированию более плотных кристаллических сростков.

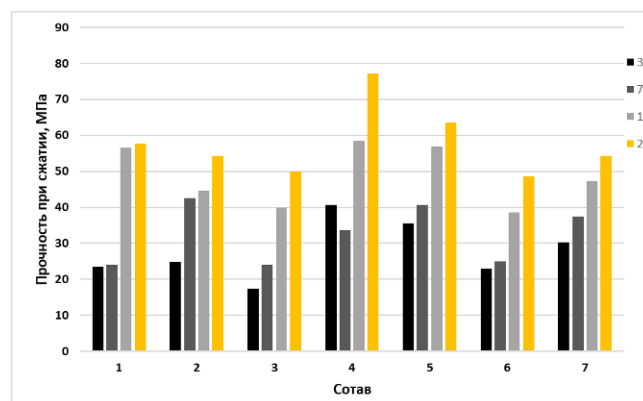


Рис.2. Влияние добавок на прочность композиционного вяжущего

В сравнении с образцом № 3 и № 4 образец из состава № 5 показал стабильный набор прочности на изгиб и сжатие. Так же у него достаточно низкое водопоглощение, обусловленное уплотнением структуры за счет наличия добавки ГП. Эффект от действия ГП перекрывает некоторое увеличение водопотребности за счет добавки ЭЦ, так как эта добавка аккумулирует и постепенно отдает воду для процесса гидратации.

В образце № 6 с добавками эфира целлюлозы и РПП наблюдается высокое водопоглощение и как следствие низкие показатели прочности и плотности цементного камня. Добавка РПП в отличие от ГП не обладает столь значительным водоредуцирующим эффектом, как ГП.

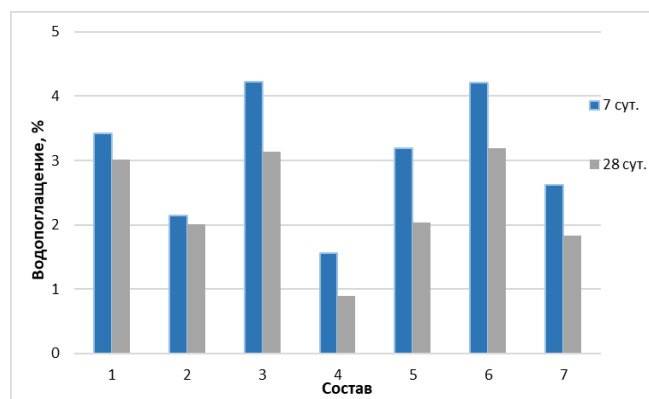


Рис. 3. Водопоглощение композиционного вяжущего с функциональными добавками

Состав № 7 показал высокие показатели прочности и пониженное водопоглощение в поздние сроки твердения, но его состав является самым дорогим, так как в нем используются сразу все три функциональные добавки.

Для дальнейшего повышения эксплуатационных свойств изученных сухих строительных смесей необходима их комбинация с наполнителем и заполнителем, в качестве которых могут выступать каолин, кварцевый песок, микрокремнезем [3].

Заключение

Показано, что добавка сульфоалюминатного цемента способствовала увеличению прочности и уплотнению структуры цементного камня. Подобрана композиция функциональных добавок к вяжущему, которое может найти применение для гидроизоляционных сухих строительных смесей. Ее состав: 0,48% гиперпластификатора, 2,08% редиспергируемого полимерного порошка, 0,04% эфира целлюлозы.

Список литературы

1. Aranda M. A. G., De la Torre A. G. Eco-efficient concrete: 18. Sulfoaluminate cement. – Elsevier Inc. Chapters, 2013. – 488 с.
2. Корчунов И. В. и др. Влияние эффективных водоредуцирующих добавок на свойства цемента //Сухие строительные смеси. – 2017. – №. 2. – С. 31-35.
3. Урецкая Д.П., Носиков Ю.В. Сухие строительные смеси: материалы и технологии. – Минск, 2001. – 208 с.

УДК 666.266.6:66.047.72:620.22

Наумов А.С., Лотарев С.В., Липатьев А.С., Савинков В.И., Сигаев В.Н.

ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ АМОРФИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ПРОЗРАЧНЫХ СИТАЛЛАХ

Наумов Андрей Сергеевич – аспирант 3 года обучения кафедры химической технологии стекла и ситаллов; email: andreynaum13@mail.ru;

Лотарев Сергей Викторович - к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Липатьев Алексей Сергеевич – к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Савинков Виталий Иванович - к.т.н., главный специалист Международного центра лазерных технологий;

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

В работе исследован эффект фемтосекундной лазерной аморфизации кристаллической фазы в прозрачных ситаллах $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{ZnO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ систем. Установлено, что изменение показателя преломления в ходе лазерной обработки литиевоалюмосиликатного ситалла имеет отрицательную величину 0,005 и достигает максимума при энергии импульсов 200 нДж за счет аморфизации нанокристаллов. Прямые подтверждения лазерной аморфизации кристаллической фазы были получены при помощи просвечивающей электронной микроскопии в $\text{ZnO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ситалле. Однако, воздействие лазерных импульсов на ситалл этой системы напротив приводит к увеличению показателя преломления вплоть до 0,0013.

Ключевые слова: стекло, ситаллы, кристаллизация, фемтосекундный лазер, лазерная аморфизация.

FEMTOSECOND LASER AMORPHIZATION OF THE CRYSTALLINE PHASE IN TRANSPARENT GLASS-CERAMICS

Naumov A.S., Lotarev S.V., Lipatiev A.S., Savinkov V.N., Sigaev V.N.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

The effect of femtosecond laser amorphization of the crystalline phase in transparent glass-ceramics of $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{ZnO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems has been studied. It was found that the change of refractive index during laser treatment of lithium-aluminosilicate glass-ceramic has a negative value of 0.005 and reaches a maximum at a pulse energy of 200 nJ due to remelting of nanocrystals. Direct confirmation of the laser amorphization of the crystalline phase were obtained using transmission electron microscopy in $\text{ZnO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics. However, the effect of laser pulses on glass-ceramics in this system, on the contrary, leads to an increase of refractive index by up to 0.0013.

Keywords: glass, glass-ceramics, crystallization, femtosecond laser, laser amorphization.

На сегодняшний день прозрачные ситаллы нашли применение в самых разных сферах жизни, от кухонных плит и экранов мобильных устройств до объектов воздушного пространства, работающих в экстремальных условиях [1]. Решение технологических задач синтеза стеклокристаллических материалов с тонкой нанокристаллической структурой позволило создать относительно дешевую и хорошо отработанную технологию оптических ситаллов. Вместе с тем появление фемтосекундных (ФС) лазеров открыло широкие возможности для пространственно-селективной структурной и фазовой модификации прозрачных материалов. Недавно нами было показано, что пространственно-селективный нагрев сфокусированным ФС лазерным пучком может быть успешно применен для частичной или полной аморфизации кристаллических микроструктур, выращенных лазером в стекле [2]. При этом аморфизация кристаллической фазы сопровождается локальным изменением показателя преломления (Δn), что является необходимым условием для записи волноводных структур. В зависимости от величины Δn технология записи волноводов делится на три типа [3]. Волноводы I типа реализуются на

локальном лазерно-индуцированном увеличении показателя преломления среды, и их сердцевина непосредственно записывается лазерным лучом. Более перспективны с точки зрения однородности сердцевины волноводы II и III типа, где модифицируется оболочка будущего световедущего канала, а среда сердцевины остается неизменной. Данный подход основан на эффекте локального уменьшения показателя преломления под действием. Применение этого подхода к прозрачным ситаллам могло бы стать новым инструментом создания элементной базы интегральной оптики и фотоники.

Целью настоящей работы является исследование возможности лазерной аморфизации кристаллической фазы в прозрачных ситаллах. В качестве объектов исследования выбраны образцы ситаллов $\text{ZnO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (ЦМАС) и $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (ЛАС) систем. Среди известных ситаллообразующих систем ЦМАС система представляет особый интерес для применения в фотонике в связи с тем, что в ней возможно получать ситаллы с повышенными механическими характеристиками. Выделяющие кристаллические фазы сапфирина или ганита в ЦМАС ситаллах повышают микротвердость материала до 950 HV [4].

Особенностью ЛАС ситаллов является выделение в их объеме таких кристаллических фаз, как β -сподумен, β -эвкрипит, β -кварцевые твердые растворы, имеющие отрицательную величину коэффициента термического расширения. Ситаллы, получаемые путем контролируемой кристаллизации многокомпонентного ЛАС стекла, имеют величину температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) $\alpha = -1,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне температур $-80 \div +200^\circ\text{C}$ [5]. Подобные материалы широко применяются в технике от создания зеркал телескопов и кольцевых лазерных гироскопов до герметизирующих материалов и бытовой техники.

Многокомпонентные составы исходных стекол и методика синтеза образцов ситаллов подробно описана ранее в работах [4-5]. Эксперименты по лазерной аморфизации кристаллической фазы в образцах проводили при помощи ФС лазерной установки Pharos SP (Light Conversion Ltd), генерирующей лазерные импульсы длительностью 180 фс на длине волны 1030 нм. Лазерный луч фокусировался в объем образцов на глубину 100 мкм при помощи объектива Olympus LCPLN IR 50x (N.A. = 0.65). Ранее было показано, что лазерная запись в режиме накопления тепла пучком с высокой частотой следования импульсов индуцирует Δn переменного знака и формирует сложный профиль показателя преломления в записанных лазером треках [6]. Поэтому в настоящей работе лазерная обработка образцов проводилась с частотой следования импульсов 10 кГц, обеспечивающей нетепловой характер лазерного воздействия.

Оптическая микроскопия записанных треков осуществлялась с помощью микроскопа Olympus BX51. Количественная фазовая микроскопия (КФМ) проводилась на длине волны 1045 нм с целью оценки изменения показателя преломления в отдельных записанных лазером участках. Для этого был применен оптический моторизованный микроскоп Olympus BX61, оснащенный монохромной 14-битной ПЗС-камерой Retiga 3000 и объективом Olympus UPlanFL 10X (N.A. = 0.3). Изучение структурных изменений в образцах ситаллов под действием лазерных импульсов проводилось при помощи спектрометра NTEGRA Spectra (NT-MDT Co.). Непосредственное наблюдение и исследование областей воздействия лазерного излучения на ситаллы осуществлялось при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения Titan 80-300 (FEI, США).

Отполированные плоскопараллельные пластины образцов ситаллов устанавливали на 3-осевом моторизованном высокоточном столике на пневмоприводе (ABL1000, Aerotech). Серия параллельных треков записывалась путем перемещения образцов перпендикулярно направлению распространения сфокусированного лазерного пучка со скоростью 500 мкм/с и энергии лазерных импульсов 100-500 нДж. Синхронизация движения образца и лазерного излучения

реализовывалась при помощи программного обеспечения SCA Professor.

По полученным оптическим снимкам поперечного сечения треков, записанных лазером видно, что путем изменения энергии импульса глубиной и шириной треков можно управлять в диапазоне 1,5-2,7 мкм и 9,8-21,5 мкм соответственно (рис. 1а).

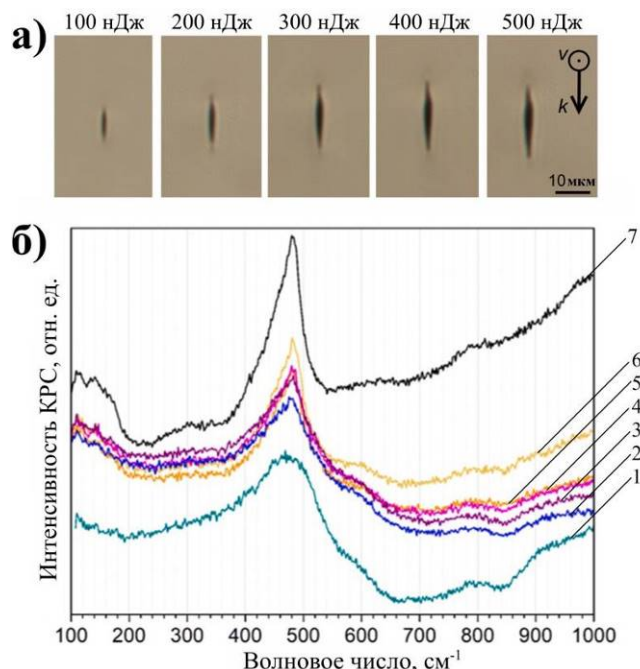


Рис. 1. Оптические микрофотографии поперечного сечения треков, записанных лазером в ЛАС ситалле при различной энергии импульса (а), и спектры КР незакристаллизованного ЛАС стекла (1), ситалла (7) и треков (2-6), записанных лазером при энергии импульсов 100-500 нДж (б).

Измерения КФМ показывают, что изменение показателя преломления Δn в ЛАС ситалле, вызванное лазерным воздействием, является отрицательным, а абсолютная величина этого изменения быстро растет с энергией импульсов и достигает почти постоянного значения 0,005 при энергии импульса более 200 нДж. Учитывая тот факт, что при увеличении энергии растут напряжения в области воздействия лазерного пучка, целесообразно проводить запись треков при энергии до 300 нДж. Измерения КФМ, проведенные in-situ, показали, что благодаря основной кристаллической фазе β -эвкрипитита изменение показателя преломления практически стабильно до $\sim 600^\circ\text{C}$, что значительно превышает типичную верхнюю границу диапазона температур применения ЛАС ситаллов с низким ТКЛР.

Исследование структуры записанных лазером треков методом спектроскопии КР (рис. 1,б) показало, что спектры КР треков (обозначены номерами 2-6) находятся в промежуточном положении между спектрами для ЛАС ситалла (под номером 7) и исходного незакристаллизованного стекла (под номером 1). Низкочастотные пики и пик при $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$, соответствующие титансодержащим

фазам и твердому раствору β -эвкриптита [6], становятся слабее при увеличении энергии лазерного излучения. Чем выше энергия импульсов, тем сильнее приближается спектр КР трека к спектру КР ЛАС стекла. Таким образом основной причиной

локального уменьшения показателя преломления под действием ФС лазерных импульсов можно рассматривать частичную аморфизацию кристаллической фазы твердого раствора β -эвкриптита в объеме ЛАС ситалла.

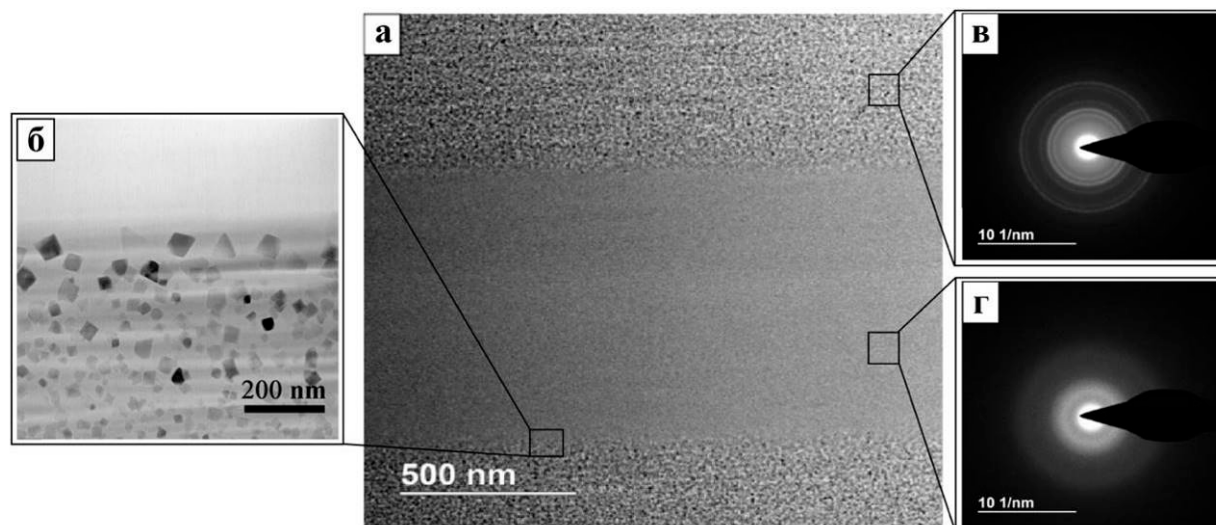


Рис. 2. Изображения ПЭМ аморфного трека (а), его границы (б) и дифракционные картины, полученные для области ЦМАС ситалла (в) и сердцевины трека (г).

Подобные результаты были получены для ЦМАС ситаллов. Прямым подтверждением лазерной аморфизации кристаллической фазы в ЦМАС ситалле являются изображения области лазерного воздействия, полученные при помощи ПЭМ (рис 2, а-б). Дифракционная картина, полученная для немодифицированной области (рис. 1, в), фиксирует отражения, обусловленные присутствием нанокристаллов ганита. С другой стороны, дифракционная картина, полученная для сердцевины трека, подтверждает его полную аморфность (рис. 1, г).

Существенное отличие от локальной лазерной аморфизации ЛАС ситалла состоит в том, что воздействие ФС импульсов на ЦМАС ситалл приводит к увеличению показателя преломления, который, в зависимости от энергии излучения, достигает значения $\Delta n = 0,0013$. Таким образом, не только лазерная аморфизация способствует локальному изменению показателя преломления в ЦМАС ситалле, но и другие механизмы, такие как индуцированное лазером образование напряжений и/или диффузия химических элементов, приводящая к локальному изменению состава ситалла.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 19-19-00613-П).

Список литературы

1. E. D. Zanotto. Bright future for glass-ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bulletin*. 2010. Vol. 89 (8). P. 19-27.
2. 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. Vol. 516. P.1-8.
3. Sima F., Sugioka K., Vazquez R.M. et al. Three-dimensional femtosecond laser processing for lab-on-a-chip applications. *Nanophotonics*. 2018. Vol. 7(3). P. 613-634.
4. Шахгильдян Г.Ю., Савинков В.И., Шахгильдян А.Ю. и др. Влияние условий ситаллизации на твердость ситаллов в системе ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Стекло и керамика*. 2020. №11. С. 24-27.
5. Сигаев В.Н., Савинков В.И., Шахгильдян Г.Ю. и др. О возможности прецизионного управления температурным коэффициентом линейного расширения прозрачных литиево-алюмосиликатных ситаллов вблизи нулевых значений. *Стекло и керамика*. 2019. № 12. С. 11-16.
6. Сигаев В.Н., Липатьев А.С., Федотов С.С. и др. Фемтосекундное лазерное модифицирование прозрачного литиево-алюмосиликатного ситалла и исходного стекла, содержащего сурьму. *Стекло и керамика*. 2019. № 10. С. 9-13.
7. Zhang M., Xu H., Salje E. K. H. et al. Vibrational spectroscopy of beta-eucryptite (LiAlSiO₄): optical phonons and phase transition(s). *Phys. Chem. Miner.* 2003. Vol. 30. P. 457-462.

УДК 666.3/7

Павлова А.М., Курбатова Т.В., Шубабко О.Э., Вартанян М.А.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ТИТАНА

Павлова Александра Максимовна, студент 3 курса бакалавриата кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Курбатова Татьяна Владимировна, студент 3 курса бакалавриата кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Шубабко Ольга Эдуардовна, аспирант 1 года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Вартанян Мария Александровна, к.т.н., доцент, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров e-mail: mariavartanyan@mail.ru.

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

В данной статье затрагивается актуальность использования диборида титана. Рассмотрено его применение в качестве ультравысокотемпературной матрицы с использованием различных добавок. Рассмотрены методы получения высокодисперсного диборида титана.

Ключевые слова: ультравысокотемпературные композиционные материалы, диборид титана, нанопорошки.

ON OBTAINING STRUCTURAL CERAMICS BASED ON TITANIUM DIBORIDE

Kurbatova T.V., Pavlova A.M., Shubabko O.E., Vartanyan M.A.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

This article touches upon the relevance of the use of titanium diboride. Its application as an ultrahigh-temperature matrix with the use of various additives is considered. Methods for obtaining finely dispersed titanium diboride are considered.

Keywords: ultrahigh-temperature composite materials, titanium diboride, nanopowders.

Введение

В современном мире все большую актуальность набирают исследования в области создания ультравысокотемпературных композитов (УВТК). Такие высокоэнтальпийные материалы обладают высокой прочностью, твердостью, теплопроводностью и абляционной стойкостью. В качестве абляционных материалов перспективно использование композиций бескислородных соединений, наибольшее распространение получили следующие химические составы: $\text{HfB}_2\text{-SiC}$, HfC-C , HfC-TaC-C , $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$, $\text{ZrB}_2\text{-SiC-C}$, $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$, $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$, $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ (волокно), Cf/ZrC-SiC , $\text{Cf/ZrB}_2\text{-SiC}$, $\text{Cf/ZrC-ZrB}_2\text{-SiC}$ [4]. Но получение таких композиционных материалов затруднено процессом спекания так как данные компоненты имеют прочные ковалентные связи, и следственно высокие температуры плавления [1].

Материалы, в состав которых входят дибориды, имеют высокую термическую стойкость. Такие керамические материалы обладают относительно высокой теплопроводностью, что позволяет им выдерживать термоудар, также они способны выдерживать экстремальные температуры, химическую атаку, эрозивную среду и тепловые потоки. Но также для боридов характерна хрупкость, что связано с направленным характером и высокой жесткостью межатомных связей, это затрудняет релаксацию напряжений в решетках боридов [2, 3].

С увеличением порядкового номера элемента, возрастает теплота образования борида. При переходе от диборидов от IV группы к VI

происходит уменьшение хрупкости и микротвердости за счет ослабления связи Me-B и усиление связи Me-Me [2, 4].

Диборид титана имеет жесткую гексагональную плотноупакованную кристаллическую решетку за счет высокой прочности химической связи (ковалентная неполярная). Структура TiB_2 состоит из треугольных призм. По вершинам призмы располагаются атомы титана, внутри призмы – атом бора (рис. 1).

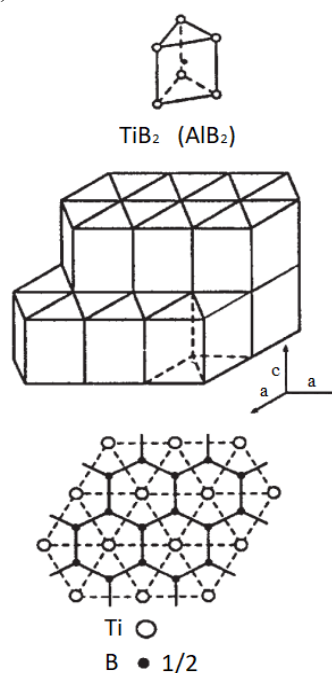


Рис. 1 – Кристаллическая структура TiB_2

Диборид титана, входящий в состав УВТК, обладает рядом специфических свойств, включая высокую твердость (около 32 ГПа), модуль упругости (529 ГПа) и тепловую и электрическую проводимости (около 60-120 Вт/м·К и 105 С/см, соответственно) [5].

Спекающие добавки в технологии диборида титана

Спекание образцов на основе TiB_2 требует высоких энергетических затрат для преодоления как ионных, так и ковалентных связей. Как спекающую добавку в таких случаях используют SiC , Si_3N_4 , металлический ванадий (V) и более сложные, специально синтезированные добавки. Введение карбида кремния позволяет повысить вязкость разрушения и прочность при изгибе. Также для улучшения конечных свойств продукта и стойкости к окислению в систему $TiB_2 - SiC$ вводят углерод или графен в качестве легирующей добавки, введение которой повышает плотность материала и позволяет добиться более однородной микроструктуры, но при этом приводит к снижению теплопроводности в зависимости от температуры [5-7].

Для повышения уплотнения и твердости вводят Si_3N_4 в систему $TiB_2 - SiC$, доказано, что это способствует более высокому уплотнению с оптимальной твердостью и [вязкостью разрушения](#) 99,4%, 24,9 ГПа и 4,63 МПа·м^{1/2} соответственно при введении 2,5% Si_3N_4 в композит [6].

В Центре исследований материалов и энергии (Карадж, Иран), путем механического активированного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получена фаза Ti_3AlC_2 , которую в качестве добавки вводили в диборид титана. В процессе искрового плазменного спекания добавка разлагается и способствует образованию избыточного TiC , снижению количества TiO и появлению комплексной фазы оксиборида алюминия. При этом в материале наблюдается повышение твердости (28 ГПа) за счет уплотнения и более однородного распределения фаз в микроструктуре при образовании жидкой фазы, по сравнению с образцами, полученным методом горячего прессования [7, 8].

Получение микро- и нанопорошков диборида титана

Введение добавок в бескислородную керамику может обеспечить увеличение плотности материала, улучшить показатели интегральных структурных характеристик и снизить температуру спекания материала, а вместе с тем и температуру обжига, то есть уменьшить энергетические затраты. Но так как добавка представляет собой еще одну фазу в УВТК матрице, то это может негативно сказаться на абляционной устойчивости материала ввиду того, что может происходить снижение температуры

плавления и как следствие температуры эксплуатации материала.

В то же время, в качестве спекающей добавки можно использовать более дисперсную фракцию того же вещества, что является основным в УВТК матрице. В целом, увеличение дисперсности бескислородных соединений позволяет повысить активность шихты, снизив температуру ее спекания без явных потерь температуры эксплуатации. Здесь необходимо отметить, что на территории Российской Федерации ряд тугоплавких бескислородных соединений или не производится, или выпускается только в виде грубодисперсных порошков, поэтому создание научных основ технологии тугоплавких бескислородных соединений как компонентов ультравысокотемпературных материалов и покрытий имеет высокую актуальность.

Существует несколько способов получения ультрадисперсных порошков тугоплавких бескислородных соединений: карботермический, магнетермический, газофазный, карбидоборный, плазмохимический, СВС-способ. При этом очень важно получить не только наноразмерный порошок, но и достигнуть высокой чистоты, особенно по содержанию кислорода.

На данный момент преобладающими способами получения высокодисперсных порошков TiB_2 являются карботермический, магнетермический и газофазный. Карботермический и магнетермический подразумевают восстановление оксидов бора и титана углеродом с последующей очисткой от примесей, позволяют получать микро- и нанопорошки диборида титана, в зависимости от реализации технологического варианта. Плазмохимический метод включает измельчение огнеупорного материала исходных компонентов (B_2O_3 , TiO_2 и C) с прохождением материала через стабильную плазму дугового разряда до формирования сферических частиц по реакции [9]:



Полученные частицы диборида титана имели в основном сфероидальную форму, со средним диаметром от 5,0 до 0,5 мкм, производительность данного способа – порядка одного грамма порошка за десять минут. Получить данным процессом чистый, без примесей, диборид титана невозможно, поскольку по данным рентгенофазового анализа в продуктах реакции после закалки наряду с ним содержится и титан [9].

У СВС-метода есть ряд преимуществ, включая короткую продолжительность синтеза, низкое воздействие на окружающую среду, простоту осуществления, получение чистых микроструктур и, наконец, относительно низкие цены и потребление энергии. Однако, из-за высокого температурного градиента у поверхности высокой скорости сгорания и скорости реакции, получается неравномерный и неравновесный фазовый состав соединений.

Заключение

Диборид титана широко применяют для получения УВТК материалов. Он обладает высокой температурой плавления, окислительной стойкостью, прочностью и твердостью. При этом основными задачами производства порошков тугоплавких материалов можно считать достижение высокой дисперсности и чистоты получаемого продукта ввиду того, что они значительно влияют на свойства и качество получаемых изделий. Помимо этого, возникает необходимость снижать стоимость таких порошков, тем самым уменьшая цену конечных изделий.

Список литературы

1. Житнюк С.В. Бескислородные керамические материалы для аэрокосмической техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. №8 (68). С. 81-88
2. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. М.: Металлургия, 1991.
3. Войтович Р.Ф., Пугач Э.Ф. Окисление тугоплавких соединений. М., 1978.
4. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975.
5. Vajdi M., Moghanlou F. S., Nekahi S., Ahmadi Z., Motallebzadeh A., Jafarzadeh H., Asl M. S. Role of Graphene Nano-platelets on Thermal Conductivity and Microstructure of TiB_2 -SiC Ceramics // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46, Is. 13. P. 21775-21783.
6. Oguntuyi S.D., Malatji N., Shongwe M.B., Johnson O.T., Khoathane C., Lerato Tshabalala. The Influence of Si_3N_4 on the Microstructure, Mechanical Properties and the Wear Performance of TiB_2 -SiC Synthesized Via Spark Plasma Sintering // *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*. 2022. Vol. 5, Is. 3. P. 326-338.
7. Nayebi B., Shahedi Asl M., Akhlaghi M. Spark Plasma Sintering of TiB_2 -Based Ceramics with Ti_3AlC_2 // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47, Is. 9. P. 11929-11934.
8. Zheng L., F. Li, Y. Zhou. Preparation, microstructure, and mechanical properties of TiB_2 using Ti_3AlC_2 as a sintering aid // *Journal of American Ceramic Society*. 2012. Vol. 95. P. 2028-2034.
9. Ефимова К.А., Галевский Г.В., Руднева В.В. Современное состояние производства диборида титана: оценка, определение доминирующих тенденций и перспектив // *Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки*. 2017. Т. 23, № 2. С. 144-158.

УДК 666.1.001.5 666.11.016.22 666.227.8

Панфилова Д.С., Зиятдинова М.З.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ НЕОДИМОМ ИТТРИЙ-АЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ С ДОБАВКАМИ ФТОРИДОВ

Панфилова Дарья Сергеевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры химической технологии стекла и ситалов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9; darya29panfilova@gmail.com.

Зиятдинова Мариям Зиннуровна – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории «Рентгеновские методы диагностики наноструктур» ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Россия, 119991 ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, дом 53.

Авторами были получены фторированные хантитоподобные стекла, активированные ионами неодима. В качестве матрицы использовали стекло системы $(Nd_xY_{1-x})_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$, в котором для введения фтора использовались фторид неодима. Синтезированы стекла 7 составов, в которых содержание B_2O_3 и Al_2O_3 составляло 60 и 30 мол.% соответственно, Y_2O_3 заменялся на оксиды и фториды Nd в количестве от 0,1, 1, и 5 мол.%. Полученные данные показывают, что в иттрий-алюмоборатной системе возможна частичная замена оксидов на фториды при сохранении технологических и некоторых спектральных характеристик стекла. Дальнейшее исследование могут помочь развить понимание механизмов стеклообразования, в частности, влияния замещения кислорода на фтор на структуру стекольных сеток.

Ключевые слова: алюмоборатное стекло, активатор, фторирование

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF NEODYMIUM ACTIVATED YTTRIUM-ALUMINOBORATE GLASSES WITH FLUORIDE ADDITIVESIvanov I.I.¹, Ziyatdinova M.Z.²¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

The authors obtained fluorinated hantite-like glasses activated with neodymium ions. The $(Nd_xY_{1-x})_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$ glass system was used as a matrix, in which neodymium fluoride was used for the introduction of fluorine. Glasses of 7 compositions were synthesized, in which the content of B_2O_3 and Al_2O_3 was 60 and 30 mol.%, respectively, Y_2O_3 was replaced by oxides and fluorides of Nd in the amount of 0.1, 1, and 5 mol.%. Obtained data show that partial replacement of oxides with fluorides is possible in the yttrium-aluminoborate system while maintaining the technological and some spectral characteristics of the glass. Further research may help to develop an understanding of the mechanisms of glass formation, in particular, the effect of oxygen substitution on fluorine on the structure of glass grids.

Key words: aluminoborate glass, activator, fluorination

Введение

При разработке нового оптического материала необходимо учитывать комплексно технологические и эксплуатационные свойства. Известны матрицы с низкой энергией фононов [1, 2], которые лучше подходят для активации редкоземельными ионами (РЗИ), так как снижен шанс безызлучательных переходов энергии с этих ионов на матрицу. Однако низкая химическая и механическая устойчивость и/или высокая стоимость, и/или технологическая сложность получения однородного стекла существенно ограничивают возможность их получения, особенно по сравнению с «классическими» стеклообразными матрицами.

Ранее было показано [3-5], что иттрий-алюмоборатные стекла обладают высокой химической и механической устойчивостью, могут быть синтезированы по традиционной стекольной технологии и, одновременно, являются перспективными для активирования РЗИ. На модельном стекле, активированном Sm^{3+} [3], показано, что стёкла системы $(Ln_xY_{1-x})_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$ характеризуются рекордно высоким для оксидных матриц значением минимального расстояния Ln-Ln и, соответственно, малоэффективным кросс-релаксационным и кооперативным процессами

тушения люминесценции редкоземельных активаторов. В [4] представлены стекла, соактивированные Ce^{3+} и Tb^{3+} , на которых было показано отсутствие связей Tb-O-Ce. Совместно с предыдущей работой это позволяло сделать вывод о перспективности выбранной матрицы для получения высоколегированных РЗИ материалов. Действительно, в [5] была продемонстрирована возможность синтеза стекол с высокими концентрациями Yb^{3+} . Однако, оказалось, что в стеклах велико внутри- и межцентровое тушение люминесценции ионов иттербия за счёт размена возбуждения на колебания стеклообразующих и гидроксильных групп ($\sim 1300\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1100\text{ см}^{-1}$, $\sim 3555\text{ см}^{-1}$, соответственно). Так же значительное содержание ОН-групп может приводить к механическим повреждениям активного элемента при попытке его накачки. Это и то, что электрон-фононное взаимодействие электронных уровней предполагаемого активатора (Nd^{3+}) с уровнями колебаний связей О-Н является одним из основных каналов тушения люминесценции РЗИ, поставило задачу снижения концентрации ОН-групп в стекле.

Одни из эффективных методов снижения уровня ОН-групп в стекле – это барботирование расплава стекла «сухим» кислородом и фторирование стекла. Ранее были произведены попытки снижения

концентрации гидроксильных групп бурлением расплава стекла «сухим» кислородом [6]. Было отмечено, что эта процедура приводит к довольно существенному, но недостаточному для высоких концентраций РЗИ, снижению уровня ОН-групп. В данной работе для достижения низких значений тушения люминесценции РЗИ рассмотрено фторирование иттрий-алюмоборатного стекла. Исследования фторированных и оксифторидных стекол представляет интерес не только с технологической, но и фундаментальной, и практической точки зрения. Замещение кислорода на фтор влияет на стеклообразование и структуру стекловых сеток, что помогает развить понимание механизмов стеклообразования.

Экспериментальная часть

В работе были рассмотрены стекла системы $x\text{Nd}_2\text{O}_3(\text{NdF}_3):10-x\text{Y}_2\text{O}_3:30\text{Al}_2\text{O}_3:60\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 0,1; 1; 5$, мол. %). Выбор неодима в качестве активатора обусловлен: для первых – высокой кристаллохимической нестабильностью [8] и общепризнанным использованием в качестве активатора лазеров. Так как оксифторидные стекла ведут себя подобно оксидным [9] и на начальных этапах исследования содержание фтора было довольно низко исследуемые стекла были синтезированы по стандартной для оксидных стекол методике. Расчетные составы представлены в таблице 1.

Таблица 1. Расчетные составы синтезированных стекол.

№п/п	Обозначение	Состав стекла, мол.%								
		Nd_2O_3	NdF_3	Yb_2O_3	YbF_3	Er_2O_3	ErF_3	Y_2O_3	Al_2O_3	B_2O_3
1	YAB	-	-	-	-	-	-	10	30	60
2	001Nd	0,1	-	-	-	-	-	9,9	30	60
3	001NdF	-	0,1	-	-	-	-	9,9	30	60
4	010Nd	1	-	-	-	-	-	9	30	60
5	010NdF	-	1	-	-	-	-	9	30	60
6	050Nd	5	-	-	-	-	-	5	30	60
7	050NdF	-	5	-	-	-	-	5	30	60

Базовый состав стекла обозначен кодом YAB и соответствует следующему содержанию компонентов, мол. %: $10\text{Y}_2\text{O}_3$; $30\text{Al}_2\text{O}_3$; $60\text{B}_2\text{O}_3$. Оксиды и фториды Nd в состав стекла вводились путем замещения оксида иттрия. Образцы стекла, допированные оксидами и фторидами РЗЭ, обозначены xxxNd и xxxNdF, где xxx – 001, 010, 050 (например, 001NdF – иттрий алюмоборатное стекло, допированной 0,1 мол. % NdF_3). В качестве исходных компонентов для варки стекол использовали: Yb_2O_3 (осч), Nd_2O_3 (осч), NdF_3 (осч), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (чда), H_3BO_3 (хч). Компоненты шихты взвешивали на аналитических весах с точностью 0,001 г и перемешивали в специально подготовленной ёмкости. Каждую порцию шихты рассчитывали на 20 г стекла. Стекла варили в корундовых тиглях объёмом $\sim 45\text{ см}^3$ в окислительных условиях (на воздухе) при температуре 1480°C в течение 60 минут. После этого расплав выливали из тигля на металлическую плиту и прессовали другой плитой до толщины 1,5-2 мм, а затем отжигали при температуре вблизи T_g .

Все стекла удалось получить по единой технологии синтеза, внешне отливки не имеют существенных отличий (рис. 1). Для всех стекол характерна некоторая «свилеватость» из-за малых объемов расплава, однако никаких следов кристаллизации или фазового разделения, свойственных для стекол с добавками фторидов, не выявлено. Растрескивание стекла с 5 мол. % NdF_3 произошло из-за слишком долгой закалки между двух стальных пластин.

Из пластин стекло отбирали наиболее оптически однородные фрагменты и изготавливали плоскопараллельные образцы размером около 10×10 мм и толщиной 0,5-1 мм, поверхности которых шлифовали и полировали.

Регистрацию спектров светоослабления осуществляли при комнатной температуре на двухканальном спектрофотометре спектрофотометр UV-3600 Plus (Shimadzu), Cary-50, Cary-500 и ИК-Фурье спектрометр FTIR NEXUS (ThermoNicolet, USA).

Плотность стекол определяли методом гидростатического взвешивания. Показатель преломления (nD) измеряли для D линии натрия ($\lambda = 589,3\text{ нм}$) на рефрактометре Аббе NAR-3T.

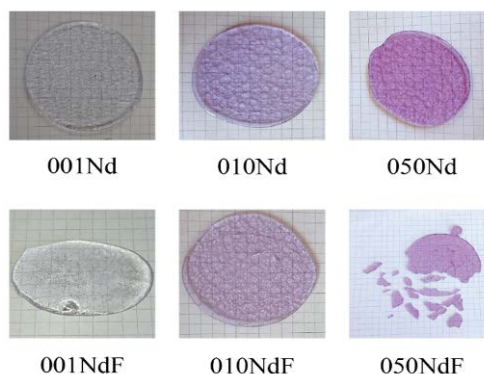


Рис. 1 Фотографии отливок стекол, активированных РЗИ.

На данном этапе статистически значимой разницы в массе получаемых стекол, которую однозначно можно было бы связать с введением фторидов, обнаружено не было. Возможно, это связано с образованием донорно-акцепторной связи между фтором и ионами V^{3+} и Al^{3+} [9], что значительно снизило летучесть фтора.

Зависимости изменения плотности и показателя преломления от концентрации Nd (рис. 2) в общем виде совпадают – возрастание плотности стекла приводит к повышению показателя преломления. Наличие «изломов» на малых концентрациях наиболее вероятно

объясняются неоднородностью лабораторных варок стекол и ограничениями толщины образца, которые накладывает примененный метод выработки.

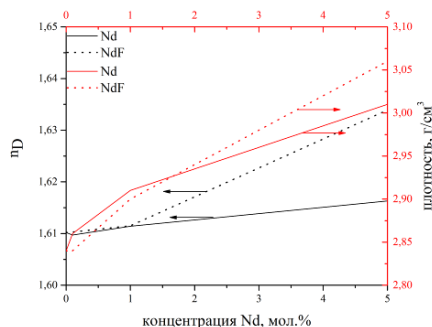


Рис.2 Зависимость изменения плотности и показателя преломления, nD , от концентрации Nd.

На спектрах светоослабления стекол видно, что каких-либо изменений в положении и относительной интенсивности полос при замене оксидов РЗИ на фториды не происходит (рис. 3). Заметно небольшой рост интенсивности полос поглощения, обусловленных электронными переходами, характерными для ионов Nd^{3+} .

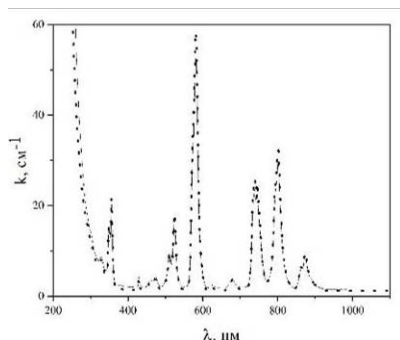


Рис.3 Спектры светоослабления стекол 050Nd и 050NdF (слева), 050Yb и 050YbF (в центре), 050Er и 050ErF (справа), синтезированных из оксидов (сплошная кривая) и фторидов (точки) РЗЭ.

На участке от 2000 до 3250 нм можно оценить влияние фторидов на содержание ОН-групп (частота основного валентного колебания ~ 2800 нм) в стекле (рис. 4).

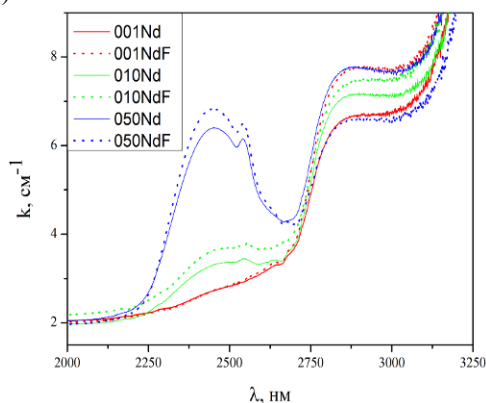


Рис.4 Спектры светоослабления стекол 2-7, синтезированных из оксидов (сплошная кривая) и фторидов (точки) РЗЭ.

Видно, что значительное снижение содержания ОН-групп ($\sim 1,5$ см) имеется только у стекла с наибольшей концентрацией – 5 мол. %. При меньших концентрациях наблюдается наоборот некоторое усиление полосы поглощения, связанной с

гидроксильными группами. Это усиление может быть связано как с локальными неоднородностями (свилями), так и с повышением поглощения, которое было отмечено для всех полос поглощения Nd.

Заключение

Полученные данные показывают, что в иттрий-алюмооборатной системе возможна частичная замена оксидов на фториды при сохранении технологических и некоторых спектральных характеристик стекла. Для определения научного и технического потенциала в дальнейшем будет привлечен комплекс методов исследования: спектроскопия ИК, КР, измерение химической стойкости, склонности к кристаллизации. Это позволит выяснить происходит ли изменение соотношения боратных групп, образование В-Ф и Аl-Ф связей и связать их со спектрально-кинетическими измерениями. Дальнейшее увеличение процента замены оксидов на фториды вплоть до 40 мол. % фторидов с последующей характеристикой этих стекол несомненно позволит развить понимание механизмов стеклообразования, в частности, влияния замещения кислорода на фтор на структуру стекловых сеток. Кроме того, изложенные результаты говорят об определенном потенциале создания нового оптического материала на основе иттрий-алюмооборатных стекол.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 20-53-04006 Бел_мол_a).

Список литературы

1. Ebdorff-Heidepriem H., Ehrt D. Optical spectroscopy of rare earth ions in glasses //Glass Science and Technology-Glastechnische Berichte. – 1998. – Т. 71. – №. 10. – С. 289-299.
2. Yamane M., Asahara Y. Glasses for photonics. – Cambridge University Press, 2000.
3. Malashkevich G. E. et al. Oxide glass with minimum distance 0.67 nm between rare-earth activators //Glass and Ceramics. 2013. Т. 70. – №. 3-4. – С. 141-142.
4. Ziyatdinova M. Z. et al. Spectroscopic properties of yttrium-aluminum-borate glasses activated by terbium and cerium ions //Glass and Ceramics. – 2016. – Т. 72. – №. 9-10. – С. 366-369.
5. Malashkevich G. E. et al. Spectral-luminescent and laser properties of the $(Y_{1-x}, Y_{bx})_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$ glasses //Optical Materials. – 2018. – Т. 76. – С. 253-259.
6. Зиятдинова М. З. Синтез и спектральные свойства иттрий-алюмооборатных стекол, активированных ионами церия, тербия и сурьмы: дисс. ... кан. хим. наук: 05.17.11. - М., 2018. - 115 с.
7. Полищук С. А. и др. Оксифторидные стекла (обзор) //Физика и химия стекла. 2011.Т. 37. №. 1. – С. 3-27.
8. Бандуркин, Г.А. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов / Г.А. Бандуркин, Б.Ф. Джурицкий, И.В. Тананаев; отв. ред. В.И. Пахомов. – М.: Наука, 1984. – 232 с.
9. Князян Н. Б. Неорганические оксифторидные боратные стекла // Chemical Journal of Armenia. Химический журнал Армении. – 2017. – Т. 70. – №. 4. – С. 499-521.

УДК 546.054 542.06; 661.831

Плотникова Д.А., Макаров А.В.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЛЕГКОПЛАВКОГО СВИНЕЦБОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА ДЛЯ ГОРЯЧЕГО ДЕКОРИРОВАНИЯ СТЕКЛОИЗДЕЛИЙ

Плотникова Дарья Александровна – бакалавр 3-го года обучения кафедры общей технологии силикатов; plotnikova.d.a@muctr.ru

Макаров Алексей Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры общей технологии силикатов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрено влияние на поверхностную кристаллизацию легкоплавких свинецборосиликатных стёкол введение в их состав смеси оксидов титана и циркония. Приведены результаты микроскопических исследований закристаллизованных стёкол.**Ключевые слова: легкоплавкие стёкла, поверхностная кристаллизация*

CRYSTALLIZATION OF FUSIBLE LEAD BOROSILICATE FOR HOT DECORATION OF GLASS PRODUCTS

Plotnikova D.A.¹, Makarov A.V.¹.¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation*The article considers the influence of the introduction of a mixture of titanium and zirconium oxides into their composition on the surface crystallization of low-melting lead borosilicate glasses. The results of microscopic studies of crystallized glasses are presented.**Key words: low-melting lead glasses, surface crystallization.***Введение**

В настоящее время, основная масса глазурных покрытия с эффектом поверхностной кристаллизации, подразумевают в своём составе синтез виллемита, на этапе растекания и охлаждения, с получением сферолитов, размером в несколько десятков миллиметров. Однако существуют и другие кристаллические силикаты, способные давать интересные декоративные эффекты [1-3]. Одним из них является силикат двухвалентного марганца, кристаллизующийся в виде длинных игольчатых кристаллов. Выбор системы свинец боросиликатного стекла обусловлен возможностью применения подобного рода стекольных составов в качестве низкообжиговых глазурей для декорирования плоских стеклоизделий, работающих на просвет.

Экспериментальная часть

Приготовление опытных образцов включало: подготовку стекольной шихты, варку свинец боросиликатного стекла (Таблица 1.) в корундовом тигле при температуре 1400 °С, получение стеклогранулята, путём выливания стекломассы в воду с перемешиванием, помол стеклогранулята в фарфоровой шаровой мельнице, отсев полученного порошка через сито 0,08 мм, смешение стеклогранулята с нуклеаторами: TiO₂/ZrO₂, взятых в массовых соотношениях 1,2/1 – 1,5/1 и внесённых в интервале 4 – 8 мас% от массы стеклогранулята. Кристаллизация, как процесс, направленный на максимальное снижение внутренней энергии стекла, начинается с поверхности раздела фаз. Введение оксида титана способствует ликвации стекольного расплава, т.е. ещё больше увеличивает внутреннюю энергию системы, стимулируя зародышеобразование. Диоксид циркония, как самый

тугоплавкий компонент системы, при охлаждении стекломассы, будет кристаллизоваться первым, образуя большое количество центров для дальнейшей кристаллизации стекломассы [4].

Таблица 1. Состав исследуемого свинец боросиликатного стекла. мас%

SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	ZnO	MnO
22,6	36,0	25,5	2,5	3,5	3,3	1,7	6,1

Полученные смеси подвергались повторному нагреву до 1200 °С с выдержкой 1 час в корундовых лодочках, для растворения оксидов-нуклеаторов в стекломассе, с последующим охлаждением до 1000 °С за 40 минут. Дальнейшее охлаждение до комнатной температуры проходило в режиме остывающей печи. Подобный выбор режима термообработки связан с необходимостью растворения в стекле оксидов титана и циркония и созданием условий для роста крупных кристаллов [4]. Исследование закристаллизованных образцов проводилось на микроскопе МБС-10 (с поверхности и в торец, после излома), в ходе которого были определены габаритные размеры кристаллов (длина-ширина), их относительное удлинение и оценена плотность распределения кристаллов по поверхности. Для уточнения фазового состава кристаллических новообразований, один образец, с самыми крупными кристаллами был исследован методом рентгеновской дифракции на аппарате ДРОН-3М с медным излучателем.

По приведённой схеме было исследовано два варианта стёкол, различающихся способом введения в шихту натрия: в виде карбоната и в виде тетрабората (Таблица 2).

Таблица 2. Вещественный состав стекольных шихт, мас %

Сырьевой материал	SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃	ZnO	MnCl ₂ ·4H ₂ O
Шихта 1 содержание, мас%	18,6	29,7	21,0	5,1	3,0	7,0	1,4	14,0
Шихта 2 содержание, мас%	17,5	27,9	13,7	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O 16,7	2,8	6,6	1,3	13,2

В ходе работы установлено, что увеличение размера кристаллов зависит от двух основных факторов: количество нуклеаторов и от соотношения TiO₂/ZrO₂. С ростом содержания в стекле оксидов титана и циркония наблюдается существенное увеличение длины кристаллов с 0,32 мм (при содержании смеси нуклеаторов 4 мас%) до 1,07 мм (при 8 мас%), при незначительном увеличении

ширины кристалла, от 0,03 мм до 0,05 мм. Увеличение весового соотношения TiO₂/ZrO₂ также приводит к удлинению, но в меньшей степени, от 0,32 мм (TiO₂/ZrO₂ – 1,2) до 0,59 мм (TiO₂/ZrO₂ – 1,5). При этом, наиболее крупные кристаллы наблюдаются в районе соотношений TiO₂/ZrO₂ 1,3 – 1,4, при содержании TiO₂+ZrO₂ в стекле 8 мас% (рис. 1).

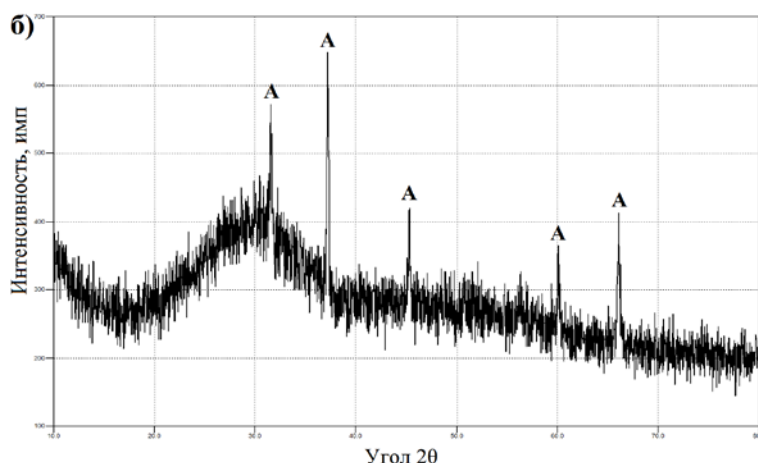
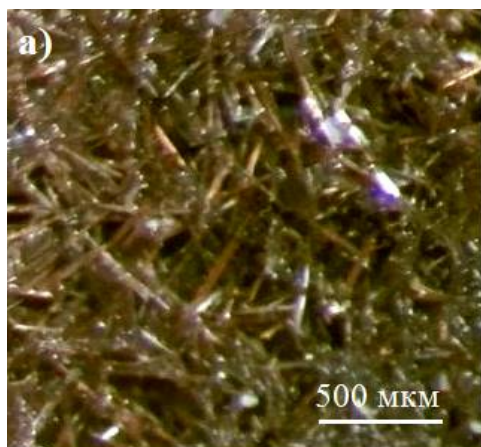


Рис. 1а Общий вид закристаллизованной поверхности стекла, при увеличении x20;

Рис. 1б Дифрактограмма образца закристаллизованного свинец боросиликатного стекла: А – Mn₂SiO₄

Осмотр закристаллизованных образцов при увеличении x20 показал, что в области низких содержаний оксидов титана и циркония (до 5 – 6 мас%) наблюдается сплошное поле мелких, спутанных между собой кристаллов, при большем содержании нуклеаторов в стекле, на общем фоне спутанно-игольчатой структуры, появляются единичные крупные кристаллы, являющиеся силикатом двухвалентного марганца (рис. 2).

Также стоит отметить влияние типа сырьевых материалов на области формирования крупных кристаллов: при введении натрия в виде соды крупные кристаллы активно формируются при введении в стекло оксидов титана и циркония в количестве 5 – 8 мас%, и их весовом соотношении 1,5. Если же вводить весь Na₂O и B₂O₃ через десятиводный тетраборат натрия, то крупные кристаллы появляются при соотношении TiO₂/ZrO₂ – 1,2 и их количестве 6 – 8 мас%. При этом, в случае использования тетрабората натрия в качестве сырьевого компонента стекольной шихты, длины наблюдаемых кристаллов также увеличиваются, превосходя аналогичный показатель для составов приготовленных на основе соды и борного ангидрида, в 1,5 раза.

Заключение

В ходе работы установлено влияние количества и соотношения оксидов-нуклеаторов на кристаллизацию легкоплавкого свинец боросиликатного стекла. Выявлена зависимость кристаллизационной

способности стекла от вида сырьевых материалов, определены оптимальные соотношения и количества оксидов титана и циркония, вносимых в стекло в качестве инициаторов кристаллизации. Полученные результаты являются начальными и требуют дальнейшего уточнения, с целью подбора составов и условий кристаллизации, удовлетворяющих основной цели работы.

Список литературы

1. Haiyong Shen, Jingyu Yang, Jun Li. High-temperature Ceramic Manganese Crystal Glaze [Электронный ресурс] // - URL: https://www.researchgate.net/publication/347307485_High-temperature-Ceramic-Manganese-Crystal-Glaze/fulltext/60964455299bf1ad8d85c0b9/High-temperature-Ceramic-Manganese-Crystal-Glaze.pdf (дата обращения 20.04.2022)
2. Amirul Azani Ibrahim, Nor Nazida Awang, Salwa Ayob, et al. The effects of adding Oryza sativa straw ash to ceramic crystalline glaze [Электронный ресурс] - URL: <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/5.0042958>
3. R. Casasola, Jesús Ma. Rincón, Maximina Romero. Glass-Ceramic Glazes for Ceramic Tiles // *Journal of Materials Science*, Vol. 47, 2012. p. 553 – 582
4. Физическая химия стеклообразного состояния / Д.Ю. Кручинин, Е.П. Фарафонтонтова; М-во науки и высшего образования РФ.— Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2021.— 108 с.

УДК 666.948.5

Пономарева П.В., Сычева Л.И.

ВЛИЯНИЕ АЛЮМИНАТНЫХ ШЛАКОВ НА СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СУЛЬФОМИНЕРАЛЬНОГО ЦЕМЕНТА

Пономарева Полина Владимировна – обучающаяся 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; polina.ponomareva1006@gmail.com

Сычева Людмила Ивановна – кандидат 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 солевых алюминатных шлаков на состав и свойства получаемых сульфоминеральных цементов. Был рассчитан состав сырьевых смесей и с помощью рентгенофазового анализа установлен минералогический состав полученных клинкеров. Определены следующие свойства полученных цементов: нормальная плотность, сроки схватывания, линейное расширение, прочности.

Ключевые слова: сульфоминеральные цементы, сульфоалюминат кальция, алюминатные шлаки

INFLUENCE OF ALUMINATE SLAG ON THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SULFOMINERAL CEMENT

Ponomareva P.V., Sycheva L.I.

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

The article considers the influence of salt aluminate slags on the composition and properties of the sulfomineral cements. The composition of the raw mixes was calculated and the mineralogical composition of the resulting clinkers was discovered using X-ray phase analysis. The following properties of the obtained cements were discovered: water-cement ratio, setting time, linear expansion, strength.

Keywords: sulfomineral cements, calcium sulfoaluminate, aluminate slags

Введение. Сульфоминеральный цемент – специальный вид цемента, характеризующийся более низкой температурой обжига его клинкера (1200 – 1300°C) и низким выделением CO₂ в атмосферу при обжиге.

Это вяжущее обладает рядом свойств, выгодно отличающих его от портландцемента: быстрым набором прочности, морозостойкостью, огнестойкостью, стойкостью к сульфатной коррозии, отсутствием усадки и даже расширением в процессе твердения. Основной минерал этого цемента – сульфоалюминат кальция 3CaO·3Al₂O₃·CaSO₄ [1].

Производство сульфоалюминатного цемента затрудняется тем, что один из главных сырьевых компонентов — боксит — дорог и труднодоступен. Поэтому важно изучить возможность замены его на более доступное и дешевое сырье. В качестве такой замены могут послужить алюминатные шлаки — отходы производства алюминиевых сплавов из вторичного сырья. Таким образом, использование шлаков при производстве сульфоалюминатного цемента позволит увеличить его выпуск и решить проблему утилизации таких отходов.

Цель данной работы — изучение влияния алюминатных шлаков на состав и свойства сульфоминерального цемента.

Материалы и методы исследования. Для приготовления сульфоминерального клинкера в

данной работе в качестве сырьевых материалов применялись следующие компоненты.

В качестве карбонатного компонента использовали известняк, представленный в основном кальцитом с небольшой примесью песка.

Сульфатсодержащий компонент — фосфогипс, отход производства фосфорной кислоты в виде дигидрата сульфата кальция CaSO₄·2H₂O с небольшим количеством полугидрата CaSO₄·0,5H₂O.

Алюмосодержащие компоненты представлены солевыми алюминатными шлаками Мценского литейного завода и Львовского завода алюминиевых сплавов (далее мценский и львовский шлаки), а также онежским бокситом. Солевые шлаки — это побочный продукт процесса получения алюминиевых сплавов из вторичного сырья, этот процесс представляет собой плавку лома и отходов алюминия под слоем флюса. Применяемый флюс состоит из хлоридов и нитридов щелочных металлов, с добавлением небольшого количества фторсодержащих соединений. Таким образом шлак будет представлять собой смесь хлоридов, а также соединений алюминия, железа и кремния [2].

Используемые шлаки близки по своему химическому составу (табл. 1), но имеют различный минералогический состав (рис. 1).

Таблица 1. Химический состав алюмосодержащих компонентов, масс. %

Оксид	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	ППП	Сумма
Шлак Львовский	9,00	57,00	3,00	2,00	4,00	0,00	3,00	78,00
Шлак Мценский	14,87	60,22	4,42	2,44	5,83	1,53	7,88	97,19
Боксит	14,60	54,20	9,70	1,94	1,40	0,68	17,50	100,02

В состав львовского шлака входят нитрид алюминия AlN (4,66; 2,43; 2,02 Å), магнизиальная шпинель (2,43; 1,55 Å), хлорид натрия (3,14; 2,81; 1,99 Å) [3]. Мценский шлак включает значительное количество кремнезема SiO₂ (3,34; 4,25; 2,28 Å), алюмосиликатов алюминия и магния (3,71; 3,03; 2,85 Å), оксид и сульфид железа (3,03; 2,69; 2,08 Å).

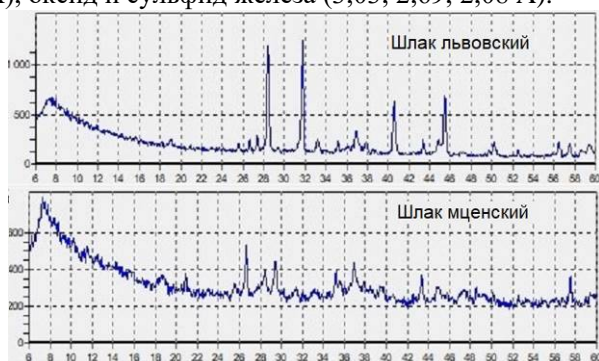


Рис 1 Рентгенограммы львовского и мценского шлаков

Другой алюмосодержащий компонент сырьевой смеси – боксит – представлен в основном глинистыми минералами: каолинитом (7,16; 3,58; 1,49 Å) и бёмитом (2,35; 1,86; 1,45 Å).

Для расчета состава сырьевых смесей была использована методика, разработанная Т.А. Атакузиным и Ф.М. Мирзаевым [4] с учетом следующих допущений:

- в составе клинкера отсутствуют алит C₃S, трехкальциевый алюминат C₃A, майенит C₁₂A₇, геленит C₂AS;

- оксид кремния в клинкере находится в виде белита C₂S и сульфосиликата кальция (C₂S)₂C₅ (ССК);

- оксид алюминия в клинкере находится в виде сульфоалюмината кальция C₃A₃C₅ (САК) и четырехкальциевого алюмоферрита C₄AF;

- оксиды железа также присутствуют в виде C₄AF.

Для расчета состава сырьевой смеси были приняты следующие модульные характеристики: KH – коэффициент насыщения кремнезема оксидом кальция до состава C₂S и CH – степень насыщения оксидов алюминия и кремния сульфатом кальция до ССК и САК.

Был произведен расчет сырьевых смесей для получения сульфоминерального клинкера с использованием стандартной программы расчета с электронными таблицами (Microsoft Office Excel) и надстройки «поиск решений».

Рассчитаны и приготовлены семь сырьевых смесей (табл.2), четыре из которых с использованием львовского шлака и три — мценского. Степень насыщения и коэффициент насыщения равны 1 для всех смесей, расчетное количество сульфоалюмината кальция максимально. Содержание шлака в смесях № 1 – 6 составило 5, 10 и 15 масс. %, для смеси № 7 содержание боксита было ограничено 7 масс.%, содержание львовского шлака в смеси № 7 составило 26 масс.%. Также было изготовлено три трехкомпонентные смеси, каждая из которых содержала только один алюмосодержащий компонент.

Таблица 2. Состав сырьевых смесей, масс. %

Смесь \ Компонент	1	2	3	4	5	6	7
Известняк	50,54	50,21	49,88	50,78	50,68	50,59	48,8
Фосфогипс	16,33	16,7	17,06	16,14	16,32	16,5	17,7
Боксит	28,13	23,09	18,05	28,09	23	17,91	7,00
Шлак львовский	5	10	15	-	-	-	26,4
Шлак мценский	-	-	-	5	10	15	-

Был рассчитан минералогический состав клинкеров (рис. 2). По расчету видно, что наибольшее количество сульфоалюмината кальция должно образоваться в смеси №7, содержащей 26% львовского шлака.

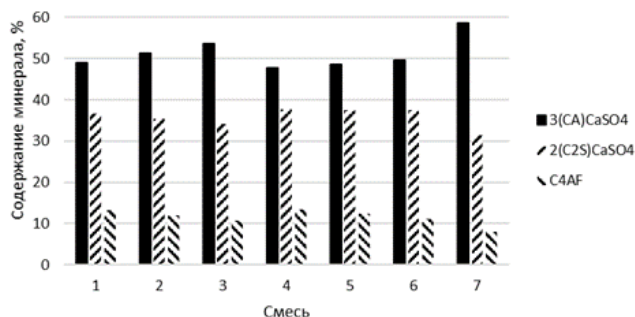


Рис 2 Расчетный минералогический состав клинкеров

Сырьевые компоненты измельчали до полного прохождения через сито 02, а для обеспечения полноты процессов клинкерообразования смеси

были спрессованы в таблетки диаметром 40 мм при удельном давлении 30 МПа.

Смеси обжигали при 1250 и 1300°C, время изотермической выдержки составило 1 час.

Обсуждение результатов. После обжига образцы были подвергнуты рентгенофазовому анализу.

Методика расчета составов сырьевых смесей предусматривает отсутствие в составе клинкеров майенита.

При анализе минералогического состава обожженных при температуре 1250°C трехкомпонентных смесей было установлено, что смесь, приготовленная с использованием только боксита в качестве алюмосодержащего компонента, содержит максимальное количество сульфоалюмината кальция (3,75; 2,65; 2,18 Å) и незначительное количество майенита. В то время, как клинкера, полученные на основе только шлаков,

содержат в своем составе значительные количества майенита (4,92; 3,01; 2,70 Å) (рис.3).

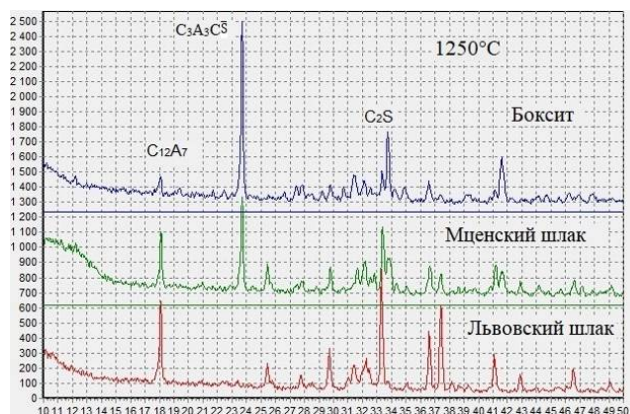


Рис 3 Рентгенограммы сульфоалюминатных клинкеров

Поскольку боксит является дорогостоящим и дефицитным сырьевым материалом, необходимо определить какое его количество можно заменить более доступными алюмосодержащими компонентами без ухудшения качества клинкера. Обжиг и последующий анализ минералогического состава смеси с содержанием шлака 26% показал, что в образовавшемся клинкере практически отсутствует САК и повышено содержание майенита и свободного ангидрита (рис 4). Значит, такое содержание шлака является предельным, и его необходимо снижать. По мере уменьшения содержания львовского шлака растет количество САК и снижается количество майенита в клинкерах.

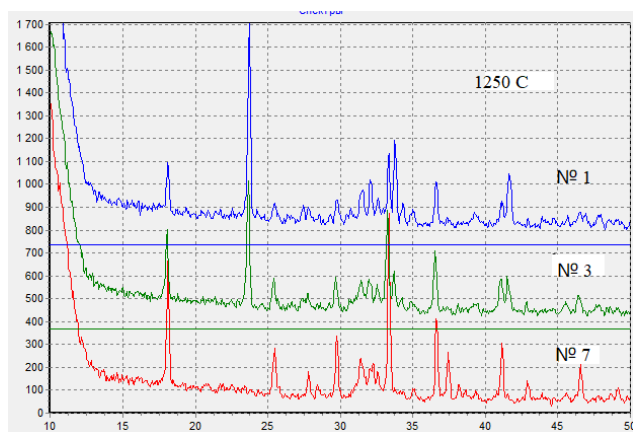


Рис 4 Рентгенограммы клинкеров № 1, 3 и 7, синтезированных при 1250°C

Клинкеры на основе мценского шлака отличаются повышенным содержанием сульфоалюмината кальция и сниженным — майенита, по сравнению со львовским шлаком. Минералогический анализ клинкеров, обожженных при температуре 1300°C, показал наличие значительного количества САК и небольшого количества майенита.

Также по завершении обжига было определено содержание свободного оксида кальция этилово-глицератным методом. При обжиге при температуре

1300°C свободный оксид кальция не был обнаружен в большинстве образцов, поэтому для дальнейшего изучения были отобраны составы 1, 4 и 6, обожженные при этой температуре. В клинкере №4 содержится максимальное количество САК и полностью отсутствует майенит. В то время как клинкеры № 1 и 6 имеют одинаковый минералогический состав, в котором присутствует небольшое количество майенита.

Полученные клинкеры были измельчены до $S_{уд}=2400 \text{ см}^2/\text{г}$.

Определены нормальная густота и сроки схватывания цементов (табл.4).

Таблица 4. Нормальная густота и сроки схватывания цементов

Смесь	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин	
		Начало	Конец
1	28	9,5	14,5
4	30	8	19,5
6	28,7	6,5	10

Установлено, что клинкер № 4 с максимальным содержанием сульфоалюмината кальция имеет большую нормальную густоту и более длинные сроки схватывания. У клинкеров № 1 и 6 процесс схватывания завершается быстрее, возможно, в результате участия в процессе гидратации майенита и образования гидроалюминатов кальция.

Для определения прочности образцов были изготовлены образцы в форме балочек размером 10×10×30 мм, твердение которых происходило в воздушно-влажных условиях (рис. 5).

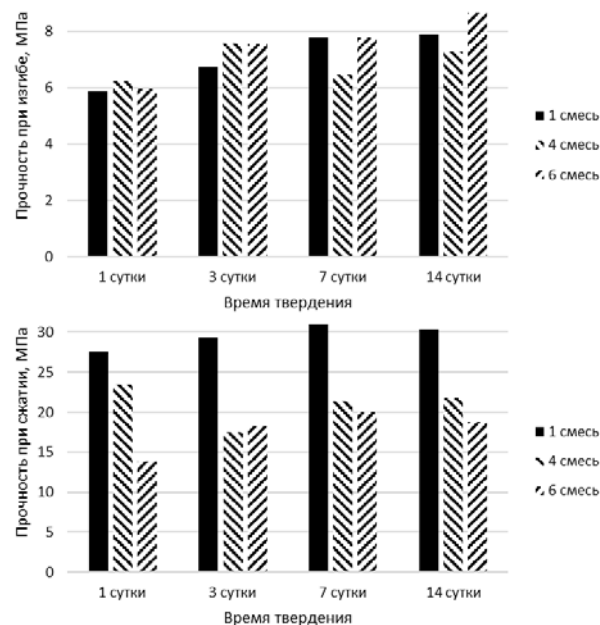


Рис 5 Прочность сульфоминеральных цементов

Стабильный рост прочности наблюдается у цемента № 6, полученного из сырьевой смеси с 15 % мценского шлака, хотя фазовые составы цементов № 1, 4 и 6 близки. Этот же цемент имеет самые короткие сроки схватывания. Очевидно, это связано с тем, что при гидратации образуется умеренное количество этtringита. Пока структура камня еще не

сформировалась окончательно, кристаллы в процессе роста могут ее раздвигать, не вызывая больших внутренних напряжений. У клинкеров № 1 и 4 в процессе твердения прочности снижаются. Это подтверждают и результаты измерения расширения цементного камня.

Было измерено линейное расширение образцов в период с 1 по 8 сутки твердения образцов. За точку отсчета были приняты размеры образца на 1 сутки твердения, после их расформовки (рис. 6).

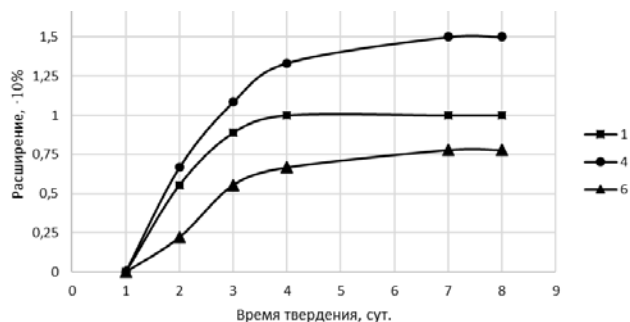


Рис 6 Диаграмма расширения образцов

Клинкер № 6 перестал расширяться после 3 суток, клинкер № 1 — после 4 суток, а клинкер № 4 — после 7 суток твердения. Максимальное расширение наблюдалось у клинкера № 4, содержащего наибольшее количество САК, при этом он обладал наименьшей прочностью. Клинкер № 6 имеет минимальное расширение, которое происходит в период формирования кристаллического каркаса цементного камня, и рост кристаллов этtringита в это время не приводит к

возникновению внутренних напряжений, и как следствие, снижению прочности.

Заключение

Установлено, что при производстве сульфоминеральных цементов возможна замена дорогостоящего алюминатного сырья боксита на техногенные отходы. Изучено влияние состава сырьевой смеси на минералогический состав полученных клинкеров. Изучены процессы гидратации сульфоминеральных цементов и выявлено взаимное влияние минералогического состава цемента на его расширение и прочность. Определены свойства сульфоминеральных цементов.

Список литературы

1. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы/ Т. В. Кузнецова. М.: Стройиздат, 1986. 208 с.
2. Трибушевский, Л.В. Применение алюминиевых шлаков и продуктов их переработки в металлургическом производстве / Л.В. Трибушевский, Б.М. Немененок, Г.А. Румянцева, А.В. Арабей // Литье и металлургия. 2021. №4. С. 42-49
3. Research on the Preparation Parameters and Basic Properties of Premelted Calcium Aluminate Slag Prepared from Secondary Aluminum Dross [Electronic resource] / S. Hu [et al.] // Materials. — 2021. — Vol. 14, № 19. — P. 5855.
4. Атакузиев Т. А. Физико-химические исследования сульфатсодержащих цементов и разработка низкотемпературной технологии их получения/ Т. А. Атакузиев. Ташкент: ФАН, 1983. 127 с.

УДК 546.05, 666.3

Прилуцкая Е.В., Протасов А.С., Сенина М.О., Лемешев Д.О.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВЫЙ ГРАНАТ – ОКСИД СКАНДИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ

Прилуцкая Екатерина Викторовна - обучающийся 1-го курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»; katu-prilutskaya@mail.ru; 89100937823.

Протасов Алексей Станиславович - обучающийся 1-го курса аспирантуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Сенина Марина Олеговна - 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.

Лемешев Дмитрий Олегович - кандидат технических наук, декан факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе рассмотрены возможные фазовые превращения в системе, содержащей иттрий-алюминиевый гранат и оксид скандия, а также выделены основные характеристики компонентов этих систем. Приведены данные об образовании иттрий-алюминиевого граната с оксидом скандия, а также перспективы получения высокоплотной керамики на их основе.

Ключевые слова: фазовые переходы; иттрий-алюминиевый гранат; оксид скандия.

PHASE TRANSITIONS IN THE YTTRIUM-ALUMINUM GARNET-SCANDIUM OXIDE SYSTEM AND PROSPECTS FOR PRODUCING HIGH-DENSITY CERAMICS

Prilutskaya E.V., Protasov A.S.¹, Senina M.O.¹, Lemeshev D.O.¹

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

The paper considers possible phase transformations in a system containing yttrium-aluminum garnet and scandium oxide, and highlights the main characteristics of the components of these systems. Data on the formation of yttrium-aluminum garnet with scandium oxide are presented, as well as the prospects for obtaining high-density ceramics based on them.

Key words: phase transitions; yttrium aluminum garnet; scandium oxide.

Введение

Керамика на основе иттрий-алюминиевого граната вызывает большой интерес из-за возможности контролировать состав и свойства получаемых соединений, к тому же, создание керамического образца с заданными свойствами в большинстве случаев менее затратно по сравнению с выращиванием монокристаллов. Внедрение скандия в качестве модифицирующей добавки в структуру иттрий-алюминиевого граната снижает температуру синтеза, способствует увеличению оптических свойств и растворимости легирующих примесей в нем, что очень важно, так как иттрий-алюминиевый гранат, допированный лантаноидами или редкоземельными элементами, широко применяется для изготовления различных функциональных материалов в лазерной, осветительной технике, сцинтилляционных детекторах.

Основная часть

В зависимости от количества и типа компонентов отдельные оксидные композиции в системе Y_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 в значительной степени отличаются по уровню исследованности. Наиболее изученной на текущий момент является система Y_2O_3 - Al_2O_3 .

Y_2O_3 - Al_2O_3 . На рисунке 1 представлена обобщенная фазовая диаграмма Y_2O_3 - Al_2O_3 [1]. Как видно из рисунка, в этой системе в зависимости от

соотношения индивидуальных оксидов могут быть образованы три типа соединений: моноалюминат иттрия $Y_4Al_2O_9$ - YAM (2:1), перовскит $YAlO_3$ - YAP (1:1) и иттрий-алюминиевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$ - YAG (3:5). YAG плавится при $1950^\circ C$, YAP при $1940^\circ C$, YAM при $2020^\circ C$. Все образуемые соединения плавятся конгруэнтно, причем температура плавления индивидуальных оксидов иттрия и алюминия выше, чем у образуемых ими соединений.

YAG с Al_2O_3 образует эвтектику $1760^\circ C$. Для системы характерно наличие метастабильных состояний. При исследовании охлаждения расплава Y_2O_3 - Al_2O_3 вместо образования YAG наблюдалась кристаллизация метастабильной эвтектики Al_2O_3 + $YAlO_3$ с температурой $1710^\circ C$ и составом 28 мол.% Y_2O_3 . К такой кристаллизации ведет даже незначительный перегрев расплава.

Алюминат иттрия $YAlO_3$ (YAP) кристаллизуется в ромбической сингонии. Структура является производной перовскитовой структуры. Известна неустойчивая гексагональная модификация $YAlO_3$ (YAH), которая часто появляется в качестве промежуточной фазы при низкотемпературном синтезе граната [2].

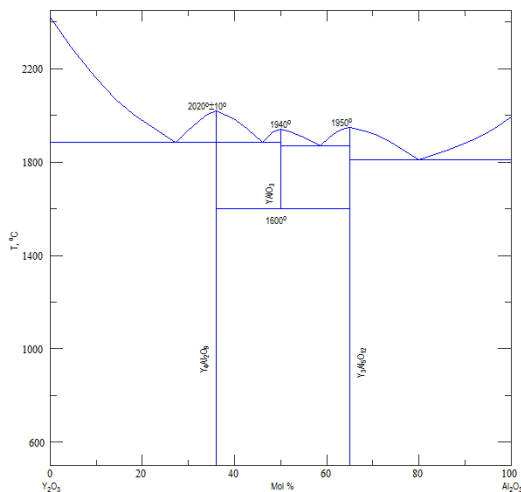
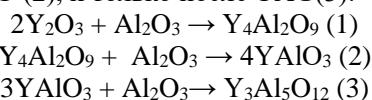


Рисунок 1- Фазовая диаграмма $Y_2O_3-Al_2O_3$ [1].

При твердофазном синтезе [3, 4] из смеси оксидов YAG образуется при нагревании в результате серии последовательных взаимодействий и фазовых превращений. Сначала образуется YAM (1), далее YAP (2), и только после YAG(3):



При температуре синтеза керамики гранат можно рассматривать как стехиометрическое соединение. Тем не менее фаза граната, синтезируемая различными методами «мягкой химии», может сильно варьироваться по составу, что отражается в изменении параметра решетки. Это объясняется реализацией метастабильной нестехиометрии, причем количество иттрия в октаэдрических позициях YAG может составлять до 1,5% их общего числа. Таким образом, более точная формула граната имеет вид $Y_3(Y_xAl_{2-x})Al_3O_{12}$.

Авторы работы [5] установили закономерность, что при получении порошков методом осаждения, до 800°C полученные порошки находятся в аморфном состоянии. После 30 часов термической обработки в интервале температур $800-900^\circ\text{C}$ появляется фаза $YAlO_3$. При температуре выше 900°C выявлено различие в фазовом развитии порошков - в некоторых работах наблюдается промежуточная фаза YAP с небольшими пиками YAG. При 950°C фаза YAP сохранялась, но с преобладанием YAG. В некоторых работах, образцы при температуре 950°C уже монофазны. Во многих работах [6-8] при температуре 1000°C и выше YAG является единственной фазой. Предварительная термообработка при 850°C в течение 2 ч позволяет получить после 915°C одну фазу YAG.

$Y_2O_3-Sc_2O_3$. Для систем $Y_2O_3-Sc_2O_3$ сообщается о существовании непрерывных рядов твердых растворов с кубической структурой [9], переходящих в гексагональную сингонию при температурах, близких к температуре плавления. При этом отмечается, что температура плавления твердого раствора как правило ниже, чем температура плавления индивидуальных оксидов, его образующих [10]. В системе установлено

образование соединений $YScO_3$, с незначительной областью гомогенности и Y_3ScO_6 . Соединение $YScO_3$, имеет ромбическую ячейку типа перовскита, а при температуре выше 1700°C переходит в твердый раствор кубической структуры. Y_3ScO_6 при температуре 1600°C разлагается. Большую часть диаграммы состояния занимает кубический твердый раствор, который выше температуры 1700°C становится непрерывным.

$Sc_2O_3-Al_2O_3$. В системе $Sc_2O_3-Al_2O_3$ отмечается существование концентрационных диапазонов, при которых образуются твердые растворы с кубической, ромбической и ромбоэдрической структурой [2]. Система содержит две эвтектики: при температуре 1820°C с содержанием Al_2O_3 44 мол.% и при 1790°C с содержанием Al_2O_3 64,7 мол.%, а так же перитектическую точку при 1820°C с содержанием Al_2O_3 77,5 мол.% [11].

Следует отметить, что в нескольких работах упоминается композиция $Sc_3Al_5O_{12}$ со структурой граната, однако условия синтеза и структурные характеристики, подтверждающие существование фазы граната с данным составом, в литературных источниках отсутствуют. Кроме того $Sc_3Al_5O_{12}$ лежит на границе структурного поля гранатов, следовательно, обладает пониженной стабильностью и, несмотря на теоретическую возможность получения, синтез данного граната, вероятно, будет затруднен [12].

$Y_2O_3-Sc_2O_3-Al_2O_3$. На данный момент в литературе отсутствуют систематизированные данные о фазообразовании в системе $Y_2O_3-Sc_2O_3-Al_2O_3$. Известно, что в большинстве случаев происходит замещение скандием алюминия в октаэдрических позициях YAG, вплоть до образования соединений $Y_3Sc_2Al_3O_{12}$ (YSAG). Большая часть работ [13-17] посвящена составам с легирующей примесью $Y_{3-x}R_xSc_yAl_{2-y}Al_3O_{12}$, где R - лантаноид. При этом установлено, что в системах YAG-YSAG и YAG:R-YSAG:R с небольшим содержанием легирующей примеси (до 10 ат.%) формируется монофазный материал с линейным изменением параметра кристаллической решетки, с возможностью полного замещения скандием октаэдрической позиции граната. Такие составы вызывают интерес потому, что внедрение скандия в октаэдрическую позицию способствует увеличению растворимости легирующих примесей в додекаэдрической позиции граната [18].

До конца не ясно, какая предельная концентрация скандия в YSAG может быть достигнута при одновременном введении его и в додекаэдрическую и в октаэдрическую позиции, что исследовали в работе [19], и выявили, что увеличение содержания скандия в октаэдрических позициях приводит к уменьшению его содержания в додекаэдрических позициях. Согласно этой работе предельное содержание ионов Sc в октаэдрических позициях YSAG составляет около 1,2. Аналогичные работы, подтверждающие эти данные в настоящее время отсутствуют.

Заключение

В данной работе были рассмотрены сведения о фазообразовании в системах $Y_2O_3-Al_2O_3$, $Y_2O_3-Sc_2O_3$, $Sc_2O_3-Al_2O_3$, $Y_2O_3-Sc_2O_3-Al_2O_3$, на основании которых можно выделить следующее: 1) В современной литературе практически отсутствуют данные о двухкомпонентной системе $Y_2O_3-Sc_2O_3$ и трехкомпонентной системе $Y_2O_3-Sc_2O_3-Al_2O_3$, хотя данные составы являются перспективными для создания целого ряда функциональных материалов; 2) Создание керамического материала на основе иттрий-алюминиевого граната с оксидом скандия требует тщательного контроля стехиометрического состава, так как его нарушение может приводить к кристаллизации дополнительных фаз, снижающих механические и оптические свойства готовой керамики; 3) Температуры фазовых превращений в системе $Y_2O_3-Sc_2O_3-Al_2O_3$ зависят от множества факторов - способа получения порошков, их дисперсности, гомогенности, наличия примесей, формы частиц, условий проведения термической обработки.

Список литературы

1. Bondar I.A., Koroleva L.N., Bezruk E.T. Physicochemical properties of yttrium aluminates and gallates // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* - 1984. - Vol. 20. - № 2. - P. 257-261.
2. Никова М.С. Синтез и исследование оксидных композиций со структурой граната в системе $Y_2O_3-Yb_2O_3-Sc_2O_3-Al_2O_3$ для оптической керамики: дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук: 05.27.06: защищена 22.12.2020 / Никова М.С. - М. - 2020. - 177 с.
3. Коломиец Т.Ю., Тельнова Г.Б., Ашмарин А.А. Синтез и спекание субмикронных частиц ИАГ:Nd, полученных из карбонатных прекурсоров / Коломиец Т.Ю., Тельнова Г.Б., Ашмарин А.А. // *Неорганические материалы.* - 2017. - Т. 53. - № 8. - С. 890-899.
4. Kravtsov A.A. Novel synthesis of low-agglomerated YAG:Yb ceramic nanopowders by two-stage precipitation with the use of hexamine / Kravtsov A.A., Chikulina I.S., Tarala V.A. // *Ceramics International.* - 2019. - Vol. 45. - №1. - P.1273-1282.
5. Кузнецова Д.Е. Химические основы технологии получения порошков YAG:Ce для люминесцентных материалов: дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук: 05.17.01: защищена 25.12.2020 / Кузнецова Д.Е. - М. - 2020. - 214 с.
6. Li J.G., Ikegami T., Lee J.H., Mori T., Yajima Y. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant // *Journal of the European Ceramic Society.* - 2000. - Vol. 20. - №. 14-15. - P. 2395-2405.
7. Thu L.D. Fabrication of far red emission phosphors $Y_3Al_5O_{12}:Eu$ (YAG:Eu) by coprecipitation method // *Journal of Electronic Materials.* - 2016. - Vol. 45. - №. 5. - P. 2468-2471
8. Kinsman K.M. Phase development and luminescence in chromium-doped yttrium aluminum garnet (YAG:Cr) phosphors // *Journal of the American Ceramic Society.* - 1994. - Vol. 77. - №. 11. - P. 2866-2872.
9. Shenzhou L., Qiuhong Y., Zhifa S. The Effect of Sc_2O_3 on Yb^{3+} -doped Y_2O_3 Transparent Ceramics // *Advanced Materials Research.* - Trans Tech Publications Ltd, 2011. - Vol. 299. - P. 629-632.
10. Галахов Ф.Я. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 3. - 1987.
11. Торопов Н. А. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. Вып. 1. Двойные системы - Наука. Ленингр. отд-ние, 1969. - 822 с.
12. Воробьев, Ю.П. Дефекты лазерных кристаллов и магнитной керамики / Воробьев, Ю.П. // *Рос. акад. наук, Урал. отд-ние, Ин-т химии твердого тела.* - Екатеринбург : УрО РАН. - 2006. - 593 с.
13. Sato Y. Characteristics of Nd^{3+} -doped $Y_3ScAl_4O_{12}$ ceramic laser // *Opt. Mater.* - 2007. - Vol. 29. - P. 1277-1282.
14. Feng T., Shi J., Jiang D. Preparation of transparent Ce:YSAG ceramic and its optical properties // *J. Eur. Ceram. Soc.* - 2008. - Vol. 28. - P. 2539-2543.
15. Gheorghie C. Compositional dependence of optical properties of Sm^{3+} -doped $Y_3Sc_xAl_{5-x}O_{12}$ polycrystalline ceramics // *J. Alloys Compd.* - 2016. - Vol. 683. - P. 547-553.
16. Cornacchia F. Spectroscopic properties of $Y_3Sc_2Al_3O_{12}$ (YSAG) single crystals grown by μ -PD technique // *Opt. Mater.* - 2007. - Vol. 30. - № 1. - P. 135-138.
17. Pirri A. Spectroscopic Characterization And Laser Test Of A 10 at.% Yb: $Y_3Sc_{1.5}Al_{3.5}O_{12}$ Ceramic Sample // *Adv. Mater. Lett.* - 2019. - Vol. 10. - № 1. - P. 45-48.
18. Kokta M. Solubility Enhancement of Nd^{7+} in Scandium-Substituted Rare Earth-Aluminum Garnets // *J. Solid State Chem.* - 1973. - Vol. 8. - P. 39-42.
19. Kaurova I.A. Evaluation of stability region for scandium-containing rare-earth garnet single crystals and their congruent-melting compositions // *J. Cryst. Growth.* Elsevier. - 2017. - Vol. 468.

УДК 666.948.5

Серпичев А.С., Сычева Л.И.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ БЕЛИТСУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТА

Серпичев Артём Сергеевич – обучающийся 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; artemserpiche@mail.ru

Сычева Людмила Ивановна – кандидат 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 рассмотрены процессы получения сульфоалюминатного цемента из низкоалюминатного и техногенного сырья. Установлено влияние степени насыщения исходных сырьевых материалов на процесс минералообразования в клинкере. Определены основные свойства белитсульфоалюминатного цемента.

Ключевые слова: Белитсульфоалюминатный цемент, фосфогипс, алюминатный шлак, сульфоалюминат кальция

THE USE OF MAN-MADE WASTE IN THE PRODUCTION OF BELITSULFOALUMINATE CEMENT

Serpichev A.S., Sycheva L.I.

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

The article discusses the processes of obtaining sulfoaluminate cement from low-aluminate and technogenic raw materials. 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 belitsulfoaluminate cement have been determined.

Key words: sulfoaluminous cement, phosphogypsum, aluminate slag, calcium sulfoaluminate

Введение

Сульфоалюминатный цемент – специальный вид цемента, характеризующийся рядом особенностей по сравнению с порландцементом. Отличительными свойствами сульфатсодержащего цемента являются: более низкая температура обжига его клинкера (1200 – 1300°C) по сравнению с порландцементным (1450°C) и, как следствие, значительно меньшее выделение CO₂ в атмосферу при обжиге клинкера.

Также это вяжущее обладает рядом таких характеристик как: быстрый набор прочности, морозостойкость, огнестойкость, стойкость к сульфатной коррозии, расширение или отсутствие усадки при твердении. Эти свойства и определили области применения сульфоалюминатных цементов: использование в ремонтных работах, получение жаростойких бетонов, горнодобывающая промышленность.

Основной минерал этого цемента – сульфоалюминат кальция 3CaO·3Al₂O₃·CaSO₄ (C₄A₃S) и для его производства используют в качестве алюмосодержащего сырьевого материала боксит, который имеет высокую цену и в основном применяется для производства алюминия.

Поэтому в настоящее время остро стоит вопрос о его замене на более доступное и дешевое сырье. Замена боксита позволит расширить сырьевую базу, что обеспечит увеличение объема производства

сульфоалюминатного цемента, а также решить экологические проблемы по утилизации техногенных отходов.

Целью работы явилось получение белитсульфоалюминатного цемента из техногенных отходов и исследование его свойств.

Исходные материалы. Для работы были использованы следующие сырьевые материалы: в качестве карбонатного компонента – известняк; сульфатсодержащего компонента – фосфогипс; глиноземсодержащих компонентов – глина и алюминатный шлак.

Фосфогипс является отходом химической промышленности, который образуется при производстве фосфорной кислоты сернокислотным способом. Шлак образуется при вторичной переплавке алюминиевого лома и содержит наряду с соединениями алюминия большое количество неорганических солей [1]. Глина была выбрана взамен дефицитного и дорогого сырьевого компонента – боксита.

Анализируя химический состав сырьевых компонентов (табл. 1), можно заметить, что в глине и отчасти в шлаке присутствует большое количество кремнезема, что и определило цель работы – получение белитсульфоалюминатного цемента.

Таблица 1. Химический состав сырьевых компонентов, масс. %

Компонент	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	R ₂ O	TiO	ППП	Сумма
Известняк	54,20	4,33	3,40	0,80	0,20	0,15	0,00	0,00	35,68	98,76
Фосфогипс	39,50	0,61	2,40	0,15	0,06	57,00	0,00	0,00	0,00	99,72
Шлак	2,00	9,00	57,00	3,00	4,00	0,00	0,00	2,00	3,00	80,00
Глина	0,00	43,11	28,14	0,96	0,00	0,00	0,00	0,00	26,63	98,84

Расчет и приготовление сырьевой смеси.

Прежде чем приступить к получению белитсульфоалюминатного цемента, были проанализированы методы расчета сырьевой смеси. Одна методика была предложена Кузнецовой Т.В. [2] и основана на расчете с использованием сульфатного (\bar{S}_M) и алюминатного модуля (A_M). Сульфатный модуль представляет собой массовое отношение оксида серы к оксиду алюминия. Алюминатный модуль — массовое соотношение оксида алюминия к оксиду кальция.

Другая методика была разработана Т.А. Атакузиевым и Ф. М. Мирзаевым [3], исходя из допущений, что в составе клинкера отсутствуют C_3S , C_3A , $C_{12}A_7$ и геленит. SiO_2 в клинкере связывается в C_2S и $(C_2S)_2C\check{S}$; алюмоферритная фаза в клинкере представлена в виде C_4AF ; наряду с вышеуказанными соединениями в клинкере присутствует $C_4A_3\check{S}$.

Основными модульными характеристиками являются коэффициент насыщения (КН) и степень насыщения (СН). КН – это отношение количества оксида кальция, остающегося после насыщения оксида алюминия и оксида железа, к количеству оксиду кальция необходимого для насыщения оксида кремния до белита. СН показывает, что оксиды кремния и алюминия связываются в сульфосиликат и сульфоалюминат кальция (при этом предусматривается наличие свободного ангидрита).

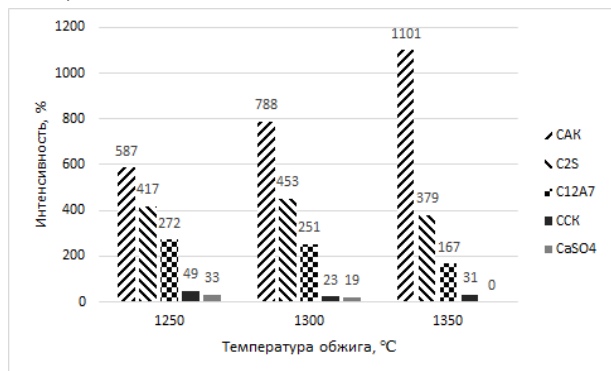
$$КН = \frac{CaO - 0,55Al_2O_3 - 1,05Fe_2O_3 - 0,75SO_3 - 1,18P_2O_5}{1,867SiO_2}$$

$$СН = \frac{SO_3 - 0,261Al_2O_3 + 0,166Fe_2O_3}{0,667SiO_2}$$

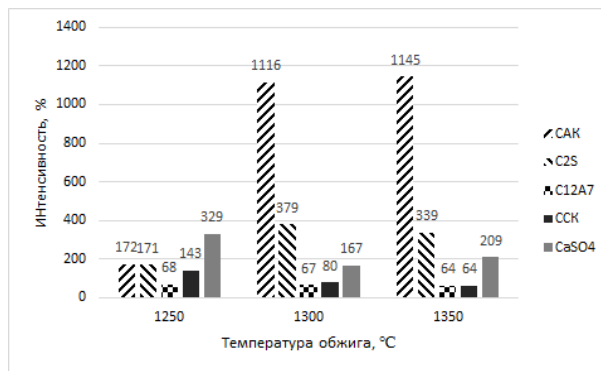
В своей методике Т.А. Атакузиев и Ф. М. Мирзаев учитывают процессы, в которых участвует SiO_2 , поэтому ее целесообразно выбрать для дальнейшего расчета сырьевой смеси для синтеза сульфоалюминатного клинкера, компоненты которой имеют повышенное содержание SiO_2 .

Были рассчитаны 3 сырьевых смеси (табл. 2), содержание которых отвечает следующим допущениям и требованиям:

- а) для всех составов количество сульфоалюмината кальция максимально;
- б) во всех составах содержание глины ограничено 15%;
- в) степень насыщения СН изменяется от 0 до 1,5;



СН=0



СН=1,5

Рис. 2 Зависимость интенсивность дифракционных максимумов клинкера от температуры обжига

г) коэффициент насыщения для всех смесей равен 1.

Таблица 2. Составы сырьевых смесей, масс. %

Модули	Известняк	Фосфогипс	Шлак	Глина
КН = 1, СН = 0	59,29	8,26	17,45	15,00
КН = 1, СН = 1	53,25	19,00	12,75	15,00
КН = 1, СН = 1,5	50,52	23,86	10,62	15,00

Был рассчитан минералогический состав клинкера (рис. 1). Наибольшее количество $C_4A_3\check{S}$ в клинкере образуется при обжиге смеси с модульными характеристиками КН=1 и СН=0, при этом весь кремнезем связывается в C_2S . При увеличении степени насыщения в сырьевой смеси увеличивается количество $CaSO_4$, а доля C_2S в клинкере уменьшается и замещается на $(C_2S)_2C\check{S}$, при этом несколько снижает количество $C_4A_3\check{S}$.

Синтез белитсульфоалюминатного клинкера. Обжиг клинкеров проводился в интервале температур от 1250°C до 1350°C. Для ускорения и полноты протекания процессов клинкерообразования перед обжигом сырьевую смесь прессовали в форме таблеток диаметром 40 мм при удельном давлении 23,5 МПа.

На фазовый состав клинкера влияют не только его модульные характеристики, но и температура обжига. Значительный прирост интенсивностей дифракционных максимумов $C_4A_3\check{S}$ (3,75; 2,65; 2,16 Å) с повышением температуры обжига наблюдается при 1300°C.

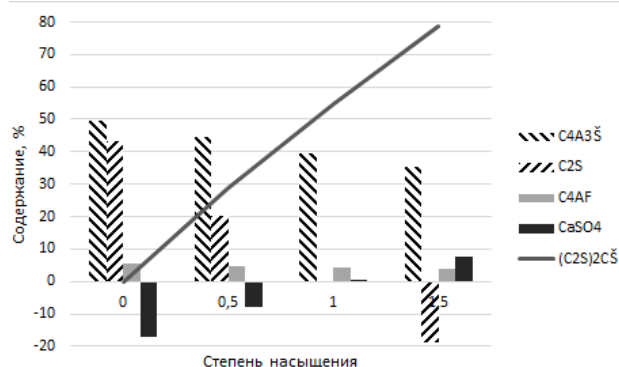


Рис. 1 Расчетный минералогический состав клинкера

При дальнейшем повышении температуры обжига до 1350-1375°C прирост интенсивностей дифракционных максимумов $C_4A_3\bar{S}$ для составов с низкой степенью насыщения ($CH=0$) более заметен по сравнению с составами с более высокой степенью насыщения ($CH=1,5$), где интенсивность практически не меняется (рис. 2). Это говорит о том, что синтез $C_4A_3\bar{S}$ при высоких степенях насыщения сульфатом кальция завершается при более низких температурах обжига. При температуре обжига равной 1250°C клинкер со степенью насыщения 1,5 имеет несвязанный CaO в количестве 3,7%, что указывает на неполноту связывания сырьевых материалов.

Проанализировав полученные результаты для дальнейших исследований была выбрана температура обжига клинкеров 1330°C.

Некоторые спеки имели светло-серый цвет, иногда с зеленоватым оттенком (рис. 3а). В зависимости от состава, некоторые образцы темнели и становились темно-коричневыми (рис. 3б). Светлая окраска клинкеров объясняется меньшим содержанием красящих оксидов (прежде всего железа). Зеленоватый оттенок клинкера говорит о присутствии в клинкере сульфоалюмината и сульфосиликата кальция.

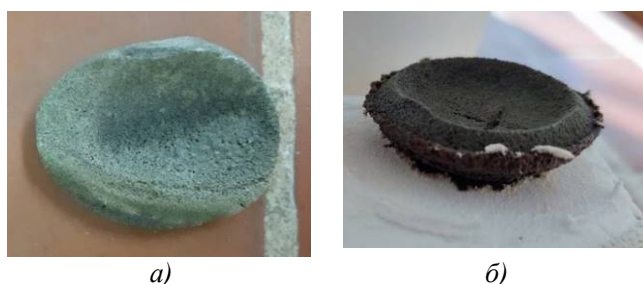
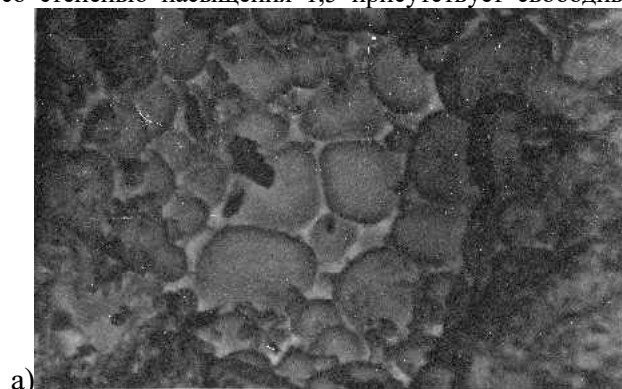


Рис. 3 Спеки образцов сульфоалюминатных клинкеров

После обжига сырьевой смеси был проведен РФА и определен фазовый состав клинкеров. По результатам анализа можно сделать вывод, что основными фазами клинкеров являются сульфоалюминат кальция (3,75; 2,65; 2,16 Å) и белит (2,78; 2,74; 2,29 Å) (рис. 4). $C_{12}A_7$ присутствует в небольших количествах, а в клинкере со степенью насыщения 1,5 присутствует свободный



а)

CaSO₄, который будет играть свою роль в процессах гидратации.

При анализе микроstructures клинкеров (рис. 5), полученных при 1330°C, было установлено, что структура клинкеров рыхлая, пористая. Размер пор изменяется от 50 до 350 мк. Клинкер сложен из округлых кристаллов белита и сульфоалюмината кальция.

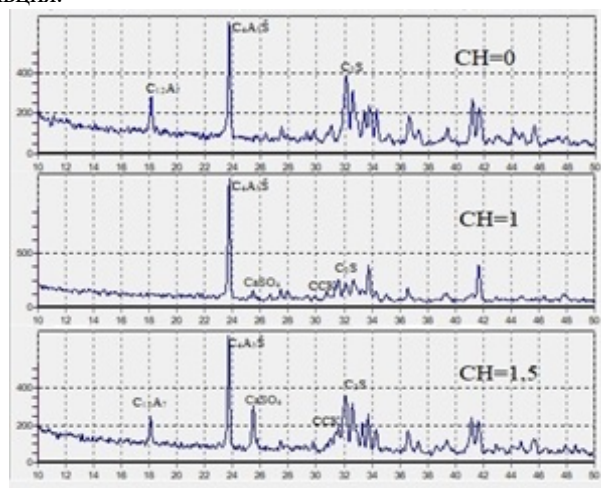


Рис. 4 Рентгенограммы образцов со степенью насыщения (0; 1; 1,5), обожженных при температуре 1330°C.

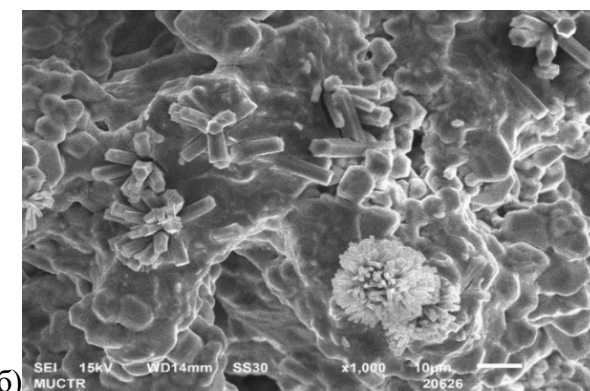
Несвязанный CaSO₄ представлен в виде гексагональных призм. Размер кристаллов ангидрита составляет от 5 до 20 мк (рис. 5б).

Также по завершению обжига у спеченных образцов было определено содержание свободного CaO. Ни в одном из составов свободный оксид кальция не обнаружен, что говорит о полной степени связывания сырьевых материалов.

Гидратация и свойства белитсульфоалюминатного цемента.

Белитсульфоалюминатные цементы были получены помолом клинкеров до Суд = 2600 см²/г.

Определены нормальная плотность и сроки схватывания цементов (табл. 3).



б)

Рис. 5 Микроstructure сульфоалюминатных клинкеров с $CH=0$ (а) и $CH=1,5$ (б)

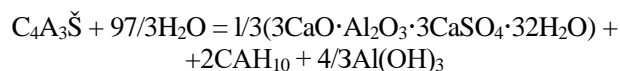
Таблица 3. Нормальная плотность и сроки схватывания сульфатсодержащих цементов

Модули (КН=1)	НГ, %	Начало схватывания	Конец схватывания
CH = 0	27,5	23 мин	1ч 25 мин
CH = 1	22,5	30 мин	42 мин
CH = 1,5	24,5	17 мин	30 мин

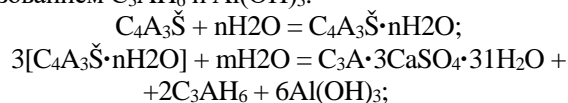
С увеличением СН сроки схватывания цемента уменьшаются. Это связано с тем, что в клинкере наряду с $C_4A_3\check{S}$ присутствует $(C_2S)_2C\check{S}$, при взаимодействии которого с водой он разлагается с образованием гипса, что ускоряет схватывание цемента. Кроме того, в цементе с СН=1,5 есть ангидрит, который также участвует в процессе гидратации, ускоряя его схватывание.

Была определена прочность белитсульфоалюминатных цементов. Условия твердения образцов – воздушно-влажные. При увеличении степени насыщения клинкера прочность цемента снижается. Возможно это связано с уменьшением доли $C_4A_3\check{S}$ и увеличением количества $CaSO_4$. Последний, участвуя в процессе гидратации сульфоалюмината и алюмината кальция способствует формированию более рыхлой структуры камня, в значительной степени сложенной пластинчатыми кристаллами $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$.

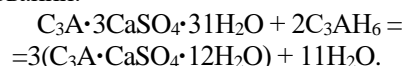
$C_4A_3\check{S}$ в отсутствие гипса, гидратируется с образованием этtringита, гидроалюмината кальция и гидроксида алюминия [2]:



Т.А. Атакузиев показал [3], что гидратация сульфоалюмината кальция протекает в несколько этапов: вначале образуется гидрат $C_4A_3\check{S} \cdot nH_2O$, который перекристаллизуется в ТГСАК с одновременным образованием C_3AH_6 и $Al(OH)_3$:



По мере твердения прочность образцов растет до 14 суток, а затем наблюдается ее снижение. Это связано с процессами перекристаллизации гидратных новообразований:



Микроструктура сульфоалюминатного цемента сложена игольчатыми кристаллами этtringита (рис. 6а) и пластинчатыми кристаллами гидроалюмината и моногидросульфоалюмината кальция (рис. 6б).

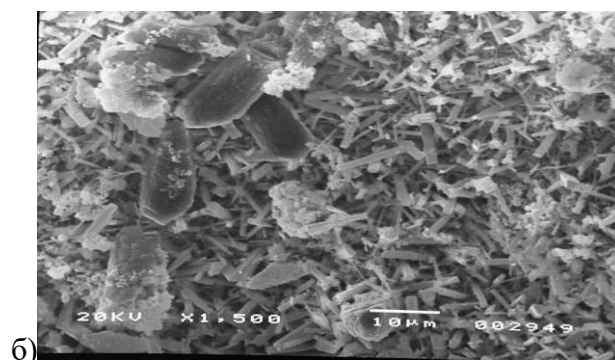
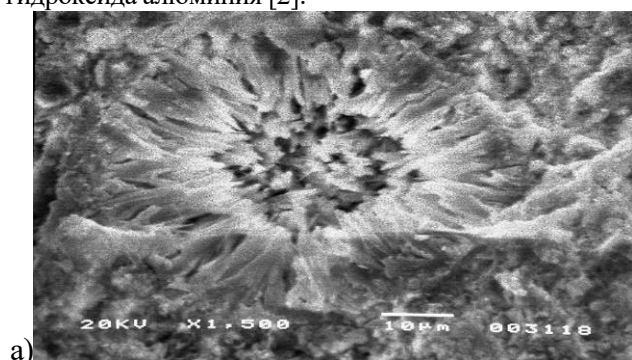


Рис. 6 Микроструктура сульфоалюминатного цемента с СН=0 (а) и СН=1,5 (б)

В результате взаимодействия этtringита с гидроалюминатом кальция образуется МГСАК, что ведет к нарушению структуры цементного камня и сопровождается падением прочности образцов после 14 суток твердения. Причем большее снижение прочности наблюдаем у цемента с СН=0, что обусловлено образованием большого количества кристаллов этtringита в поздние сроки твердения (табл. 4).

Таблица 4. Прочность сульфоалюминатных цементов

Состав	Прочность при сжатии, МПа				
	1 сутки	3 сутки	7 сутки	14 сутки	21 сутки
СН = 0	12,1	46,0	38,0	49,8	27,7
СН = 1	13,2	22,3	33,7	38,0	31,5
СН = 1,5	11,5	17,2	22,4	31,1	22,5

Процесс образования этtringита сопровождается увеличением объема образца примерно в 2,7 раза, что приводит к внутренним напряжениям в цементном камне и снижению прочности.

Все сульфатсодержащие цементы являются быстросхватывающимися. Минералом $C_4A_3\check{S}$ 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 белитсульфоалюминатного цемента из низкоалюминатного сырья и техногенных отходов возможно. Оптимальная температура обжига составила 1300 – 1330 °С. Определены основные фазы клинкеров, это: $C_4A_3\check{S}$, C_2S , $(C_2S)_2C\check{S}$ и $C_{12}A_7$. У клинкеров со степенью насыщения 1,5 в качестве самостоятельной фазы появляется свободный $CaSO_4$. Выявлена взаимосвязь температуры обжига сырьевой смеси и минералогического состава клинкера. Изучены процессы гидратации и определены свойства белитсульфоалюминатных цементов.

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. Алюминатные и сульфоалюминатные 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 666.948.5

Тхет Наинг Мьинт, Хан Тао Ко, Мин Хейн Хтет, Кривобородов Ю. Р.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА СУЛЬФАТИРОВАННЫМИ КЛИНКЕРАМИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЕГО КОРРОЗИОННОСТОЙКОСТИ

Тхет Наинг Мьинт, аспирант факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: phaymyint.mgwe@gmail.com;

Хан Тао Ко, студент 2 курса магистратуры факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: hanthawko72885@gmail.com;

Мин Хейн Хтет, аспирант факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: silver.coconut555@gmail.com;

Кривобородов Юрий Романович, д.т.н., профессор, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, e-mail: krivoborodov.i.r@muctr.ru

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Представлены результаты исследования процессов твердения портландцемента с добавками сульфатированных клинкеров в нормальных условиях и при гидратации в агрессивных средах. Установлено, что для композиционных составов цементов взаимодействие сульфат-ионов с гидратными фазами характерно только в начальные сроки твердения образцов в агрессивных средах, а в более длительное время 2 и 3 мес твердения реакция взаимодействия цементов с агрессивными средами затухает. Это позволяет использовать данные цементы для создания коррозионностойких вяжущих как для общестроительных целей, так и для применения при возведении специальных объектов.

Ключевые слова: портландцемент, сульфатированные клинкера, гидратация, коррозионная стойкость

MODIFICATION OF PORTLAND CEMENT WITH SULFATED CLINKERS TO INCREASE ITS CORROSION RESISTANCE

Thet Naing Myint, Han Thaw Ko, Min Hein Htet, Krivoborodov Yu.R.

The results of the study of the processes of hardening of Portland cement with the addition of sulfated clinkers under normal conditions and during hydration in aggressive environments are presented. It has been established that for composite compositions of cements, the interaction of sulfate ions with hydrate phases is characteristic only in the initial periods of hardening of samples in aggressive media, and in a longer time of 2 and 3 months of hardening, the reaction of interaction of cements with aggressive media dies out. This makes it possible to use these cements to create corrosion-resistant binders both for general construction purposes and for use in the construction of special objects.

Keywords: Portland cement, sulfated clinkers, hydration, corrosion resistance

Долговечность цементного камня определяется способностью сопротивляться различным внешним воздействиям. Изделия из цемента и бетона, как и из всякого другого материала, со временем в условиях своей службы подвергаются разрушению (коррозии). Проблема стойкости (неразрушаемости) бетонных сооружений важна в такой же степени, как и создание коррозионностойких материалов.

Под коррозией понимается разрушение цементного или бетонного изделия в результате действия физических или химических факторов как извне (внешние причины коррозии), так и изнутри бетонного изделия (внутренние причины коррозии).

К внешним причинам коррозии и разрушения цементного камня относятся действие природных вод (речных и морских) под давлением или просто омывающих сооружения, промышленных и бытовых вод (стоков) в процессе службы цементного камня; периодически и многократно повторяющиеся теплосмены, вызванные сезонными и дневными колебаниями температуры; процессы увлажнения и высыхания из-за колебания атмосферной влажности

и специфических условий службы. Кроме того, на разрушение камня влияют механические воздействия — удары волн, выветривание, истирание — и биологические вредные воздействия бактерий.

К внутренним причинам коррозии относятся: разрушение бетонного тела из-за его высокой водопроницаемости, взаимодействие щелочей цементного камня с кремнеземом заполнителя, изменение объема бетона, вызванного различием температурного расширения цемента и заполнителя.

Процессы коррозии цементного камня подразделяют на процессы физической и химической коррозии. Проблемами коррозии цементного камня занимаются уже много лет. В обзорах В.М. Москвина [1] и В.В. Кинда [2] представлены результаты многочисленных исследований и рекомендации по методикам оценки агрессивности среды и мероприятиях по защите бетона от коррозии. Начиная с пятидесятых годов прошлого века ведется интенсивное изучение процессов коррозии цементного камня, значительное внимание уделяется разработке методик оценки

коррозионной стойкости цементов и созданию специальных коррозионностойких композиций.

Накопленный опыт по эксплуатации бетонных и железобетонных сооружений, исследования процессов твердения минеральных вяжущих в различных средах предопределили основные направления повышения коррозионной стойкости цементных растворов и бетонов. К ним относятся:

- применение портландцемента нормированного состава (с уменьшенным содержанием трехкальциевого силиката и алюмината);
- использование цементов, содержащих активные минеральные добавки;
- применение при изготовлении бетонных изделий различных химических добавок, в первую очередь, пластифицирующих цементный раствор;
- использование специальных вяжущих композиций;
- применение различных технологических приемов изготовления бетонов повышенной плотности;
- другие мероприятия, снижающие степень агрессивного воздействия окружающей среды на сформировавшийся цементный камень и бетон в целом (например, гидроизоляционные покрытия).

Направление по использованию специальных вяжущих композиций, по нашему мнению, наиболее перспективно поскольку при создании таких вяжущих материалов одновременно решаются несколько задач:

- улучшение основных строительно-технических свойств материала;
- обеспечение технологичности изготовления конструкций на их основе;

→ создание оптимальной твердеющей структуры камня, обеспечивающей сохранность изделий при их длительной эксплуатации.

В этом плане особый интерес представляют исследования по получению специальных клинкеров и цементов на основе железосодержащих сырьевых материалов. Исследования процессов минералообразования ферритов и алюмоферритов в присутствии сульфата кальция, изучение свойств модифицированных минералов, а также установление последовательности фазообразования при их синтезе из природных и техногенных материалов позволили разработать технологию сульфатированных клинкеров [3-7]. Их гидратационные свойства и состав гидратных новообразований позволяет в композиции с портландцементом получать высокосульфатированные цементы с заданными характеристиками.

Для исследования были взяты пробы цементов на основе различных видов сульфатированного клинкера – сульфоалюминатного (САК), сульфоалюмоферритного (САФК) и сульфоферритного (СФК) (табл.1). Портландцемент использовали с содержанием 60% C_3S и 5% C_3A . В качестве агрессивных сред применяли 5% раствор Na_2SO_4 , 1% $MgSO_4$. В качестве контрольной использовали обычную водопроводную воду. Смена растворов производилась ежемесячно. В соответствующие сроки (28 сут, 3, 6 мес) проводили испытания.

Таблица 1. Составы исследуемых цементов

№№	Состав цемента					$S_{уд.}$, м ² /кг
	ПЦК	СФК	САФК	САК	Гипс	
1	100	-	-	-	6	310
2	90	10	-	-	8	315
3	90	-	10	-	8	310
4	90	-	-	10	8	320

Исследованиями, выполненными с применением физико-химических методов анализа установлено, что в сульфатных средах портландцемент активно взаимодействует с сульфатами среды. Концентрация ионов SO_4^{2-} в растворе снижается, а содержание сульфатов в цементном камне непрерывно возрастает. Исследования показали, что для портландцемента повышение прочности, особенно резкое к 6 мес твердения, сменяется резким снижением прочности, что свидетельствует о протекающих процессах коррозии. Полученные данные хорошо коррелируются с ранее проведенными исследованиями [8-10].

Одной из отличительных черт процесса коррозии портландцемента под действием сульфатных сред является характер разрушения образцов. Установлено, что наиболее интенсивно выкристаллизовывание этtringита происходит в зоне образца, расположение которой зависит от

состава среды и пористости камня. Расположение зоны кристаллизации этtringита на некоторой глубине можно объяснить тем, что в результате встречной диффузии сульфатов из раствора в образец и гидроксида кальция из образца создаются условия для кристаллизации сульфоалюмината кальция в слое образца. Дальнейшее развитие кристаллизации этtringита создает напряжение в структуре образца, что сопровождается искривлением и его разрушением. Наблюдения за структурой камня в отраженном свете на микроскопе МИМ-7 установлено, что в первые сроки твердения кристаллы сульфоалюмината не просматриваются. Появление видимых кристаллов сульфоалюмината обнаружено только в образцах 2-6 месячного возраста. Они образуются в порах цементного камня в виде волокнистых скоплений. В этот период этtringит имеет большое пространство для кристаллизации, он уплотняет структуру камня,

соответственно прочность его повышается. В процессе дальнейшего роста кристаллы оказывают давление на стенки пор, вызывая возникновение микротрещин, переходящие в дальнейшем в макротрещины. Кристаллизация этtringита в трещинах обуславливает кратковременный рост прочности образцов, в дальнейшем они разрушаются.

Для цементов с добавками сульфатированных клинкеров (СФК, САФК, САК) взаимодействие сульфат-ионов с гидратными фазами характерно только в начальные сроки твердения образцов в агрессивных средах (28 сут), а в более длительное время 2 и 3 мес реакция взаимодействия цементов с агрессивными средами затухает. Через 6 изменение концентрации сульфатных растворов практически не изменяется. Это связано с тем, что при гидратации сульфатированных минералов происходит активное связывание гидроксида кальция в гидроферриты и гидроалюмоферриты кальция, тем самым, предотвращается обменная реакция между гидроксидом кальция и щелочным сульфатом, а наличие в структуре клинкерных минералов сульфогрупп обеспечивает образование этtringитовых фаз на ранней стадии твердения цемента и в дальнейшем дополнительного образования гидросульфалоумината не происходит.

Цементы с исследуемыми добавками сульфатированных клинкеров показывают менее интенсивный рост прочности в коррозионной среде, соответственно к 1 году твердения прочность их остается почти без изменения.

Коэффициент стойкости для портландцемента к одному году составляет 0,7, в то время как для остальных цементов эта величина составляет: цемент СФК – 1,0, цемент САФК – 0,97, цемент САК – 0,95 (рисунок 1).

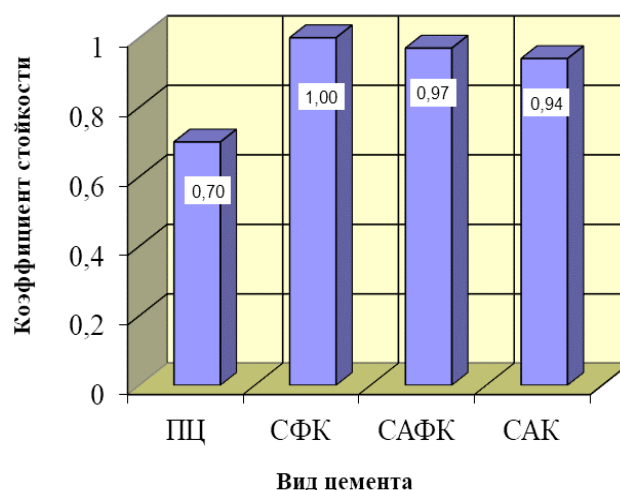


Рис. 1 Коррозионная стойкость различных цементов

Испытания сульфалоумоферритсодержащего цемента заводского изготовления (АО «Подольск-Цемент») проведенные по стандартной методике также свидетельствуют о высокой его коррозионной стойкости (табл. 2).

Данный цемент также эффективен в качестве тампонажного материала (табл. 3). Испытания, проведенные в соответствии с ГОСТ 26798.1-96, показывают, что тампонажные цементы на основе сульфатированных клинкеров имеют большой набор прочности ко 2^м суткам твердения, таким образом, уменьшается период ожидания затвердения цемента (ОЗЦ).

Водоотделение тампонажных растворов наблюдалось только у цемента на основе портландцементного клинкера, которое составляет 2,5 %. Определение загустеваемости тампонажного раствора показывает, что все исследуемые цементы имеют нормативные сроки.

Таблица 2. Прочностные свойства сульфоферритсодержащего цемента

Показатели	Условия твердения			
	в камере нормального твердения	в воде	на воздухе	в морской воде (конц.соли 35 г/л)
3 сут				
Предел прочности на изгиб, МПа	4,5	3,9	4,2	4,3
Предел прочности при сжатии, МПа	17,7	16,3	18,3	16,3
7 сут				
Предел прочности на изгиб, МПа	5,8	5,4	5,3	6,2
Предел прочности при сжатии, МПа	29,2	29,3	23,1	30,9
28 сут				
Предел прочности на изгиб, МПа	5,5	5,6	6,5	6,2
Предел прочности при сжатии, МПа	38,1	36,0	27,2	37,3

Таблица 3. Тампонажные свойства портландского и сульфоферритсодержащего цементов

Вид цемента	В/Ц	Расплав конуса, мм	Плотность, г/см ³	Прочность, МПа, через 2 суток твердения	
				при изгибе	при сжатии
ПЦ	0,50	190	1,87	3,4	14,6
СФК	0,50	190	1,96	3,9	16,3
САФК	0,55	200	1,92	4,3	21,6

Таким образом, при использовании сульфатированных клинкеров в качестве добавки к портландцементу возможно создание коррозионностойких цементов, которые могут эффективно использоваться как для общестроительных целей, так и для строительства специальных объектов - газовых и нефтяных скважин.

Список литературы

1. Москвин В.М. Коррозия бетона. – М.: Гос. издательство литературы по строительству и архитектуре, 1952. – 341с.
2. Кинд В.В. Коррозия цементов и бетонов в гидротехнических сооружениях.– М.-Л., 1955. – 320 с.
3. Кравченко И.В., Кузнецова Т.В., Власова М.Т., Юдович Б.Э. Химия и технология специальных цементов. М.: Стройиздат, 1976. – 208 с.
4. Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Физико-химические свойства сульфатированных клинкеров. Аналитический обзор. Серия I. Цементная промышленность. – М.: ВНИИЭСМ, 1991. – 55 с.
5. Осокин А. П., Кривобородов Ю. Р. Сульфожелезистые цементы и их свойства // Труды Московского химико-технологического института имени Д. И. Менделеева. – 1985.-Вып. 137. – С. 23–29.
6. Самченко С.В. Сульфатированные алюмоферриты кальция и цементы на их основе. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. 120 с.
7. Кривобородов Ю.Р., Кузнецова Т.В. Специальные цементы: уч. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. – 62 с.
8. Тхет Наинг Мьинт, Хан Тао Ко, Ю.Р. Кривобородов. Стойкость камня на основе сульфожелезистого клинкера в растворах сульфата и хлорида натрия // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2021. – С. 131 – 132.
9. Тхет Наинг Мьинт, Тхет Паинг Аунг, Кривобородов Ю.Р. // Свойства сульфоалюмоферритных цементов при твердении в агрессивных растворах // Международного Конгресса молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ-2020". – С. 108-110.
10. Тхет Наинг Мьинт, Хан Тао Ко, Зо Е Мо У, Кривобородов Ю. Р. Влияние добавки сульфоалюмоферритного клинкера на свойства портландцемента // Инновационные материалы и технологии: Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, – Минск: БГТУ, 2021. – С. 572-575.

УДК 666.295.4

Удинцева Я.Е., Кирсанова С.В.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОХРОМНЫХ ГЛАЗУРЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПИГМЕНТА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОАММОНИЙНЫХ КВАСЦОВ

Удинцева Яна Евгеньевна студент 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 политога обжига. Исследованы изменения структуры и текстуры глазурных покрытий в зависимости от условий добавления железоммонийных квасцов в глазурный шликер. В статье показаны термохромные свойства глазурных составов на основе железоммонийных квасцов в качестве термохромного пигмента и оксида титана в качестве глушителя, при температурах обжига 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C, приведены характеристики полученных составов.

Ключевые слова: термохромные пигменты, керамические глазури, раку керамика

PRODUCTION OF THERMOCHROMIC GLAZES USING A PIGMENT BASED ON IRON AMMONIUM ALUM

Udinceva Y.E., Kirsanova S.V.

D.I. Mendeleev University of Chemical Tecnology of Russia, Moscow, Russia

Research Study of the possibility of obtaining colored glazes for ceramics with color changes and other visual effects when the temperature of the poured firing changes. Investigation of changes in the structure and texture of glaze coatings depending on the conditions of preparation of iron-ammonium alum in the glaze slip. The article shows the thermochromic properties of glaze compositions based on iron ammonium alum as a thermochromic pigment and titanium oxide as a silencer, at temperatures of 800 ° C, 900 ° C, 1000 ° C, 1100 ° C, the characteristics of the obtained compositions are given.

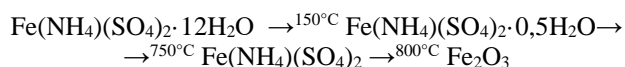
Keywords: thermochromic pigments, ceramic glazes, raku ceramics

Использование глазурей в производстве керамики позволяет решить ряд технологических проблем и дает широкие возможности для декорирования. Глазурь защищает пористый черепок изделия от проникновения в него жидкостей, от загрязнений и развития в нем микробов и кроме этого придает ему большую прочность [1]. Для создания непрозрачных цветных глазурей используют различные пигменты и глушители в больших количествах, что позволяет скрыть дефекты или непрезентабельный цвет черепка. Производство керамических изделий требует постоянного поиска новых составов высококачественных, дешевых и термостойких глазурей, позволяющих обжигать керамические изделия при пониженной температуре [2].

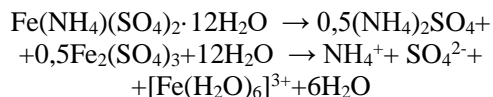
Современными трендами в декорировании керамических изделий является использование глазурей с различными эффектами, например, кристаллизацией, акварельными разводами, имитацией природных материалов. Особняком стоит относительно новое явление – термохромные глазури – глазури, с пигментами, способными менять свой цвет, блеск или эффект в зависимости от температуры обжига. Такие глазури интересны тем, что при добавлении к ним термохромного пигмента нет необходимости в фриттовании. Наиболее часто

различные эффектарные глазури применяются при изготовлении посуды для чайной церемонии. Такая посуда отличаются простой формой, а ее главным украшением становятся необычные глазури, так изделия олицетворяют философию простоты и изящности «ваби-саби».

В данной работе был рассмотрена возможность получения глазурных покрытий, меняющих цвет и текстуру в зависимости от температуры на основе железоммонийных квасцов, взятых в качестве термохромного пигмента. Известно, что термическое разложение $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ происходит ступенчато: при нагревании на 150°C кристаллогидрат теряет 11,5 молекул воды, при 750°C полностью обезвоживается и приобретает кроваво-красный оттенок, при 800°C происходит разложение сульфата аммония и удаление аммиака из смеси, сульфат железа III переходит в Fe_2O_3 .



А при растворении железоммонийные квасцы диссоциируют с образованием ионов аммония, сульфат-ионов, молекул воды и ионов гексаакважелеза, придавая раствору желтоватый оттенок.



Использование железоаммонийных квасцов в качестве пигмента для керамических глазурей может быть актуально за счет наличия у него антисептических свойств и простоты синтеза из промышленных отходов. Таким образом изделия будут не только безопасны в эксплуатации, но экологичны и экономически выгодны. Так же установлено влияние содержания железа на кристаллизацию диоксидной стеклокерамической глазури [3].

В качестве основы для декоративной глазури была использована бесцветная прозрачная фритта S-0104 фирмы «Хорсс» с оксидным составом Na_2O – 5,393 мас.%, K_2O – 0,683 мас.%, MgO – 0,253 мас.%, CaO – 6,526 мас.%, ZnO – 1,31 мас.%, V_2O_5 – 13,212 мас.%, Al_2O_3 – 12,269 мас.%, SiO_2 – 60,353 мас.%; $\text{КТР} = 56,6 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$, обладающей высоким практически зеркальным блеском, предназначенной для обжига при 900-1200 °С. Для снижения температуры обжига к каждому составу с пигментом и TiO_2 в качестве глушителя так же добавлялось 2 мас.% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

В качестве подложки для глазурей использовалась майоликовая шамотированная масса S-6529 фирмы «Witgert Витгерт» с интервалом утильного обжига 980-1100 °С, содержанием шамота 25%, общей усадкой 5,8%, $\text{КТР} = 58 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$,

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 12,2%.

Рассмотрим поведение железоаммонийных квасцов в составах S-0104+5% $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ +10% TiO_2 + 2% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и S-0104 +5% $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ +20% TiO_2 + 2% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в условиях, где квасцы могут полностью продиссоциировать. Было проведено 4 обжига при 800 °С, 900 °С, 1000 °С, 1100 °С. Характеристики составов приведены в табл.1.

Образец (рис.1а)), обожженный при 800 °С, приобрел ярко рыжий оттенок и матовую текстуру, не отстает от черепка и не окрашивает ладони и воду при окунании. Образец (рис.1б)), обожженный при 900 °С, приобрел деликатный блеск и бежево-персиковый оттенок. Образец (рис.1в)), обожженный при 1000 °С, приобрел персиковый оттенок и блеск, за счет содержания оксида титана глазури полностью непрозрачны. Образец (рис.1г)), обожженный при 1100 °С, приобрел насыщенный рыжево-коричневый оттенок, глянец и охристые разводы. Состав S-0104+5% $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ +10% TiO_2 +2% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ дал значительный градиент цвета при различных температурах обжига и плавный переход из матовой текстуры в зеркально-глянцевую, пигмент равномерно распределился в массе, кристаллизации не наблюдалось.

Табл.1. Характеристики глазурей с железоаммонийными квасцами

Глазури	ТКЛР, $\text{K}^{-1} \cdot 10^{-7}$	$\text{K}_{\text{кислот.}}$	$\text{K}_{\text{плавкос.}}$
Состав S-0104 + 5% $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ +10% TiO_2 + 2% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	59,7353	2,7799	0,3373
Состав S-0104 + 5% $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ +20% TiO_2 + 2% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	60,2964	3,0743	0,2844

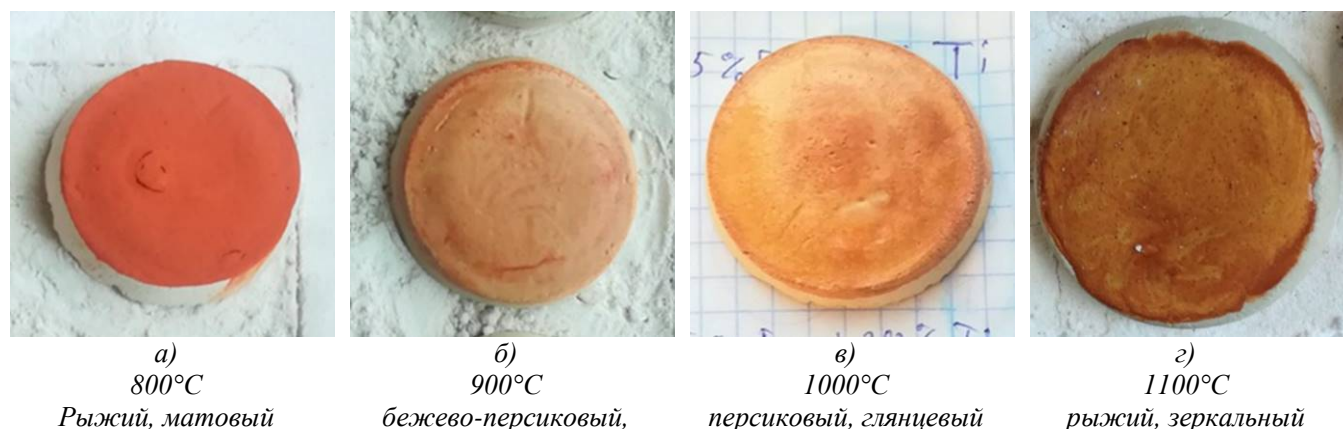


Рис.1. Образцы состава S-0104+5% $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ +10% TiO_2 +2% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ после обжига при 800 °С, 900 °С, 1000 °С, 1100 °С соответственно.



а)
800°C

Персиковый, матовый

б)
900°C

бежевый, слабый

в)
1000°C

абрикосовый, глянцевый

з)
1100°C

рыжий, зеркальный

Рис.2. Образцы состава S-0104+5% Fe(NH₄)(SO₄)₂·12H₂O+20%TiO₂+2%Na₂B₄O₇·10H₂O после обжига при 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C соответственно.

Образец (рис.2а)), обожженный при 800°C, приобрел персиковый оттенок и матовую текстуру, однако из-за толстого слоя глазури возникли дефекты в виде небольших углублений различной формы. Образец (рис. 2б)), обожженный при 900°C, приобрел деликатный блеск и бежевый цвет, образовалась небольшая шероховатость в виде круглых углублений. Образец (рис. 2в)), обожженный при 1000°C, приобрел теплый желтый цвет и блеск. Образец (рис. 2г)), обожженный при 1100°C, приобрел охристый оттенок с белесыми разводами и глянец. Состав S-0104+5% Fe(NH₄)(SO₄)₂·12H₂O+20% TiO₂ +2%Na₂B₄O₇·10H₂O дал градиент цвета при различных температурах обжига и плавный переход из матовой текстуры в зеркально-глянцевую, пигмент равномерно распределился в массе, кристаллизации не наблюдалось, за счет содержания глушителя глазури полностью не прозрачны. Таким образом, если дать железоаммонийным квасцам полностью раствориться в глазурном шликере, то можно получить множество вариантов эмалей различных оттенков от рыжего до желтого и коричневого, так же при высоких температурах обжига возможно получить эффект акварельных разводов.

Далее рассмотрим поведение глазурей с железоаммонийными квасцами, которые были нанесены на черепок сразу после разбавления шихты

водой и высушены в течение получаса, после чего сразу же обожжены при четырех температурах 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C. В экспериментах рассматривались те же глазурные составы, что и выше.

Образец (рис. 3а)), обожженный при 800°C, приобрел прохладный розовый оттенок и матовую текстуру, наблюдаются включения темно-бордового цвета. Образец (рис. 3б)), обожженный при 900°C, приобрел легкий блеск и сероватый оттенок, имеет включения серо-красного цвета в виде мелких точек на сером фоне. Образец (рис. 3в)), обожженный при 1000°C, приобрел бледный желтый оттенок и блеск, мелкие включения коричневатого цвета в толстом слое глазури. Образец (рис. 3г)), обожженный при 1100°C, приобрел насыщенный рыжевато-коричневый оттенок, глянец и активную точечную кристаллизацию различных размеров темно-коричневого цвета. Состав S-0104+5% Fe(NH₄)(SO₄)₂·12H₂O+10%TiO₂+ 2%Na₂B₄O₇·10H₂O дал изменение цвета при различных температурах обжига и плавный переход из матовой текстуры в глянцевую, пигмент не успел раствориться в шликере при нанесении глазури и образовал центры кристаллизации, за счет чего все глазури в разной степени дали эффект «печенья с шоколадной крошкой».



а)
800°C

розовый, матовый, с
вкраплениями

б)
900°C

сероватый, слабый, с
вкраплениями

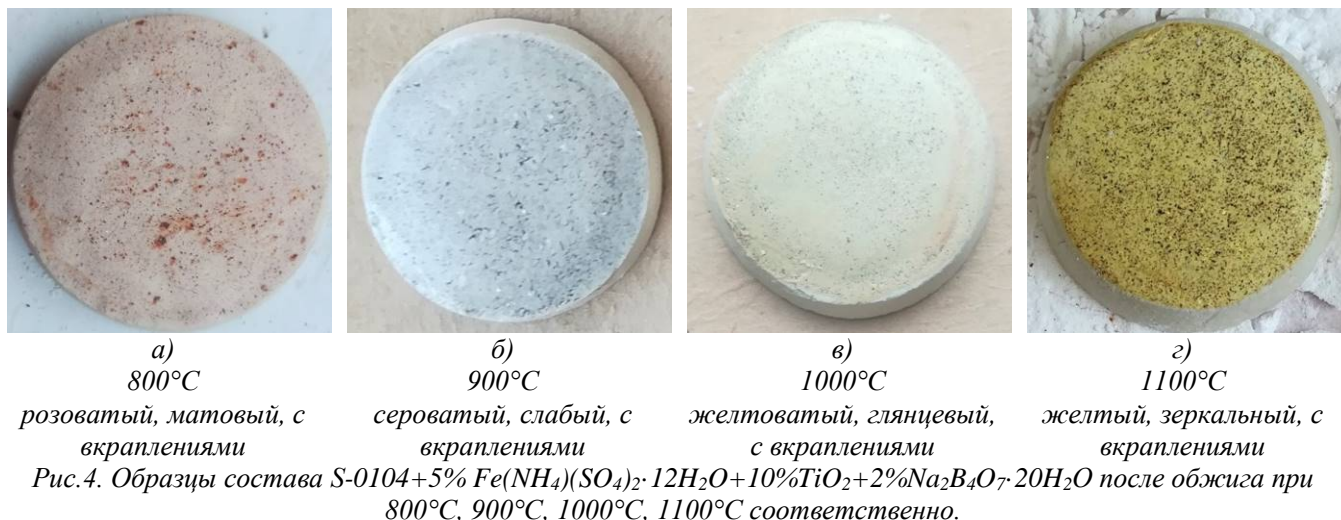
в)
1000°C

желтоватый, глянцевый,
с вкраплениями

з)
1100°C

рыжий, зеркальный, с
вкраплениями

Рис.3. Образцы состава S-0104+5% Fe(NH₄)(SO₄)₂·12H₂O+10%TiO₂+2%Na₂B₄O₇·10H₂O после обжига при 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C соответственно.



Образец (рис. 4а)), обожженный при 800°C, приобрел светлый розовый оттенок и матовую текстуру, наблюдаются включения кирпичного цвета разных размеров. Образец (рис. 4б)), обожженный при 900°C, приобрел легкий блеск и сероватый оттенок, имеет включения серо-красного цвета в виде мелких точек на сером фоне. Образец (рис. 4в)), обожженный при 1000°C, приобрел бледный желтый оттенок и блеск, мелкие включения коричневатого цвета. Образец (рис. 4г)), обожженный при 1100°C, приобрел насыщенный желтый цвет, глянец и активную точечную кристаллизацию различных размеров темно-коричневого цвета. Состав S-0104+5%Fe(NH₄)(SO₄)₂·12H₂O+20%TiO₂+2%Na₂B₄O₇·10H₂O дал заметное изменение цвета при различных температурах обжига и плавный переход из матовой текстуры в глянцевую, пигмент не успел раствориться в шликере при нанесении глазури и образовал центры кристаллизации, за счет чего все глазури дали эффект «печенья с шоколадной крошкой». Такой эффект можно использовать для имитации природного камня: песчаников в крапинку или с разводами или розового туфа.

Таким образом, выявлены широкие возможности применения железоаммонийных квасцов в качестве пигмента для керамических непрозрачных глазури и в качестве кристаллообразователя для эффектарных и кристаллических глазури. Отдельно стоит отметить чувствительность глазури к температуре – ее способность менять цвет и текстуру в зависимости от температуры обжига. При приобретении одного

глазурного состава у производителя керамики будет возможность получения трех цветов непрозрачной глазури, один вид глазури с эффектом акварельных разводов и четыре цвета эмали с эффектом «шоколадной крошки» и возможностью имитации крапчатого песчаника или розового туфа, в зависимости от режима обжига и скорости нанесения глазури после смешивания глазурного шликера. Кроме этого, такую глазурь возможно применять для изделий, контактирующих с пищей и напитками за счет отсутствия в составе вредных компонентов и антисептических свойств железоаммонийных квасцов. Такие глазурные составы могут найти широкое применение в изготовлении керамической посуды для чайных церемоний, особенно для керамики раку, где особенно ценится естественный вид изделия. В философии «ваби-саби» любой дефект изделия превращается в его уникальную черту и придает изделию неповторимый шарм и очарование.

Список литературы

1. М. В. Егоров, А. В. Соловьев Цветные глазури и эмали (майолика), 1931 г. 80с.
2. С.Ж. Жекишева, Н.М. Хасанов, А.М. Мирджамолов Отходы производства как источник получения глазури // Вестник КРСУ, 2017, Том 17, № 8, с. 103-105
3. М. Romero, J. Ma. Rincon, A. Acosta Effect of iron oxide content on the crystallisation of a diopside glass–ceramic glaze // Journal of the European Ceramic Society №22, 2002, 8 с.

УДК 666.3

Цепкова А.Р., Сенина М.О.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АДГЕЗИВНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ СКЛЕИВАНИЯ КОНСТРУКЦИОННОЙ ВАКУУМПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ И МЕЛКОЗЕРНИСТОГО ГРАФИТА

Цепкова Анна Романовна – магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; tsepkova.a@yandex.ru.

Сенина Марина Олеговна-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 работе приведены результаты исследования, направленные на получение высокотемпературной адгезивной композиции из вакуумплотной керамики марки ВК94-2 с мелкозернистым графитом марки МПГ-7. Адгезивная композиция склеивается при температуре 210°C. Адгезив состоит из мелкозернистого наполнителя углерода в силикатной основе, содержащей пирогенный оксид кремния и вспомогательного вещества ОП-10, взятых в определенных соотношениях.

Ключевые слова адгезив, графит, вакуумплотная керамика, электровакуумный прибор

HIGH-TEMPERATURE ADHESIVE COMPOSITION FOR GLUING STRUCTURAL VACUUM TIGHT CERAMICS AND FINE-GRAINED GRAPHITE

Tsepkova A.R.¹, Senina M.O.¹

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

The paper presents the results of studies aimed at the manufacture of a high-temperature adhesive composition from vacuum ceramic grade VK94-2 with fine-grained graphite grade MPG-7. The adhesive composition sticks together at a temperature of 210°C. The adhesive consists of a fine-grained filler occurring in a silicate base, occasional silicon oxide and an auxiliary substance OP-10 occurring in proportions

Key words: adhesive, graphite, vacuum-tight ceramics, electrovacuum device

1. Введение

Алюмооксидная керамика и искусственные углеродные материалы различных марок (МПГ-7, АПГ и др.) все чаще приобретают широкое применение в различных областях науки и техники, исключением не являются и электровакуумные приборы. Материалы на основе углерода в таких приборах нашли применение в теплонагруженных узлах. В лампе бегущей волны (ЛБВ) и клистронах такими узлами являются токоприемные детали коллекторов электронов и сеточные электроды в катодно-сеточных узлах импульсных приборов. Вместо углерода возможно использование тугоплавких металлов, таких как гафний, молибден. Но есть ряд преимуществ углерода в сравнении с данными металлами. Например, рабочая температура углерода может достигать высоких значения, порядка 3000°C, а коэффициент электронной эмиссии напротив имеет низкое значение (~0.6), высокое значение работы выхода электронов (4.6÷4.7 эВ) и химическая инертность [1]. С одной стороны, химическая инертность углеродных материалов весьма полезна для сеточных структур, находящихся в окружении активного вещества (барий, оксид бария), непрерывно испаряющегося с поверхности разогретого до температуры более 1100°C металлопористого катода [2]. Она исключает образование устойчивых химических связей с активными веществами, благодаря чему сохраняется поверхность сеточных электродов «чистыми» с работой выхода электронов, характерной для углеродных материалов. Но с другой стороны, химическая инертность существенно осложняет создание неразъемных соединений деталей из углеродных материалов с керамикой.

В данной работе представлена технология получения адгезива. Разработанный состав планируется использовать для создания температуростойких, токо- и теплопроводящих неразъемных соединений углеграфитовых деталей с деталями из керамики и тугоплавких металлов, в частности, при изготовлении коллекторов электронов для электровакуумных приборов сверхвысокочастотного диапазона с токоприемными деталями из углеграфитовых материалов, закрепленных во втулках из алюмооксидной и бериллиевой керамики.

2. Подбор состава адгезива и склеивание образцов.

Адгезив имеет вид суспензии на основе жидкого стекла с наполнителем из мелкодисперсного углерода, содержащей ОП-10 и пирогенный аморфный оксид кремния (аэросил).

В связи с вышесказанным был подобран следующий состав:

- натриевое жидкое стекло – 50 масс.%;
- наполнитель из мелкодисперсного графита-2 масс.%;
- аэросил – 8 масс.%;
- дистиллированная вода – 40 масс.%;

Для улучшения смачиваемости графита данным адгезивом в адгезив добавлялось вспомогательное вещество ОП – 10 в количестве 0,05 % от массы приготовленного клея.

Приготовленный адгезив хранится в стеклянной таре, которая плотно закрывается. Срок хранения составляет не более трех месяцев.

Перед склеиванием цилиндры из алюмооксидной керамики и графита обезжиривались с помощью этилового спирта и просушивались. Адгезив тонким слоем равномерно наносился на склеиваемые

поверхности, затем цилиндры плотно прижимались, обработанными поверхностями друг к другу. Зафиксированный в вертикальном положении образец выдерживался при комнатной температуре в течение 7 часов. Затем образец подвергался термообработке в сушильном шкафу (рис. 1):

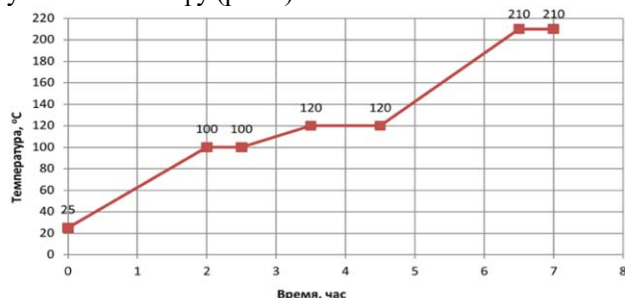


Рис. 1- график режима термообработки

3. Результаты испытаний

Для испытания термостойкости соединения керамики ВК94-2 с графитом МПГ-7 применялись цилиндрические образцы этих материалов с диаметром 10,5 мм и длиной 20 мм.

После склеивания термостойкость соединения проверяли путем разогрева склеенных образцов в муфельной печи, предварительно погрузив их в устройство, изображенное на рисунке 2:

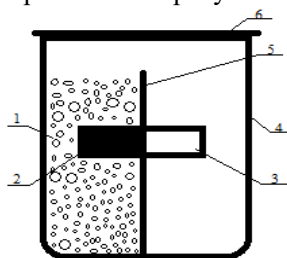


Рис. 2 – устройство для испытания термостойкости клевого соединения. (1 – коксовая пересыпка; 2 – графитовый стержень; 3 – керамический стержень; 4 – корундовый тигель; 5 – корундовая перегородка; 6 – корундовая крышка.

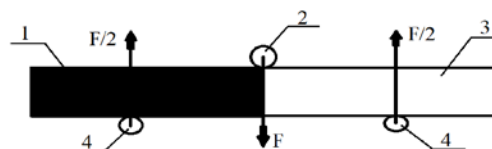
Необходимость использования такого устройства обусловлена возможностью возгорания графита на воздухе при температуре выше 500 °С

В центре корундовой пластины имеется отверстие диаметром 10,7 мм, в него вставляют образец (склеенные керамический и корундовый стержень) так, чтобы клевое соединение было в одной плоскости поверхностью корундовой пластины с стороны керамического цилиндра. Корундовую пластину вставляют в корундовый тигель, тем самым разделяя его на две части. В часть тигля, где находится графитовый цилиндр, засыпают коксовую пересыпку до верха корундовой перегородки. Тигель закрывают крышкой. Таким способом загруженный тигель устанавливают в муфельную печь и нагревают до заданной температуры в течение 3-х часов с последующей выдержкой 20 минут при данной температуре. После остывания печи до комнатной температуры, тигель извлекают из муфельной печи, открывают крышку и наблюдают результат.

Вышеописанное испытание повторялось при разных заданных конечных температурах от 900 °С до 1400 °С с шагом в 100 °С. Клевое соединение выдержало испытание до температуры 1300 °С. При испытании до 1400 °С (выдержка 20 минут) керамический цилиндр под собственным весом упал на дно корундового тигля. Из этого можно сделать вывод, что данный состав не пригоден для работы при температурах 1400 °С и выше.

Для определения прочности клевого соединения керамики с графитом использовали метод трехточечного изгиба.

Испытание на трехточечный изгиб проводили с помощью испытательной машины для испытания материалов на растяжение, сжатие и изгиб с программным обеспечением TestXpert V12.0. Образец устанавливали клеевым соединением под наконечник, расстояние между опорами установили 50 мм (рисунок 3). Результаты испытания, рассчитанные программой TestXpert V12.0 представлен в таблице 1.



1 – графитовый стержень; 2 – наконечник; 3 – керамическая трубка; 4 – опоры.

Рисунок 3. Схема нагружения при испытании на трехточечный изгиб.

Таблица 1. Результаты испытания методом трехточечного изгиба

Максимальная сила, Н	Наружный диаметр, мм	Толщина стенки, мм	Максимальное напряжение, МПа
26	10,45	4,42	2,86

4. Выводы

Исследованы теоретические основы выбора клеевых составов для склеивания керамических, металлических, графитовых материалов для создания неразъемных термостойких и прочных соединений. Разработана клеевая композиция для склеивания керамики ВК94-2 с графитом МПГ-7, которая после отверждения термически устойчива до 1300 °С. В дальнейшем рекомендуется провести окисление графита, для лучшего смачивания, а так же найти способ измерить ТКЛР клевого шва, в подтверждение теоретических данных.

Список литературы

1. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе – М.: Аспект-пресс, 1997. – 718 с.
2. Лампы с бегущей волной. Гилмор, А.С. (мл.) / А.С. Гилмор.-мл.; перевод с англ. А.Г. Кудряшова; под ред. Н.А. Бушуева. – М: Техносфера, 2013. – 615 с.
3. Толковый терминологический словарь. Углеродные материалы / Сост. О.Е. Константинова. – М.: ФГУП «НИИГрафит», 2010. – 290 с. Отв. ред. Котосонов А.С., Островский В.С., Шашло В.В.

УДК 666.9.015.22

Чжо Мьо Манн, Мин Хейн Хтет, Потапова Е.Н., Бурлов И.Ю.

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Чжо Мьо Манн - магистрант 2-го года обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

Мин Хейн Хтет – аспирант 2-го года обучения факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Потапова Екатерина Николаевна - д.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; e-mail: potapova.e.n@muctr.ru

Бурлов Иван Юрьевич – к.т.н., преподаватель 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 рассмотрены вопросы синтеза сульфоалюминатного клинкера на основе промышленных отходов. В результате проведенных исследований по определению кинетики связывания оксида кальция и образования клинкерных минералов, были определены оптимальные сырьевые компоненты и режимы обжига для синтеза сульфоалюминатного клинкера.

Ключевые слова: сульфоалюминатный цемент, энергоэффективность, сульфоалюминат кальция, рентгенофазовый анализ

PRODUCTION OF SULF ALUMINATE CLINKERS BASED ON INDUSTRIAL WASTE

Kyaw Myo Mann, Min Hein Htet, Potapova E.N., Burlov I.Y.

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

The article deals with the synthesis of sulfoaluminate clinker based on industrial waste. As a result of the studies conducted to determine the kinetics of calcium oxide binding and the formation of clinker minerals, optimal raw materials and firing modes for the synthesis of sulfoaluminate clinker were determined.

Введение

Производство сульфоалюминатных цементов более экономично и экологично, чем производство портландцементов, поскольку выделяется меньше парникового газа CO₂. Это сокращение зависит от состава сульфоалюминатных цементов и обусловлено тремя факторами:

- меньшие выбросы в результате кальцинирования/декарбонизации в печах;
- более низкая температура клинкерообразования, следовательно, требуется меньше топлива;
- легче измельчается, что означает сокращение косвенных выбросов.

В идеале сульфатированные клинкера (САК) содержат только одну фазу – сульфоалюминат кальция C₄A₃S̄. Однако любые сырьевые материалы и отходы промышленности всегда содержат примесные элементы, прежде всего β-SiO₂ (кварц). Поэтому в реальных клинкерах, помимо сульфоалюмината кальция, могут содержаться и другие фазы – белит C₂S, геленит C₂AS, алюмоферрит C₄AF, моноалюминат кальция CA и волластонит CS. Соотношение между этими фазами во многом определяет свойства получаемых цементов [1]. Для производства сульфоалюминатного клинкера требуются материалы трех групп, разделенных по содержанию основных оксидов [2]:

- известняки, мела – оксид кальция CaO;
- бокситы – оксид алюминия Al₂O₃;
- гипсы, гипсо-ангидриты - оксид серы SO₃.

Сульфоалюминатные клинкеры представляют собой широкий спектр фазовых соединений, но все они содержат йелимит (сульфоалюминат кальция) совместно с белитом, алюмоферритом кальция и другими второстепенными компонентами, такими как CA, CS и др. [3]. Поскольку сульфоалюминатный цемент должен содержать не менее 40% сульфоалюмината кальция, то требуется использовать большое количество бокситов - дефицитного сырья. Поэтому разработка технологии сульфоалюминатного цемента с использованием промышленных отходов представляет практический интерес [4-5]. При использовании сульфоалюминатного клинкера можно получить быстротвердеющие и быстро схватывающиеся предварительно напряженные цементы, которые могут быть использованы в суровых условиях Арктики.

Экспериментальная часть

Для получения сульфоалюминатного клинкера в работе использовали известняк (АО «Подольскцемент»), шлак вторичной переплавки алюминия (г. Мценск), гипсовый камень (г. Новомосковск) и боксит (Северо-Онежский, Архангельская обл.).

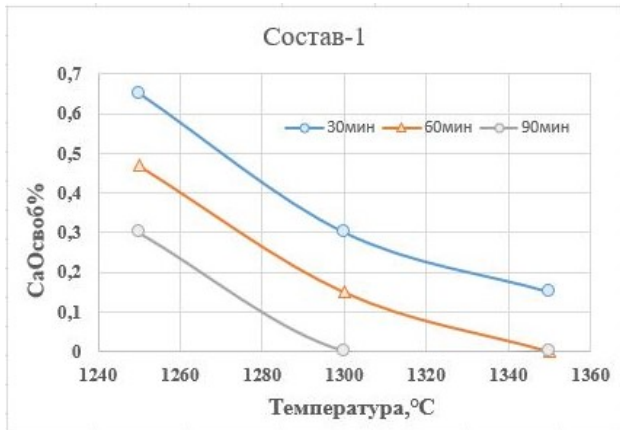
По методике расчета сырьевых смесей Т.В.Кузнецовой [6] были составлены 2 смеси: состав 1 содержал известняк, шлак и гипсовый камень, а состав 2 – известняк, шлак, боксит и гипсовый камень (табл.1). В расчетах были взяты следующие модульные характеристики: сульфатный модуль

применялся равным $\hat{S}_M = 0,26$ и алюминатный модуль - $A_M = 1,82$.

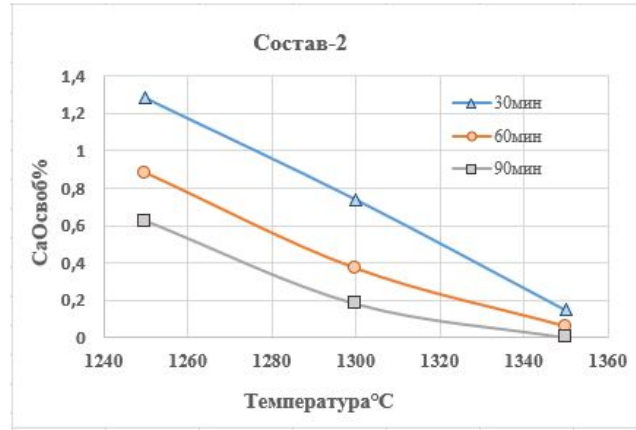
Сырьевые смеси обжигались при температурах 1250, 1300 и 1350 °C с выдержкой 30, 60 и 90 мин. Степень полноты прохождения реакций минералообразования оценивали по усвоению оксида кальция (рис. 1).

Таблица 1. Состав сырьевых смесей

Составы	Содержание компонентов, мас.%			
	Известняк	Шлак	Бокситы	Гипсовый камень
Состав 1	51,21	39,18	-	9,61
Состав 2	50,72	10,00	28,81	10,47



а



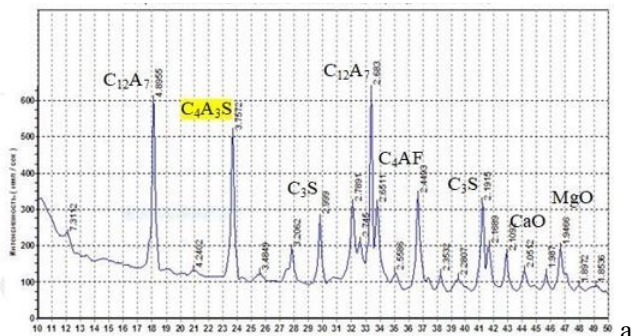
б

Рис. 1 Влияние температуры и времени обжига на содержание свободного оксида кальция в клинкерах

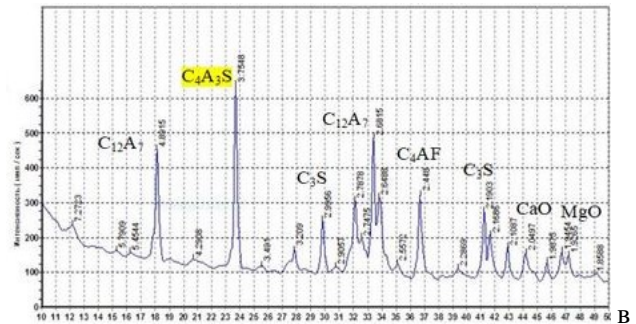
Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что усвоение оксида кальция в клинкерах состава 1 протекает более интенсивно, чем для состава 2. Содержание свободного CaO 0,3-0,7 мас.% для состава 1 достигается при температуре обжига 1250 °C, а для состава 2 – только при температуре 1300 °C. Полностью усваивается оксид кальция, а, следовательно, и завершаются процессы минералообразования, для состава 1 – при температуре 1300 °C в течение 90 мин, или при 1350 °C в течение 60

мин, а для состава 2 – при 1350 °C за 90 мин. Такое изменение скорости связывания оксида кальция можно объяснить примесными элементами, содержащимися в шлаке вторичной переплавки алюминия, которые могут образовывать твердые растворы с промежуточными фазами сульфоалюминатного клинкера и ускорять синтез основных фаз.

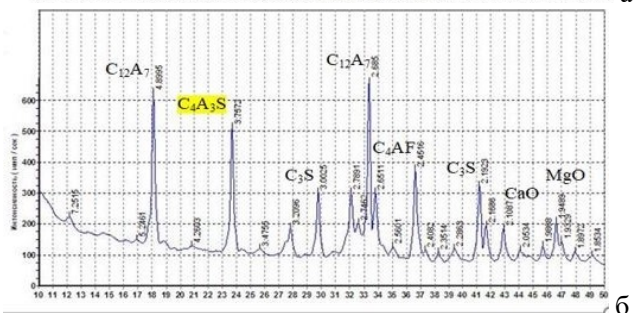
Полученные по разным режимам клинкера были изучены методом рентгенофазового анализа (рис. 2 и 3)



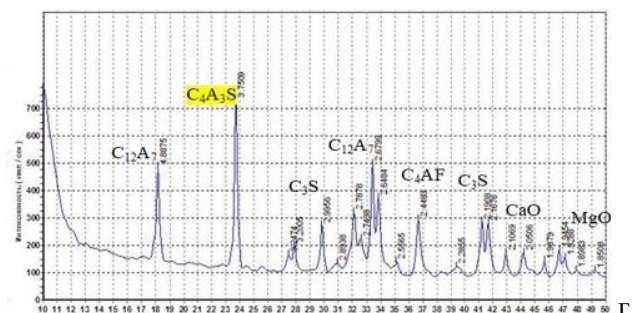
а



б



в



г

Рис. 2 Рентгенограммы обожженных клинкеров состава 1: а – 1250 °C, 30 мин; б – 1250 °C, 90 мин; в – 1300 °C, 60 мин; г – 1350 °C, 60 мин

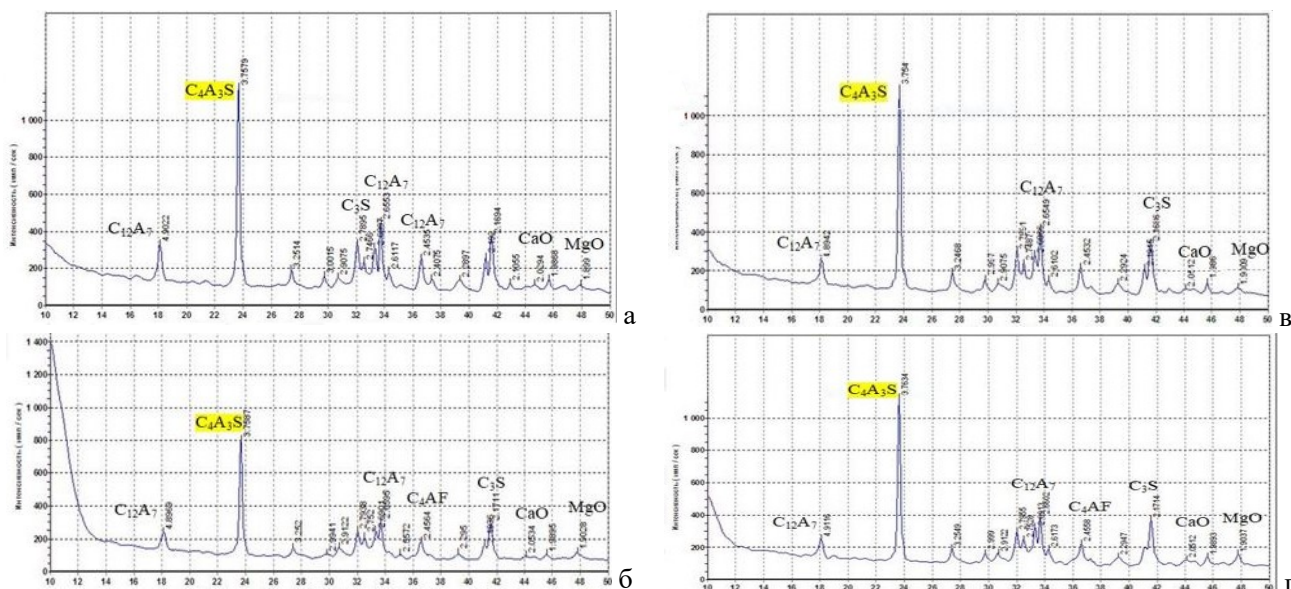


Рис.3 Рентгенограммы обожженных клинкеров состава 2:
 а – 1250 °С, 30 мин; б – 1250 °С, 90 мин; в – 1300 °С, 60 мин; г – 1350 °С, 60 мин

При обжиге состава 1 при температуре 1250 °С в клинкере преобладает фаза майенита $C_{12}A_7$, вне зависимости от времени обжига. При повышении температуры в клинкере увеличивается количество САК, но майенит также продолжает образовываться. Наибольшее содержание сульфоалюмината кальция и меньшее количество майенита образуется при обжиге состава 1 при температуре 1300 °С в течение 60 мин.

При обжиге состава 2 наблюдается несколько иная картина: уже при температуре 1250 °С образуется более 85 % сульфоалюмината кальция и незначительное количество майенита. При увеличении времени спекания до 60 мин количество сульфоалюмината кальция увеличивается до 90 %, а затем при обжиге в течение 90 мин начинает снижаться. При температуре 1300 °С максимальное количество сульфоалюмината кальция (95%) образуется при обжиге в течение 60 мин. Увеличение температуры обжига не приводят к изменению количества САК.

Анализируя полученные результаты можно сказать, что примесные элементы в алюминатном шлаке активизируют, в первую очередь, синтез майенита, который является не желательной фазой сульфоалюминатного цемента. Поэтому лучшим составом следует считать состав 2, полученный на основе боксита и алюминатного шлака.

Заключение

На основе вторичных материалов (отходов промышленности) синтезированы сульфоалюминатные клинкеры и изучены процессы фазообразования. Сульфоалюминатный клинкер получается при обжиге разработанных сырьевых

смесей при температуре 1250 °С с выдержкой в 1 час. Усвоение свободного оксида кальция в клинкерах, полученных из состава 2, протекает менее интенсивно, чем в клинкере состава 1, видимо, за счет синтеза майенита. Однако, максимальное количество сульфоалюмината кальция образуется в клинкере состава 2, в котором в качестве алюминатного компонента используется композиция боксита и алюминатного шлака.

Список литературы

1. Самченко С.В. Сульфатированные алюмоферриты кальция и цементы на их основе. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2004. 120 с.
2. Королев В.К., Бурлов И.Ю. Синтез и исследование свойств сульфоалюминатного цемента// Успехи в химии и химической технологии, 2021, Т.35, № 4. С. 50-52.
3. Aranda, M.A.G.; De la Torre, A.G. Sulfoaluminate cement in Eco-efficient concrete; PachecoTorgal, F. Ed.; Jalali, S. Ed. Labrincha, J. Ed., Woodhead Publ. Cambridge. 2013, 488–522.
4. Бакеев Д.В. Технология сульфатсодержащего цемента на низкоалюминатном сырье: диссертация ... кандидата технических наук: 05.17.11 / Д.В. Бакеев; [Место защиты: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева]. Москва, 2010. 190 с.
5. Баженова С.И., Алимов Л.А. Высококачественные бетоны с использованием отходов промышленности// Вестник МГСУ. 2010. № 1. С. 226–230.
6. 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.

УДК 666.221.6

Шахгильдян Г.Ю., Ветчинников М.П., Наумов А.С., Сигаев В.Н.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА И ИОНАМИ ЭРБИЯ

Шахгильдян Георгий Юрьевич – кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Ветчинников Максим Павлович – кандидат химических наук, ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Наумов Андрей Сергеевич – аспирант 3-го года обучения кафедры химической технологии стекла и ситаллов

Сигаев Владимир Николаевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов; vlad.sigaev@gmail.com.

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

Рассмотрено влияние условий термообработки на оптические свойства калиевоалюмофосфатных стекол, допированных ионами Er^{3+} и золотом. Показано, что низкотемпературная обработка позволяет повысить интенсивность люминесценции редкоземельного активатора, тогда как формирование плазмонных наночастиц золота в стекле приводит к тушению люминесценции. Спектры комбинационного рассеяния света демонстрируют отсутствие структурных перестроек в стекле в ходе термической обработки.

Ключевые слова: стекло, люминесценция, наночастицы золота, локализованный поверхностный плазмонный резонанс, редкоземельные ионы.

SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF PHOSPHATE GLASSES, ACTIVATED BY GOLD NANOPARTICLES AND ERBIUM IONS

Shakhgildyan G.Yu., Vetchinnikov M.P., Naumov A.S., Sigaev V.N.

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

The effect of heat treatment conditions on the optical properties of potassium aluminophosphate glasses doped with Er^{3+} ions and gold is considered. It is shown that low-temperature treatment makes it possible to increase the luminescence intensity of a rare-earth activator, while the formation of plasmonic gold nanoparticles in glass leads to the luminescence quenching. The Raman spectra demonstrate the absence of structural rearrangements in the glass during heat treatment.

Key words: glass, luminescence, gold nanoparticles, localized surface plasmon resonance, rare-earth ions

Введение

Стекла, содержащие наночастицы (НЧ) благородных металлов (в частности, серебра или золота) и ионы редкоземельных элементов (Nd^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} и др.), в последние десятилетия являются объектами многочисленных исследований. Растущий интерес к данным объектам обусловлен возможностью усиления интенсивности люминесценции редкоземельных ионов за счет НЧ благородных металлов, образование и рост которых может быть осуществлен путем термообработки стекол или при воздействии на них лазерного излучения [1]. Достижение повышенной интенсивности люминесценции в таких стеклах открывает широкие возможности для их использования в фотонике, оптоэлектронике и лазерной технике [2].

Известно, что усиление люминесценции редкоземельных ионов в стеклах может быть достигнуто за счет эффекта локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР), характерного для НЧ благородных металлов. Однако результаты ряда исследований показывают, что такие плазмонные НЧ, напротив, могут приводить к тушению люминесценции за счет безизлучательного переноса энергии [3-5]. В этом отношении перспективным направлением исследований может стать изучение возможности усиления интенсивности

люминесценции редкоземельных ионов так называемыми «доплазмонными» частицами или молекулярными кластерами благородных металлов. Электронная структура таких частиц представляет собой дискретные энергетические уровни со значительной запрещенной зоной между наивысшей занятой и низшей незанятой молекулярными орбиталями, что обеспечивает высокую вероятность излучательных переходов и, как следствие, высокую эффективность их люминесценции в отсутствие эффекта ЛППР [6, 7]. Таким образом, изучение оптических свойств стекол с изменяющимся размером НЧ от кластеров до более крупных плазмонных НЧ представляет особый интерес.

В настоящей работе исследовано изменение оптических свойств фосфатных стекол, допированных золотом и ионами эрбия, в зависимости от температуры обработки вблизи их температуры стеклования (T_g).

Экспериментальная часть

Для проведения исследований были синтезированы стекла составов xEr_2O_3 ; $0,8SnO_2$; $8,3BaO$; $17,7K_2O$; $10,0Al_2O_3$; $4,7SiO_2$; $7,1B_2O_3$; $(51,3-x)P_2O_5$ ($x=0$ и 1 мол.%) с добавкой $0,003$ мол.% золота (сверх 100%) или без неё, обозначенных далее как Р-Ау, Р-АуЕг, Р и Р-Ег, соответственно. Приготовление шихты велось с использованием реагентов квалификации не ниже «хч»: Er_2O_3 , SnO_2 , $BaCO_3$,

K_2CO_3 , $Al(OH)_3$, SiO_2 , H_3BO_3 , H_3PO_4 и $HAuCl_4$ из расчета на получение 150 г стекла. Синтез стекол осуществлялся методом варки в кварцевых тиглях в лабораторной электрической печи с SiC нагревателями при температуре 1400°C с выдержкой в течение 1 ч. Стекломасса выработывалась в подогретую металлическую форму. Полученные отливки отжигались в муфельной печи при температуре 450°C в течение 4 ч с последующим инерционным охлаждением до комнатной температуры. Описанная методика синтеза обеспечила получение стекол, отличающихся высокой прозрачностью, отсутствием пузырей и полной рентгеноаморфностью. При этом стекла, содержащие добавку Er_2O_3 , обладали слабой розовой окраской, вызванной поглощением ионов Er^{3+} .

Изучение полученных стекол методом дифференциально-сканирующей калориметрии с применением калориметра NETZSCH STA F3 Jupiter позволило определить их температуры T_g , значения которых составили $(512-519) \pm 2^\circ C$. Плотность стекол, установленная методом гидростатического взвешивания, составила $2,72-2,77 \text{ г/см}^3$. Анализ полученных результатов показал, что введение в состав стекол добавки Er_2O_3 приводит к возрастанию их T_g и плотности, тогда как допирование золотом приводит к малым изменениям данных величин, сопоставимым с уровнем погрешности выполненных измерений. Выявленные тенденции можно объяснить высокой молярной массой и тугоплавкостью Er_2O_3 , а также крайне малой концентрацией вводимой добавки золота относительно остальных компонентов.

Термообработка образцов стекол составов P-Au и P-AuEr, которую проводили с использованием муфельной печи в температурном интервале 400-550°C в течение 1 ч, привела к появлению интенсивной красной окраски стекол, обработанных при температурах 520 и 550°C. При более низких температурах обработки (400-490°C) окраска образцов оставалась визуально неизменной. Для проведения спектральных измерений образцы исходных и термообработанных стекол были отшлифованы и отполированы.

Спектры поглощения изучаемых стекол регистрировались в спектральном диапазоне 200-1600 нм с использованием двухлучевого спектрофотометра Shimadzu UV-3600. Схожий вид

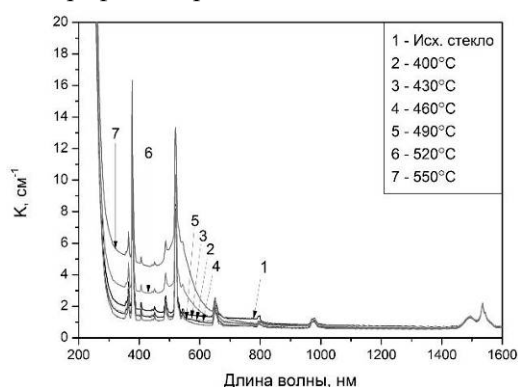


Рис. 1 Спектры поглощения стекла состава P-AuEr, термообработанного при различных температурах

спектральных кривых был зафиксирован для исходных и термообработанных в температурном интервале 400-490°C образцов стекол обоих составов. При этом, на спектрах, полученных для стекол состава P-AuEr (рис. 1), заметно наличие ряда отдельных полос поглощения, относящихся к 4f-4f электронным переходам в ионах Er^{3+} из основного состояния $^4I_{15/2}$ в возбужденные $^2G_{7/2}$, $^2G_{9/2}$, $^4G_{11/2}$, $^2H_{9/2}$, $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$ [8]. Для образцов стекол обоих составов, термообработанных при температурах 520 и 550°C, наблюдалось возникновение и усиление интенсивности полосы поглощения с максимумом в области 530 нм, обусловленной ЛППР НЧ золота. Исходя из полученных спектров поглощения, можно предположить, что термообработка изучаемых стекол при 400-490°C ($<T_g$) приводит к образованию субнанометровых кластеров золота ($<1-2 \text{ нм}$), а при температурах обработки 520 и 550°C ($>T_g$) – к формированию более крупных, плазмонных НЧ золота и, как следствие, появлению характерной красной окраски стекол.

Запись спектров люминесценции стекол осуществлялась с помощью спектрофлуориметра SDL-2 при возбуждении на длине волны 532 нм, соответствующей максимуму полосы ЛППР НЧ золота и переходам $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ и $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ в ионах Er^{3+} . Выбор данной длины волны обусловлен возможностью непосредственного изучения влияния НЧ золота на люминесценцию возбужденных ионов Er^{3+} . Спектры, записанные для образцов стекол составов P-Er и P-AuEr, характеризовались широкой полосой с максимумом в области 1530 нм, соответствующей переходу $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. При этом интенсивность данной полосы для исходного и термообработанного при 400°C образцов стекла состава P-AuEr была примерно на 35% выше, чем для стекла состава P-Er (рис. 2). Дальнейшее повышение температуры обработки стекол, напротив, привело к тушению их люминесценции. Можно предположить, что наблюдаемое усиление люминесценции вызвано передачей энергии с кластеров золота на ионы Er^{3+} , тогда как тушение люминесценции, вероятно, связано с деактивацией возбужденных состояний ионов Er^{3+} поверхностными плазмонами НЧ золота (эффект «плазмонного растворителя») [4] и растущим поглощением света на длине волны возбуждения.

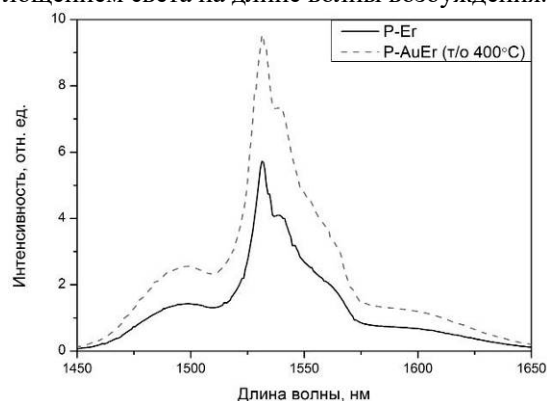
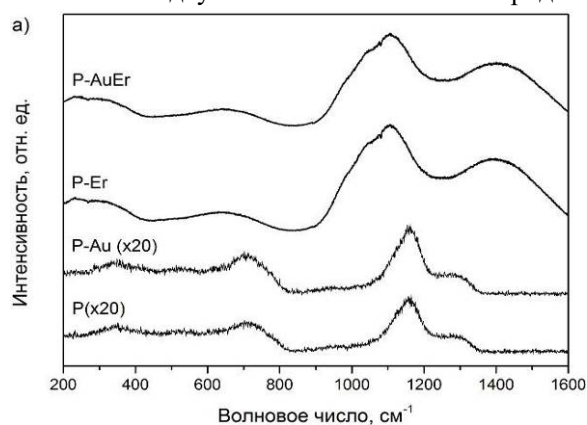


Рис. 2 Спектры люминесценции стекол составов P-Er и P-AuEr (термообработанного при 400°C)

Структурные особенности синтезированных стекол были изучены методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) при помощи конфокального КР-спектрометра ИНТЕГРА СПЕКТРА. В качестве источника возбуждения КР был использован аргоновый лазер, работающий на длине волны 514,5 нм. Лазерный пучок фокусировался в пятно размером ~1 мкм на глубину ~10 мкм от поверхности изучаемого образца с помощью объектива Mitutoyo 100X (числовая апертура 0,7). Для всех синтезированных стекол спектры КР характеризуются тремя основными полосами с максимумами в областях 650-700, 1050-1200 и 1250-1450 см^{-1} (рис. 3а), связанными с колебаниями связей в фосфатных тетраэдрах PO_4 с двумя мостиковыми кислородами (тетраэдры Q^2). Полоса при 650-750 см^{-1} относится к симметричным колебаниям мостиковой связи P-O-P, тогда как полосы при 1050-1150 и 1300-1400 см^{-1} обусловлены симметричными и асимметричными колебаниями связи O-P-O с двумя мостиковыми кислородами,



соответственно [9]. Стоит отметить, что полосы для стекол, содержащих добавку Er_2O_3 , характеризовались заметно большей интенсивностью и смещением в сторону меньших или больших значений волновых чисел. Данные эффекты могут быть связаны с люминесценцией ионов Er^{3+} , вызванной излучением используемого аргонового лазера и деполимеризацией фосфатной сетки стекол, происходящей при введении ионов-модификаторов Er^{3+} , соответственно. В свою очередь, введение золота, согласно полученным спектрам, не оказало влияния на структуру как исходных, так и термообработанных стекол составов P-Au и P-AuEr (рис. 3б). Вероятно, причиной данного явления может служить невозможность обнаружения изменений в структуре изучаемых фосфатных стекол методом КР-спектроскопии при введении сверхмалых добавок золота и термически индуцированном формировании соответствующих кластеров и НЧ.

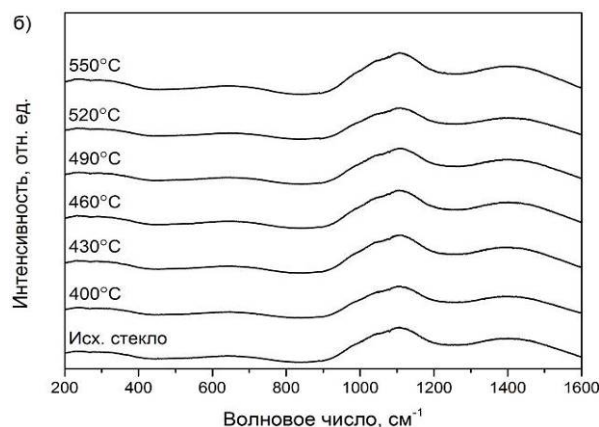


Рис. 3 Спектры КР синтезированных стекол (а) до термообработки; (б) после термообработки

Заключение

Показана возможность усиления и тушения люминесценции ионов Er^{3+} в калиевоалюмофосфатном стекле, содержащем золото, термообработками в температурном интервале 400-550°C. Полученные результаты могут стать отправной точкой для проведения дальнейших исследований, направленных на установление оптимальных условий для эффективного усиления люминесценции редкоземельных ионов за счет формирования кластеров золота и разработки на основе данных стекол новых материалов для лазерной техники.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-53-04037.

Список литературы

1. G.Yu. Shakhgildyan et al. One-step micromodification of optical properties in silver-doped zinc phosphate glasses by a femtosecond direct laser writing // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018. Vol. 481. P. 634-642.
2. I. Soltani et al. Effect of silver nanoparticles on spectroscopic properties of Er^{3+} doped phosphate glass // *Optical Materials*. 2015. Vol. 46. P. 454-460.
3. T. Som et al. Synthesis and enhanced photoluminescence in novel $\text{Au}_{\text{core}}\text{Au}-\text{Ag}_{\text{shell}}$ nanoparticles

embedded Nd^{3+} -doped antimony oxide glass hybrid nanocomposites // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2011. Vol. 112. P. 2469-2479.

4. J.A. Jimenez. Influence of Ag nanoparticles on the luminescence dynamics of Dy^{3+} ions in glass: the "plasmonic diluent" effect // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. Vol. 15. P. 17587-17594.
5. J.A. Jimenez. Optical properties of Eu^{3+} -doped aluminophosphate glass with a high concentration of silver and tin // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2016. Vol. 27. P. 372-379.

6. S. Link et al. Visible to infrared luminescence from a 28-atom gold cluster // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002. Vol. 106. P. 3410-3415.
7. E. Roduner. Size matters: why nanomaterials are different // *Chemical Society Reviews*. 2006. Vol. 35. P. 583-592.
8. W.T. Carnall et al. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} // *The Journal of Chemical Physics*. 1968. Vol. 49. P. 4424-4442.
9. A.K. Yadav et al. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. P. 67583-67609.

УДК 666.651.4

Шведова П.Н., Вершинин Д.И.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КЕРАМИКА $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ С ДОБАВКОЙ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$

Шведова Полина Николаевна – магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва 125047, Миусская площадь, дом 9; polinashvedova2307@gmail.com.

Вершинин Дмитрий Игоревич - ассистент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе получена керамика на основе $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ с температурой спекания $950\text{ }^\circ\text{C}$ для миниатюризации электронных компонентов и их производства по технологии низкотемпературного со-обжига керамики (НСК, LTCC). Исследовано влияние спекающей добавки эвтектического состава в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$, а также ее концентрации, на процесс спекания и свойства керамики в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$. Разработанная керамика, полученная при температуре $950\text{ }^\circ\text{C}$ и содержащая спекающую добавку в количестве 3 мас. % характеризуется плотностью $4,22\text{ г/см}^3$, диэлектрической проницаемостью $\epsilon_r = 20,8$ и тангенсом угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = 0,008$.

Ключевые слова: керамические диэлектрики; низкотемпературная сообжиговая керамика; эвтектическая добавка

LOW-TEMPERATURE CERAMICS $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ WITH AN ADDITIVE IN THE $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ SYSTEM Shvedova P.N.¹, Vershinin D.I.¹

¹ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Moscow, Russia)

In the work we obtained ceramics based on $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ with a sintering temperature of $950\text{ }^\circ\text{C}$ for miniaturizing electronic components and their production using the technology of low temperature co-fired ceramics (LTCC). We researched how a sintering additive of eutectic composition in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ system and its concentration influence the sintering process and properties of ceramics in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ system. The produced ceramics, that was obtained at a temperature of $950\text{ }^\circ\text{C}$ and contains a sintering additive in the amount of 3 wt. %, is characterized by a density of 4.22 g/cm^3 , a dielectric permittivity of $\epsilon_r = 20.8$ and a factor of the dielectric loss angle $\text{tg } \delta = 0.008$.

Keywords: ceramic dielectrics; low-temperature co-firable ceramics; eutectic additive

Введение

Активное развитие беспроводных телекоммуникаций высокочастотного диапазона влечет за собой необходимость получения миниатюрных и высокопроизводительных электронных устройств [1]. Их компактизация, при условии сохранения высокого уровня свойств возможна, если использовать керамические материалы, которые демонстрируют следующие значения диэлектрических свойств: относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon_r = 20-50$, тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = 0,001$ и ниже.

Перспективной технологией производства керамических диэлектриков является технология низкотемпературной керамики совместного обжига (НСК, LTCC). В качестве токопроводящего слоя в данной технологии часто используется металлизация на серебре в силу его низкого удельного сопротивления. Температура плавления такой металлизации составляет $961\text{ }^\circ\text{C}$, поэтому обжиг керамики необходимо проводить при меньшей температуре [2].

С точки зрения требований к уровню диэлектрических свойств, перспективны материалы на основе диоксида титана, который обладает $\epsilon_r = 114$ и $\text{tg } \delta = 0,004$ [3], в частности, материалы на основе соединений в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ (LZT)

[4]. В литературе сообщается о получении соединения $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ при температуре $1075\text{ }^\circ\text{C}$ [5], что не позволяет использовать его в технологии НСК. Одним из перспективных способов снижения температуры спекания при сохранении необходимого уровня диэлектрических свойств является введение эвтектических добавок.

Целью работы являлось получение керамики на основе $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ с температурой спекания ниже $961\text{ }^\circ\text{C}$ для технологии НСК, обладающей электрофизическими свойствами, позволяющими использовать ее в микроволновой технике, а именно: $\epsilon_r > 20$ и $\text{tg } \delta < 1 \cdot 10^{-3}$. В данной работе для снижения температуры спекания керамики использовали эвтектику в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ (LZB).

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов для синтеза соединения $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ использовали Li_2CO_3 , ZnO и TiO_2 чистоты «ч» и выше. Стехиометрические соотношения порошков смешивали в валковой мельнице в среде ацетона с мелющими телами из корунда в течение 24 часов. Полученную суспензию высушивали в сушильном шкафу при температуре $85\text{ }^\circ\text{C}$. Далее полученный порошок дважды протирали через сито с размером ячеек $0,5\text{ мм}$.

Синтез соединения проводили при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$, со скоростью нагревания 2 град/мин и

выдержкой 4 часа. Измельчение полученного порошка проводили так же, как до прокаливания.

В качестве исходных материалов для синтеза эвтектики в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ использовали Li_2CO_3 , ZnO и H_3BO_3 чистоты «ч» и выше. Исходные компоненты смешивали в валковой мельнице с корундовыми мелющими телами в среде ацетона в течение 8 часов. Затем суспензию высушивали в сушильном шкафу при 85°C , полученный порошок дважды протирали через сито с размером ячеек 0,5 мм. Синтез эвтектики проводили методом расплавления с последующей закалкой. Для этого расплавляли смесь при 950°C в корундовых тиглях с выдержкой при конечной температуре 1 час. Полученный расплав сливали в сосуд с проточной водой. После синтеза порошок измельчали в мельнице планетарного типа мелющими телами из диоксида циркония в среде ацетона в течение 4 часов. После измельчения суспензию помещали в сушильный шкаф с температурой среды 85°C . Высушенный порошок дважды протирали через сито с размером ячеек 0,5 мм.

Полученный порошок $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ смешивали с порошком спекающей добавки в валковой мельнице в течение 4 часов с корундовыми мелющими телами в среде ацетона. Количество добавки составило 1, 3 и 5 мас. %. Образцы формовали методом одноосного двухстороннего прессования в виде балочек ($40 \times 6 \times 4$ мм) и дисков (22×5 мм). Давление прессования составило 100 МПа. Обжиг отформованных образцов проводили при 850 , 900 и 950°C со скоростью нагревания 2 град/мин и выдержкой при конечной температуре 2 часа.

Для полученных образцов определяли среднюю плотность (ρ_{cp}) и открытую пористость (I_o) методом гидростатического взвешивания, предел прочности при трехточечном изгибе (σ) и диэлектрические свойства, а именно: относительную диэлектрическую проницаемость (ϵ_r) и тангенс угла диэлектрических потерь ($tg \delta$). Фазовый состав определял по результатам рентгенофазового анализа (РФА), а изучение микроструктуры проводили при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Обсуждение результатов

По результатам РФА (рис. 1) максимальный выход фазы $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ при 900°C и выдержке 4 часа составляет 60 %, оставшиеся 40 % соответствуют фазе ZnTiO_3 . Наличие двух фаз свидетельствует о том, что синтез проходит не полностью. Так как ZnTiO_3 имеет структуру типа перовскита и высокое значение ϵ_r , которое изменяется от 4,5 до 5,0 [6], то наличие фазы ZnTiO_3 может оказать положительное влияние на диэлектрические свойства материала.

Согласно результатам СЭМ (рис. 2), порошок представлен частицами неправильной формы, близкой к кубической, размер частиц варьируется от 189 до 387 нм. Таким образом, полученный после синтеза порошок имеет субмикронный размер, что

удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к дисперсности сырья для производства керамических диэлектриков.

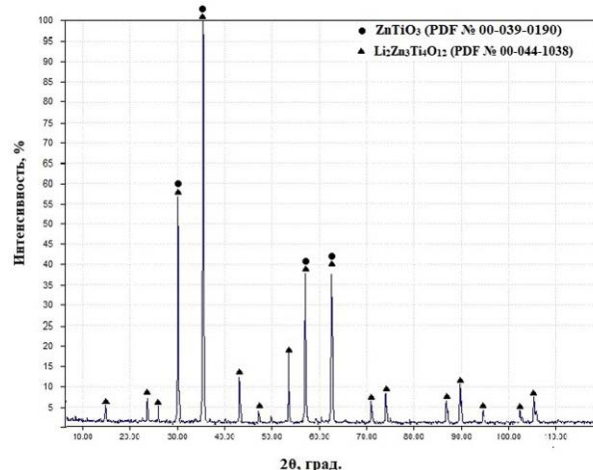


Рис. 7 Результаты РФА порошка в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$, прокаленного при температуре 900°C

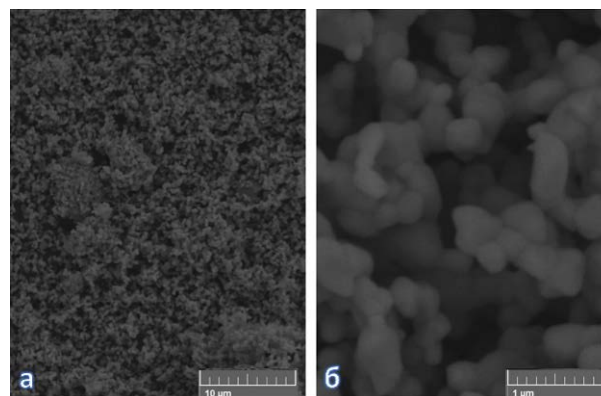


Рис. 8 Результаты СЭМ порошка в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$, прокаленного при температуре 900°C : а) увеличение 5000х; б) увеличение 50000х

По результатам определения средней плотности и открытой пористости (рис. 3) можно заключить следующее: при введении эвтектической добавки в количестве 1 мас. % и 3 мас. % у образцов наблюдается рост средней плотности (от $3,40$ до $4,21$ г/см³ и от $3,60$ до $4,21$ г/см³ соответственно) и снижение открытой пористости (от 28,3 до 2,4% и от 22,7 до 1,3% соответственно), что обусловлено спеканием керамики по жидкофазному механизму. Средняя плотность образцов с 5 мас. % достигает максимума ($4,14$ г/см³) уже при температуре 850°C и при повышении температуры до 900°C не изменяется, однако при 950°C наблюдается уменьшение плотности до $4,13$ г/см³. Пористость образцов также уменьшается с 1,9 % при 850°C до 1,6 % при 900°C , а затем возрастает до 1,7 % при 950°C , что свидетельствует о пережоге материала. Таким образом, несмотря на интенсивное спекание образцов с 5 мас. % добавки LZB при температурах $850-900^\circ\text{C}$, наиболее плотнопеченного состояния удастся достичь при концентрации 3 мас. % и температуре обжига 950°C .

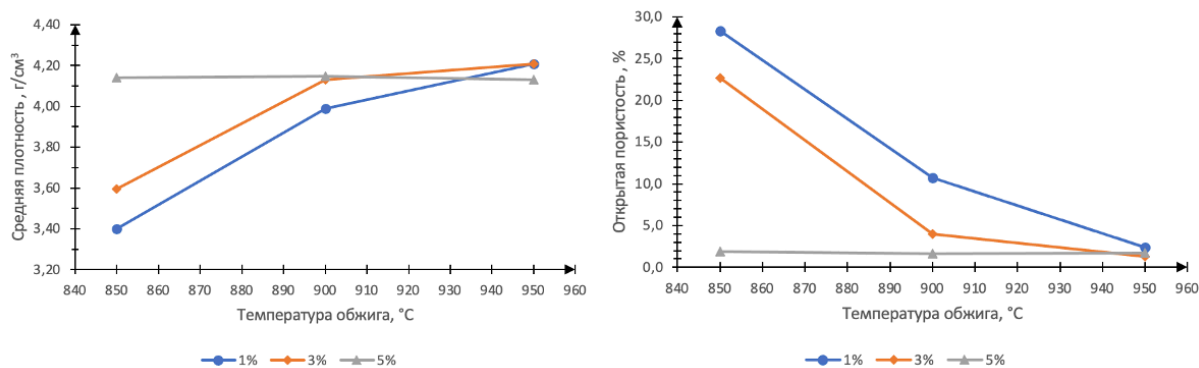


Рис. 9 Зависимость средней плотности от температуры обжига образцов и зависимость открытой пористости от температуры обжига образцов

В результате определения предела прочности при трехточечном изгибе образцов (рис. 4) установлено, что с повышением как температуры обжига, так и концентрации спекающей добавки, значение σ возрастает для всех составов. Увеличение прочности образцов во всех случаях обусловлено уплотнением материала в ходе спекания, а также уменьшением доли пор в объеме материала. Наибольшая прочность соответствует образцам, с концентрацией спекающей добавки 3 мас. % и полученным при температуре обжига 950 °C и составляет 62 МПа. Для образцов данного состава соответствует минимальная пористость и максимальная плотность.

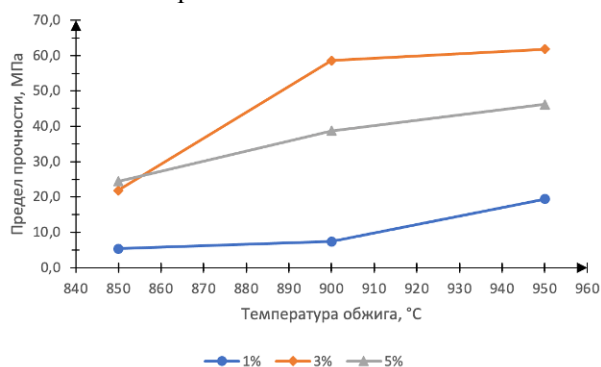


Рис. 4 Зависимость предела прочности при изгибе от температуры обжига образцов

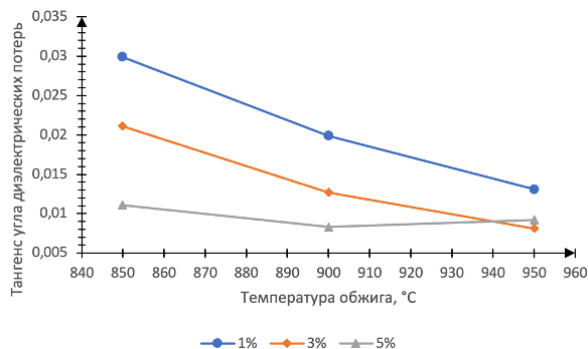
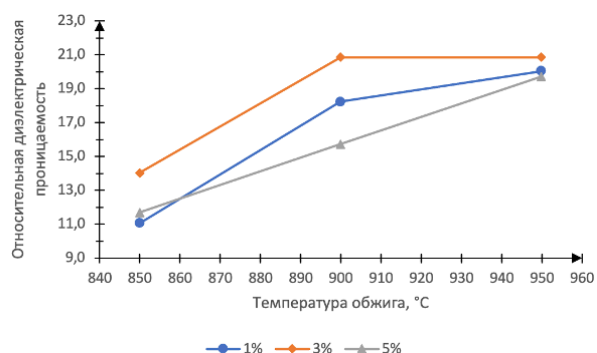


Рис. 5 Зависимость относительной диэлектрической проницаемости образцов от температуры обжига образцов и зависимость тангенса угла диэлектрических потерь образцов от температуры обжига

Значения тангенса угла диэлектрических потерь с повышением температуры обжига образцов (рис. 5) уменьшаются, что также свидетельствует об улучшении диэлектрических свойств образцов. Так, значения $\tan \delta$ для образцов с 1 мас. % добавки

Диэлектрические свойства материалов по мере увеличения температуры обжига улучшаются. На представленной зависимости диэлектрической проницаемости от температуры обжига (рис. 5) наиболее выделяются образцы с добавкой в количестве 3 мас. %. Для них при изменении температуры обжига с 850 до 950 °C значения диэлектрической проницаемости возрастают с 14,0 до 20,9. Для образцов с 1 мас. % и 5 мас. % добавки значения диэлектрической проницаемости изменяются от 11,0 до 20,0 и от 11,7 до 19,7 соответственно. Рост диэлектрической проницаемости во всех случаях обусловлен тем, что с увеличением температуры обжига структура материалов становится более плотной, то есть менее пористой. Для образцов, содержащих добавку в количестве 1 мас. % значения относительной диэлектрической проницаемости достигают необходимого уровня значений только при температуре обжига 950 °C, что обусловлено наличием остаточной пористости в количестве 2,4 %. При этом, максимальные значения ϵ_r соответствуют составу с 3 мас. % LZB. При повышении концентрации до 5 мас. % значения диэлектрической проницаемости несколько меньше, что обусловлено низкими значениями ϵ_r фаз добавки.

изменяются от 0,029 до 0,013 при температурах обжига от 850 до 950 °C, для образцов с 3 мас. % от 0,021 до 0,008 и для образцов с 5 мас. % от 0,011 до 0,009. Значения тангенса угла диэлектрических потерь уменьшаются за счет уменьшения пористости

материалов, а также уменьшения числа дефектных границ кристаллов в ходе процессов спекания и рекристаллизации.

Заключение

В ходе исследования установлено, что введение эвтектической добавки в системе $\text{Li}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3$ позволяет снизить температуру спекания керамики на основе $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ с $1075\text{ }^\circ\text{C}$ до $900\text{-}950\text{ }^\circ\text{C}$ за счет реализации жидкофазного механизма спекания.

Оптимальным количеством спекающей добавки системы LZB в исследуемом материале следует считать 3 мас. %. При этом количестве добавки и обжиге при температуре $950\text{ }^\circ\text{C}$ керамические образцы в рамках проведенного эксперимента достигают наиболее плотного состояния ($\rho_{\text{ср}} = 4,22\text{ г/см}^3$ и $P_o = 0,7\text{ }%$), а также демонстрируют необходимый уровень диэлектрических свойств ($\epsilon_r = 20,8$, $\text{tg } \delta = 0,008$) и предела прочности ($\sigma = 62\text{ МПа}$). Диэлектрические свойства и низкая температура обжига полученных керамических материалов удовлетворяют условиям технологии НСК и пригодны для производства высокочастотных электронных устройств и их миниатюризации.

Список литературы

1. Вендик И.Б. Миниатюрные СВЧ устройства с применением LTCC-технологии.
2. Кондратюк Р. LTCC – низкотемпературная совместно обжигаемая керамика // Наноиндустрия. Выпуск #2/2011. С. 26-30.
3. Толкачева А.С. Технология керамики для материалов электронной промышленности: учеб. пособие. В 2 ч. Ч. 1 / А.С. Толкачева, И.А. Павлова. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 124 с.
4. M.T. Sebastian, Dielectric Materials for Wireless Communication // Elsevier Science. 2008. P. 668.
5. Sayyadi-Shahraki, E. Taheri-Nassaj, S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, H. Barzegar-Bafrooei. Low temperature cofirable $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ microwave dielectric ceramic with $\text{Li}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3$ glass additive. J Mater Sci: Mater Electron (2014) 25:355–360.
6. O. Yamaguchi, M. Morimi, H. Kawabata, and K. Shimizu. Formation and transformation of ZnTiO_3 . J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) C97–C98.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

**Совета молодых ученых, специалистов и студентов (СМУСС)
РХТУ им. Д.И. Менделеева**

ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVI

№ 3 (252)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых, специалистов и студентов (СМУСС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9