

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIII

№ 4

Москва
2019

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 XXXIII,
У78 № 4 (214). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019. – 145 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2019», XXXIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2019», 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

Романов Н.А., Алексеев Р.О., Савинков В.И., Сигаев В.Н.

**ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА В СИСТЕМЕ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$ С ВЫСОКИМ
ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ..... 8**

Козловская Е.А., Сенина М.О., Педченко М.С., Швецов А.А., Лемешев Д.О.

**ВЛИЯНИЕ УПЛОТНЯЮЩЕЙ ДОБАВКИ ОКСИДА БОРА НА СВОЙСТВА
КЕРАМИКИ ИЗ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ 11**

Перепелицына С.Е., Корчунов И.В., Потапова Е.Н.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА МОРОЗОСТОЙКОСТЬ ЦЕМЕНТА 14

Курбатов А.Ю., Ветрова М.А., Рыбина Е.О.

ЛАЗЕРНАЯ УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ДЕФЕКТОСКОПИЯ ПИРОГРАФИТА..... 17

Бойко А.В., Сенина М.О., Лемешев Д.О.

**ПРОЗРАЧНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ С
ДОБАВКОЙ ОКСИДА БОРА 20**

Маурус А.А., Тюрин И.Д., Смирнов Д.С., Игнатъева Е.С., Голубев Н.В.

**РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СТЕКЛОКЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-}$
 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$ 23**

Воронин В.М., Северенков И.А., Строганова Е.Е., Клименко Н.Н.

**ВЛИЯНИЕ ИОНООБМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ПОРОШКОВ
ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕЧЁННЫХ СИТАЛЛОВ 26**

Калякина Г.Е., Ветрова М.А., Моисеева Н.А.

**ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ
ПИРОГРАФИТА 29**

Авлезова А.Э., Кривобородов Ю.Р.

**СВОЙСТВА ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ
СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА 32**

Адилова В.С., Спиридонов Ю.А., Сигаев В.Н.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ МАГНИЙАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ
СИТАЛЛОВ ДЛЯ ИОНООБМЕННОГО УПРОЧНЕНИЯ 34**

Аунг Чжо Ньейн, Беляков А.В.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ В СИСТЕМЕ Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 37

Беляков А.В., Тихомирова И.Н., Макаров А.В.

ЗАВИСИМОСТЬ АНИОННОГО СТРОЕНИЯ ЛИТИЕВОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА ОТ ВИДА СЫРЬЕВОГО КРЕМНЕЗЕМИСТОГО КОМПОНЕНТА 39

Боровикова С.О., Потапова Е.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ РАСТВОРНЫХ СМЕСЕЙ..... 42

Бурцева О.А. Лукина Ю.С.

КАЛЬЦИЙ ФОСФАТНЫЕ МАТРИКСЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ИЗГОТОВЛЕНИИ ХИРУРГИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ..... 45

Власова Е.Ю., Белова А.И., Сычева Л.И.

СОСТАВЫ И СВОЙСТВА ГИПСОВЫХ ФОРМОВОЧНЫХ СМЕСЕЙ..... 48

Голосова А.С., Клименко Н.Н., Делицын Л.М.

ВЛИЯНИЕ ВИДА ЩЕЛОЧНОГО АКТИВАТОРА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ТЭК 51

Грузнов М.А., Файков П.П.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ SiC - $MgAl_2O_4$ - $Y_3Al_5O_{12}$ -АРМИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ..... 54

Даниелян А.Т., Андреев Д.В.

СИНТЕЗ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДОМ ИТТРИЯ..... 58

Данилова Н.В., Кривобородов Ю.Р.

СВОЙСТВА ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА ПРИ ВВЕДЕНИИ В ЕГО СОСТАВ ГИДРОАЛЮМИНАТНОЙ ДОБАВКИ 60

Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТАННЫХ ГЛИН НА ПРОЧНОСТЬ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА 63

Елизарова Ю.А., Захаров А.И.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ..... 66

Есин Э.А., Макаров Н.А., Лепешкин Е.Д.

ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ 69

Жариков Е.В., Файков П.П., Штец Д.С.

**ВЛИЯНИЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ НА СВОЙСТВА
СИНТЕЗИРУЕМЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК..... 72**

Журавлёв А.В., Липатьев А.С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.

**ЛОКАЛЬНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ САМАРИЙСОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛА
НЕПРЕРЫВНЫМ ЛАЗЕРОМ 75**

Зенкин М.И., Атапин А.А., Макаров Н.А.

**КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КОРУНДА, АРМИРОВАННАЯ
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ 78**

Зырянов М.С., Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Макаров Н.А.

**СИНТЕЗ ПОРОШКООБРАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Mo_2C - WC ДЛЯ
УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ 81**

Романенко А.А., Щелокова Л.С., Бузов А.А.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОМОЛА ЦИНК-ФОСФАТНОГО ЦЕМЕНТА И ЕГО СВОЙСТВА ... 84

Йе Йинг Аунг, Макаров Н.А.

КОРУНДОВАЯ КЕРАМИКА С ДОБАВКОЙ ТИТАНАТА МАРГАНЦА 87

Каримова К.Х., Савинков В.И., Сигаев В.Н.

**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА СТЕКОЛ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ
НАПОЛНИТЕЛЕЙ В СТЕКЛОИОНОМЕРНЫХ ЦЕМЕНТАХ ДЛЯ
СТОМАТОЛОГИИ 89**

Романенко А.А., Бузов А.А.

**ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ЦИНК-ФОСФАТНОГО ЦЕМЕНТА ОТ ПЛОТНОСТИ
ЖИДКОСТИ ЗАТВЕРЕНИЯ 92**

Козлова Е.О., Тарбаева Н.А., Игнатъева Е.С., Голубев Н.В., Сигаев В.Н.

**ВЛИЯНИЕ Al_2O_3 НА ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АКТИВИРОВАННЫХ Ni^{2+}
СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ Li_2O - Na_2O - Ga_2O_3 - SiO_2 - GeO_2 95**

Козлова С.М., Файков П.П., Копылов Ю.Л.

ТВЕРДОФАЗОВЫЙ СИНТЕЗ Yb:LuYAG 98

Корчунов И.В., Перепелицына С.Е., Потапова Е.Н.

**ВЛИЯНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ
ЦЕМЕНТНОЙ МАТРИЦЫ 101**

Лвин Аунг Сатт, Беляков А.В.

**ВЫСОКОПОРИСТЫЕ ЯЧЕЙСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА
АЛЮМИНИЯ 104**

Михайлов А.А., Федотов С.С., Степко А.А., Пиянзина К.И., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНОПОРИСТОГО СТЕКЛА НА
ЛАЗЕРНУЮ ЗАПИСЬ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В ОБЪЕМЕ СТЕКЛА 106**

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

**ОБРАТИМАЯ ЛАЗЕРНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ
ЛИТИЕВОНИОБИЕВОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА 109**

Павлова А.Д., Лотарев С.В., Липатьев А.С., Сигаев В.Н.

**ФЕМТОСЕКУНДНОЕ ЛАЗЕРНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ
СВИНЦОВОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА С87-2..... 112**

Парамонова Н.Д., Вартамян М.А.

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ (ОБЗОР) 115**

Педченко М.С., Швецов А.А., Р.Б. Акаев, К.В. Ужegov, М.О. Сенина, Д.О. Лемешев

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА
КЕРАМИКИ ИЗ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ..... 118**

Помигуева А.И., Федотов С.С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРЕШЕТОК В ОБЪЕМЕ
НАТРИЕВОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ..... 121**

Росохина Л.А., Пашков О.Д., Вартамян М.А.

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕЙСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК
ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ (ОБЗОР)..... 124**

Сигаев В.Н., Савинков В.И., Клименко Н.Н., Шахгильдян Г.Ю.

**ПРОЗРАЧНЫЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ЛИТИЕВОАЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ С КОЭФФИЦИЕНТОМ
ЛИНЕЙНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫМ
ВБЛИЗИ НУЛЯ..... 127**

Строкова Я.А., Клименко Н.Н.

**КОМПЛЕКСНАЯ ЩЕЛОЧНО-ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ
ГРАНУЛИРОВАННОГО ДОМЕННОГО ШЛАКА..... 130**

Урбанов А.В., Гаврилова Н.Н., Макаров Н.А.

**ПОЛУЧЕНИЕ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ..... 133**

Фирсова Ю.А., Сигаев В.Н., Гулюкин М.Н., Храмогин Д.А.

ВЫСОКОПРЕЛОМЛЯЮЩИЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 136

Хусаинов И.Н., Вершинин Д.И., Макаров Н.А.

КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ С ДОБАВКОЙ $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 138

Червонцева А.В., Акимова Е.М., Коняшкина А.Ю., Строганова Е.Е.

**ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ГЛАЗУРЕЙ НА ОСНОВЕ ЯПОНСКИХ ТРАДИЦИЙ
КЕРАМИКИ СИНО 141**

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

УДК 666.227.7

Романов Н.А., Алексеев Р.О., Савинков В.И., Сигаев В.Н.

ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА В СИСТЕМЕ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ С ВЫСОКИМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Романов Николай Александрович, студент 4 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева;

Алексеев Роман Олегович, аспирант, ведущий инженер кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, e-mail: alexeev-roma@mail.ru;

Савинков Виталий Иванович к.т.н., с.н.с. Международной лаборатории функциональных материалов на основе стекла им. П.Д. Саркисова РХТУ им. Д. И. Менделеева;

Сигаев Владимир Николаевич, д.х.н. профессор, зав. кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева;

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

Синтезированы высокопреломляющие стекла в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ в широком диапазоне составов. Исследованные составы, в зависимости от содержания компонентов, характеризуются изменением показателя преломления и плотности в пределах 1,7–1,91 и 4,10–4,58 г/см³ соответственно и высоким коэффициентом пропускания в видимой и ближней ИК области.

Ключевые слова: оптическое стекло, показатель преломления, редкоземельные элементы, плотность.

OPTICAL GLASSES IN $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ SYSTEM WITH HIGH REFRACTIVE INDEX

Romanov N.A., Alexeev R.O., Savinkov V.I., Sigaev V.N.

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

High refractive glasses in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ system have been synthesized in a wide range of compositions. The studied compositions, depending on the content of the components, are characterized by a change in the refractive index and density within 1,70–1,91 and 4,10–4,58 g/cm³ respectively and a high transmittance in the visible and near IR regions.

Keywords: optical glass, refractive index, rare earth elements, density.

Среди небольшого количества высокопреломляющих оптических стекол значительную часть занимают свинецсодержащие стекла. Они могут обладать показателем преломления n_d (2,0 и больше), высокой дисперсией показателя преломления, хорошим светопропусканием в видимой области и рядом других оптических свойств, при этом плотность свинцовых стекол (флинтгов) может достигать значений 5–6 г/см³. Однако современные экологические стандарты вынуждают производителей отказываться от оксида свинца и других соединений тяжелых металлов в составах стекол, в связи с тем, что они пагубно влияют на экологическую обстановку и на здоровье человека, нарушая процессы биохимического синтеза [1].

На основании вышеперечисленного факта появляется актуальная проблема, которая заключается в разработке высокопреломляющих оптических стекол, не содержащих в составе оксидов тяжелых металлов. Необходимо синтезировать бессвинцовые стекла, соответствующие современным экологическим нормам и которые в сочетании с некоторыми

оптическими характеристиками, соответствующих современным тенденциям оптического стеклоделия, а именно: разработка стекла с высоким n_d (>1,7), стекла с высоким v_d (>60), стекла с высоким n_d и высоким v_d , стекла с высоким n_d и низким v_d , а так же стекла с низким значением T_g (<600 °С) и пониженной плотностью [2] позволят усовершенствовать современные оптические системы.

Уже в середине XX века стала проявляться тенденция в использовании редкоземельных и других высокополяризующих оксидов в качестве модификаторов (например, TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и другие), которые могут обеспечить высокий показатель преломления стекла. Для получения высокопреломляющего стекла необходимо использовать максимально возможное количество модифицирующих компонентов. Однако с ростом их содержания возрастает склонность таких стекол к кристаллизации или аморфному фазовому разделению. Как следствие, необходимо находить компромиссные решения между достижениями высоких значений оптических постоянных стекол и их

технологичностью. Исследования последних лет показали, что есть принципиальная возможность получения стеклообразных материалов с высоким показателем преломления без использования стеклообразующих компонентов [3–5]. Тем не менее, получение таких материалов традиционными методами не представляется возможным.

В данной работе для получения высокопреломляющих стекол была выбрана трехкомпонентная система $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ с высокими концентрациями нестеклообразующих оксидов. Для определения области стеклообразования был осуществлен ряд лабораторных варок в широком диапазоне составов. Температурный режим был выбран основываясь на литературных данных работы [6], где максимальная температура варки составляла $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Варку осуществляли в платиновых тиглях в высокотемпературных печах с SiC нагревателями. При проведении рентгенофазового анализа первых синтезированных образцов было установлено, что выбранная температура варки недостаточна, т.к. наблюдается непровар. В дальнейшем температура варки и выдержки постепенно увеличивались на $50\text{ }^\circ\text{C}$ до достижения температуры, при которой наблюдался однородный расплав. Скорость подъема температуры и время выдержки оставались неизменными для всех синтезированных составов.

Из литературных данных [7] известно, что в двухкомпонентной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ область устойчивого стеклообразования находится в интервале концентраций оксида лантана 22–28 мол.%. При концентрациях оксида лантана до 22 мол.% составы характеризуются стабильной ликвацией в расплаве, а при концентрации оксида лантана выше 28 мол.% составы кристаллизуются на этапе выработки. В данном исследовании было показано, что добавление к двухкомпонентной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ оксида ниобия в количестве от 0 до 30 мол.% удается расширить известные интервалы области устойчивого стеклообразования и подавить стабильную ликвацию расплавов. Определенная в данной работе область стеклообразования изображена на рисунке 1.

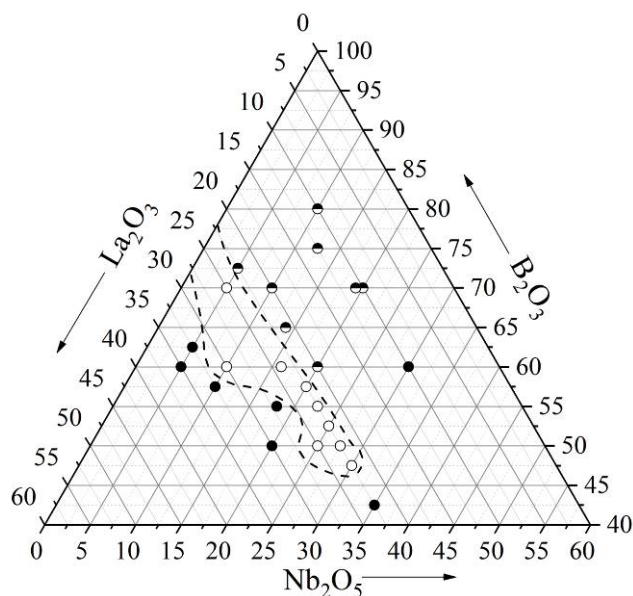


Рисунок 1. Диаграмма синтезированных составов в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ (⊙ – стабильная ликвация, ● – кристаллизация, ○ – стекло)

С помощью рентгенофазового анализа было установлено, что в случае стабильной ликвации непрозрачная поверхностная фаза является аморфной с незначительной степенью кристаллизации. Стекла, образующие область стеклообразования не проявили склонности к фазовому разделению и полностью рентгенаморфны. Составы, содержащие свыше 30 мол.% оксида лантана или оксида ниобия кристаллизуются при выработке, что так же подтверждается их рентгенограммами.

Зависимость показателя преломления и плотности составов в зависимости от содержания оксида ниобия при фиксированном количестве оксида лантана представлена на рисунке 2. Полученные экспериментальные значения находятся в линейной зависимости (в пределах доверительного интервала). В области стеклообразования показатель преломления и плотность изменяются в пределах $1,70\text{--}1,91$ и $4,10\text{--}4,58\text{ г/см}^3$ соответственно. Как показатель преломления, так и плотность, возрастают с увеличением содержания оксида ниобия. Максимальное значение показателя преломления $n_d = 1,91$ характерно для образца, содержащего 30 мол.% оксида ниобия. Стекла обладают светопропусканием (75–80%) в видимой и ближней ИК области. Анализ спектров пропускания (рисунок 3) свидетельствует о том, что при увеличении содержания оксида ниобия в стекле край фундаментального поглощения смещается в сторону больших длин волн, что проявляется окрашиванием образцов с высоким содержанием оксида ниобия.

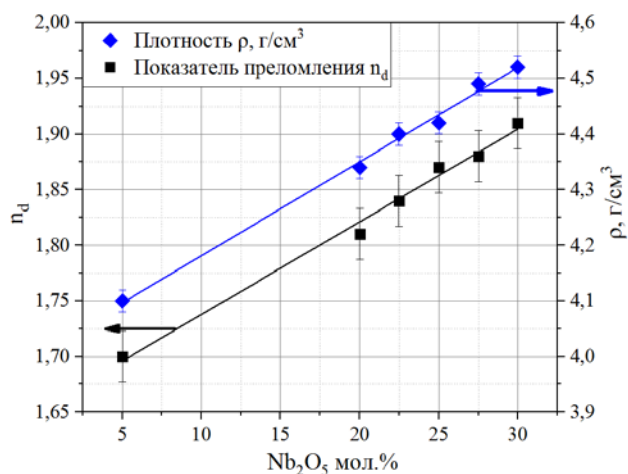


Рисунок 2. Зависимость показателя преломления и плотности стекол от содержания оксида ниобия при постоянном количестве оксида лантана равному 22,5 мол. %

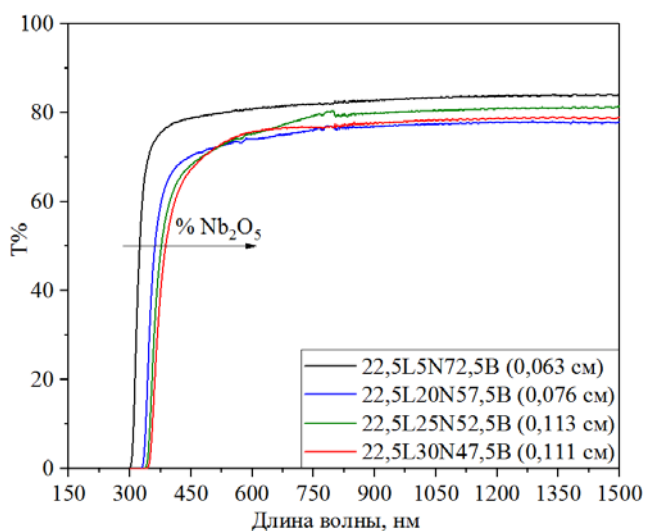


Рисунок 3. Спектры пропускания стекол системы La₂O₃-Nb₂O₅-B₂O₃

Таким образом, изменяя соотношения компонентов в составе можно производить синтез стекол с различными значениями показателя преломления и плотности в вышеописанных пределах. На основе этой системы можно

осуществлять разработку целого ряда бесвинцовых высокопреломляющих стекол с различными значениями показателя преломления путем модифицирования их другими компонентами или путем сочетания двух- и трехкомпонентных систем.

Список литературы

1. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (recast) // Official Journal of the European Union. 8 June 2011.
2. Hartmann P. and other. Optical glass and glass ceramic historical aspects and recent developments: a Schott view // Applied optics. 2010. Vol. 49, № 16. P. 157–176.
3. Masuno A. et al. Thermal and optical properties of La₂O₃-Nb₂O₅ high refractive index glasses // Optical Materials Express. 2014. Vol. 4, № 4. P. 710–718.
4. Yoshimoto K. et al. Thermal stability, optical transmittance, and refractive index dispersion of La₂O₃-Nb₂O₅-Al₂O₃ glasses // Journal of the American Ceramic Society. 2015. Vol. 98, № 2. P. 402–407.
5. Mao Z. et al. Optical properties, thermal stability, and forming region of high refractive index La₂O₃-TiO₂-Nb₂O₅ glasses // Journal of the American Ceramic Society. 2018. Vol. 101, № 4. P. 1500–1507.
6. Fragoso W.D., de Mello Donegá C., Longo R.L. A structural model of La₂O₃-Nb₂O₅-B₂O₃ glasses based upon infrared and luminescence spectroscopy and quantum chemical calculations // Journal of non-crystalline solids. 2005. Vol. 351, № 37–39. P. 3121–3126.
7. Chakraborty I.N., Shelby J.E., Condrate R.A. Properties and structure of lanthanum borate glasses // Journal of the American Ceramic Society. 1984. Vol. 67, № 12. P. 782–785.

УДК 546.05, 666.3-16, 535.8

Козловская Е.А., Сенина М.О., Педченко М.С., Швецов А.А., Лемешев Д.О.

ВЛИЯНИЕ УПЛОТНЯЮЩЕЙ ДОБАВКИ ОКСИДА БОРА НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Козловская Елена Алексеевна, обучающийся группы Н-46 кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, e-mail: kozlovskaya.elen163@gmail.com

Сенина Марина Олеговна, аспирант 4 года кафедры химической технологии керамики и огнеупоров

Педченко Мария Сергеевна, обучающийся группы МН-14 кафедры химической технологии керамики и огнеупоров

Швецов Алексей Анатольевич, обучающийся группы МН-14 кафедры химической технологии керамики и огнеупоров

Лемешев Дмитрий Олегович, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров

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

В данной работе рассмотрена актуальность получения керамики на основе алюмомагниевого шпинели с уплотняющей добавкой оксида бора. Прекурсор шпинели получен методом обратного химического соосаждения. Изучено влияние концентрации уплотняющей добавки на свойства керамики.

Ключевые слова: прозрачная керамика, оптическая керамика, алюмомагниевого шпинель, уплотняющие добавки, оксид бора.

INFLUENCE OF COMPACT BORON OXIDE ADDITIVE ON PROPERTIES OF CERAMICS FROM MAGNEZIUM-ALUMINATE SPINEL

Kozlovskaya E.A., Senina M.O., Pedchenko M.S., Shvetsov A.A., Lemeshev D.O.

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

In this paper the relevance of the development of obtaining ceramics based on magnesium- aluminate spinel with a boron oxide compact additive is considered. The spinel precursor has been obtained by the method of reverse chemical co-precipitation. The influence of the concentration of compact additive on the properties of ceramics is investigated.

Key words: transparent ceramics, optical ceramics, magnesium-aluminate spinel, compact additives, boron oxide.

В современном мире перспективным направлением развития керамической промышленности является производство оптически прозрачной керамики. Интерес связан с применением керамических изделий в оборонной промышленности в качестве забрал для шлемов и броневых окон гражданского и военного транспорта. Помимо стойкости против ударов, пуль и осколков защитные материалы должны обладать высоким уровнем прозрачности, низкой массой, устойчивостью против воздействия агрессивных сред, а также огнеупорностью.

В настоящее время активно применяются технологии получения прозрачной брони на основе оксинитрида алюминия (AlON) и сапфира, которые обладают превосходными функциональными свойствами. Однако, процесс производства изделий из данных материалов требует больших финансовых и энергетических затрат ввиду использования дорогостоящего оборудования и высоких температур. В этой связи остается актуальной проблема поиска новых, более совершенных, материалов и методов получения оптической керамики.

В конце 60-х годов прошлого столетия высокое признание получила алюмомагниевого шпинель $MgAl_2O_4$ (АМШ) благодаря своим ценным свойствам, включающим химическую инертность к действию агрессивных сред, термоустойчивость, низкую плотность, высокие механические показатели, а также превосходные оптические свойства [1]. По свойствам шпинель не уступает аналогам – AlON и сапфиру – однако, имеет перед ними технологические преимущества. Важными достоинствами керамики на основе АМШ, прежде всего, являются изотропность структуры, обусловленная кубическим строением решетки, и доступность сырьевых материалов. Таким образом, можно сделать вывод о том, что алюмомагниевого шпинель характеризуется как перспективный материал в сфере создания прозрачной керамики.

Для получения материалов с высокой степенью прозрачности необходимо добиваться совершенства технологического процесса посредством применения специальных методов качественной подготовки шихты, которые называют химическими. Одним из наиболее перспективных методов следует считать соосаждение из водных растворов, поскольку он не

требует применения специального оборудования и высоких температур, а также характеризуется относительно коротким временем проведения реакции.

Известно, что обязательным условием создания прозрачной керамики является полное отсутствие пористости в ней. Этому добиваются, применяя дорогостоящие и трудоемкие способы, такие как искровое плазменное спекание (ИПС), горячее прессование (ГП) и горячее изостатическое прессование (ГИП). Но многочисленные исследования, проводившиеся за долгие годы, позволили сделать удивительные открытия, касающиеся улучшения методов спекания изделий из шпинели. Было установлено, что добавление V_2O_5 , LiF и некоторых других соединений благоприятно влияет на понижение температуры спекания и подавление высокоскоростного роста зерен, что способствует понижению пористости материала [3].

Авторы работ [4, 5] исследовали влияние добавки оксида бора на процесс спекания шпинельной керамики методом ГИП и ИПС при температуре 1300 °С. Результаты эксперимента показывают, что введение добавки V_2O_5 в количестве 0,15 мас. % значительно снижает пористость и увеличивает светопропускание материала в видимом спектре до 80% при ГИП и до 70% при ИПС. В дальнейшем, в работе [2] было изучено влияние добавки V_2O_5 в количестве 0-10 мас. % на свойства керамики, полученной спеканием в вакууме при 1700°С. В результате эксперимента было выявлено, что для получения высокого светопропускания и низкой пористости необходимо вводить не более 7 мас. % оксида бора.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что, комбинируя вакуумное спекание с введением уплотняющей добавки, можно получить материал с низкой пористостью и высокой прозрачностью, не применяя дорогостоящего оборудования.

В данном исследовании для получения прекурсора шпинели использован метод обратного соосаждения из водных растворов посредством распыления насыщенного раствора нитратов магния и алюминия, взятых в стехиометрическом соотношении (в пересчете на оксиды: MgO – 28,33 мас. %, Al_2O_3 – 71,67 мас. %; с учетом потерь при прокаливании) в избыток раствора-осадителя, в качестве которого использован водный раствор аммиака. Затем, на основании результатов дифференциально-термического анализа (рис. 1) подобрана оптимальная температура обжига порошка прекурсора для получения фазы АМШ.

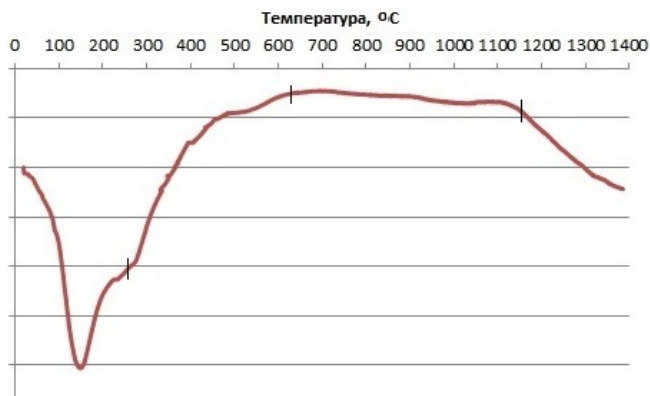


Рис. 1 – Результат дифференциально-термического анализа смеси нитратов магния и алюминия

Из графика видно, что при температуре 270 °С происходит удаление химически связанной воды, образование шпинели начинается при 630 °С, а конец кристаллизации шпинели приходится на 1150 °С. Таким образом, оптимальной температурой обжига для синтеза АМШ является 1200 °С.

Выбор метода синтеза и температуры обжига подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 2), которые показывают наличие фазы алюмомагниево-шпинели.

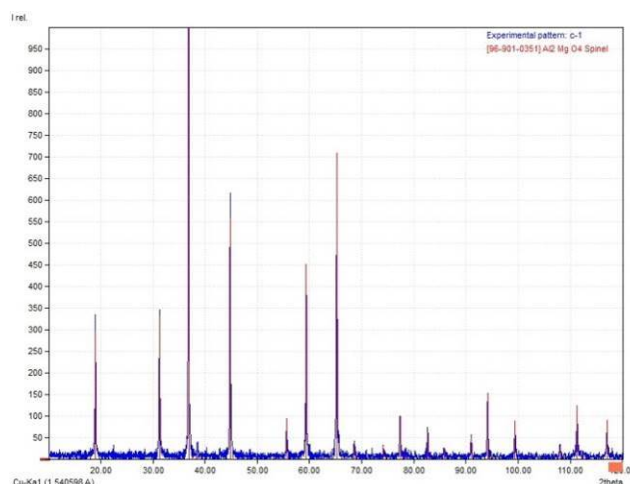


Рис. 2 – Результат рентгенофазового анализа синтезированной АМШ

Для снижения пористости в качестве добавки выбран оксид бора, в количестве 5-7 мас. % с шагом 0,5, который введен в порошок шпинели мокрым способом. Смешение проводилось в течение 15 минут в планетарной мельнице, а в качестве жидкой фазы выбран ацетон.

Формование полуфабрикатов осуществлялось методом полусухого прессования при давлении прессования 100 МПа с парафином и раствором четыреххлористого углерода в качестве временной технологической связки (ВТС). Удаление ВТС проведено при температуре 1100 °С, а обжиг образцов – при температуре 1700 °С в вакууме с временем выдержки 3 часа.

В результате проведенных операций были получены следующие данные открытой пористости и средней плотности обожженных образцов (рис. 3, 4).

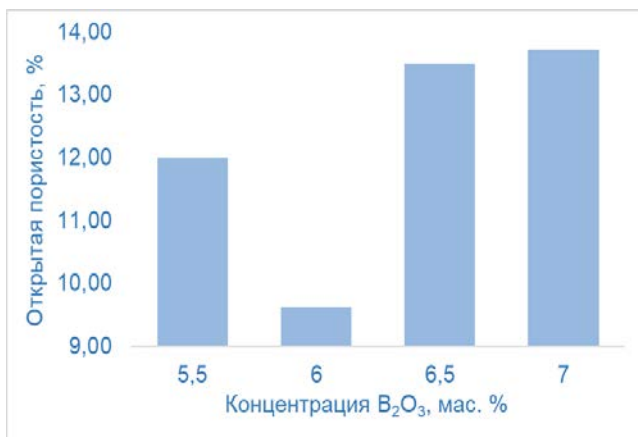


Рис. 3 – Влияние концентрации B_2O_3 на открытую пористость керамики



Рис. 4 – Влияние концентрации B_2O_3 на среднюю плотность керамики

Из графиков видно, что лучшие показатели открытой пористости и средней плотности наблюдаются при добавлении 6 мас. % оксида бора. С дальнейшим увеличением концентрации

повышается пористость и снижается плотность. Эти данные говорят о том, что концентрация оксида бора в количестве 6 мас. % является оптимальной для получения высокоплотной керамики из шпинели, полученной методом химического соосаждения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00507.

Литература

1. Л.Т. Павлюкова, Е.С. Лукин, Н.А. Попова. Прозрачная керамика из алюмомагнезиальной шпинели // Тезисы докладов «VII конкурс проектов молодых ученых». 2013. с. 28-29.
2. М. О. Сенина [и др.]. Влияние концентрации добавки оксида бора на спекание и свойства керамики на основе алюмагниевого шпинели // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: материалы XIII Международной научно-технической конференции – Минск, 2018.
3. Ling Bing Kong, Yizhong Huang, Wenxiu Que, Tianshu Zhang, Sean Li, Jian Zhang, Zhili Dong, Dingyuan Tang. Transparent Ceramics / Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering. – 2015.
4. Tsukuma K. Transparent $MgAl_2O_4$ spinel ceramics produced by HIP post-sintering. Journal of the Ceramic Society of Japan 2006; 114(1334):802-6.
5. S. Sarıdaş, G. Göller, O. Yücel, F. Şahin. Production and Characterization of Magnesium Aluminate Spinel ($MgAl_2O_4$) Ceramics with Light Transmission by Spark Plasma Sintering / 18th International Metallurgy & Materials Congress 2016. 145-148.

УДК 691.542

Перепелицына С.Е., Корчунов И.В., Потапова Е.Н.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА МОРОЗОСТОЙКОСТЬ ЦЕМЕНТА

Перепелицына Светлана Евгеньевна, студентка 4 курса бакалавриата кафедры технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов ; svetla1997na@mail.ru;

Корчунов Иван Васильевич, аспирант, кафедры технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Потапова Екатерина Николаевна, д.т.н., профессор кафедры химической технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов.

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

В статье представлены результаты совместного влияния пластифицирующих и противоморозных добавок на свойства цемента. Выявлена и обоснована необходимость снижения водоцементного отношения и пористости для получения составов, обладающих высокой прочностью, и морозостойкостью. На основе проведенного исследования сделан вывод о том, что применение комплекса добавок уменьшает количество воды затворения, сохраняет подвижность, и в результате позволяет получить высокопрочные и долговечные материалы.

Ключевые слова: портландцемент, прочность цемента, морозостойкость, пластифицирующая добавка, морозостойкая добавка, пористость.

INFLUENCE OF ADDITIVES ON FROST RESISTANCE OF CEMENT

Perepelitsyna S.E., Korchunov I.V., Potapova E.N.*

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

The article presents the results of the joint influence of plasticizing and antifreeze additives on the properties of cement. The necessity of reducing the water-cement ratio and porosity to obtain compositions with high strength and frost resistance is revealed and substantiated. On the basis of the study, it was concluded that the use of a complex of additives reduces the amount of mixing water, retains mobility, and as a result allows to obtain high-strength and durable materials.

Keywords: portland cement, cement strength, frost resistance, plasticizing additive, frost resistant additive, porosity.

На сегодняшний день строительство вне зависимости от назначения возводимых строений характеризуется высокими требованиями к качеству материалов. На строительном рынке лидирующую позицию занимают цементные бетоны.

Конструкции из данного материала подвержены морозной деструкции, воздействию агрессивных сред. Из-за низких температур, высокой влажности возможно разрушение материалов и сооружений в целом задолго до истечения срока эксплуатации [1-2]. В настоящее время бетон используется повсюду. Это дороги, гидросооружения, кроме того бетон используют при создании несущих опор и балок, и допускать их разрушение нельзя.

Чтобы получить материал с требуемыми свойствами, технологи зачастую вводят в составы различные виды добавок. Так для получения высокопрочной и долговечной конструкции используют пластифицирующие и противоморозные добавки, либо их комплексы. Данные добавки должны сочетаться между собой, кроме того удешевлять процесс производства [3].

Поэтому целью данной работы является разработка составов цемента с комплексными добавками, введение которых позволит получить цементный камень с высокой прочностью и морозостойкостью.

Для исследований были выбраны водоредуцирующие добавки: лигносульфонат (далее ПЛ1) – пластифицирующая добавка; Flow Cast A (ПЛ2) – суперпластифицирующая добавка; LG (ПЛ3) – гиперпластифицирующая добавка.

В качестве противоморозной добавки использовали: Sika Antifreeze FS-1 (далее ПМД).

Ранее была проделана работа по исследованию индивидуальных добавок на свойства цементного камня. Наилучшие результаты были получены при введении 0,7 % добавки ПЛ1, 0,5 % ПЛ2, 0,5 % LG ПЛ3. Эти концентрации были взяты для создания комплексной добавки пластификатор-противоморозная добавка.

Содержание противоморозной добавки изменяли от 0,1 % до 1,5 %. Определение нормальной плотности показало, что при введении в состав ЦЕМ+ПЛ1 до

1,0 % противоморозной добавки содержания нормальной густоты снижается, и в дальнейшем не изменяется. Для составов ЦЕМ+Пл2 и ЦЕМ+Пл3 нормальная густота уменьшается до 0,7 % противоморозной добавки (рис.1).

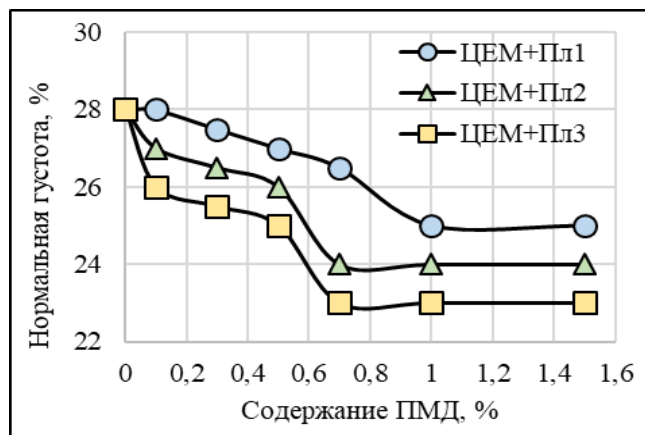


Рис. 1. Влияние содержания противоморозной добавки на нормальную густоту цементного теста

Были составлены комплексы добавок пластификатор-противоморозная добавка. Полученный комплекс (К) добавок состоит из двух компонентов: пластифицирующей добавки (Пл), и противоморозной (ПМД) (табл.1).

Таблица 1. Составы комплексной добавки

Комплекс	К1		К2		К3	
	Пл1	ПМД	Пл2	ПМД	Пл3	ПМД
Содержание, %	0,7	1,0	0,5	0,7	0,5	0,7

* К1, К2 и К3 – обозначения комплексных добавок для ЦЕМ

Основным критерием эффективности комплекса добавок будет оценка морозостойкости и прочности предложенных составов.

Изучение свойств цементов с комплексными добавками показало, что в ранние сроки твердения прочность составов с комплексными добавками практически одинакова. Введение комплекса К3 повышает прочность, и к 28 сут. позволяет получить наиболее прочный образец с прочностью 63,4 МПа., по сравнению с бездобавочным составом, прочность которого составила 43,0 МПа. Введение комплексов К1 и К2 к 28 сут. твердения тоже повышает прочность, но в меньшей степени до 56,0 МПа и 56,2 МПа соответственно (рис.2).

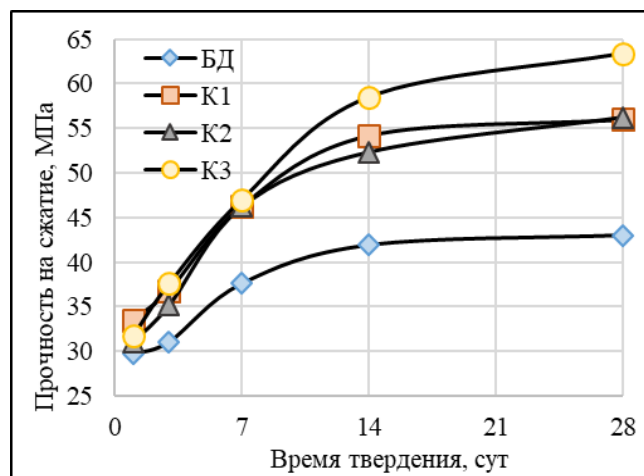


Рис. 2. Кинетика твердения цементов с комплексными добавками

Повышение прочности цемента связано, в первую очередь, с понижением нормальной густоты цементного теста. Уменьшение количества воды влечет за собой формирование структуры с наименьшим количеством пор, этот факт подтверждается полученными результатами (рис. 3). По сравнению с бездобавочным составом, пористость которого составила 7,8 %, заметно снижались пористости почти в 2 раза. Так пористость цементного камня при введении комплекса К1 уменьшилась до 4,0 %, а при введении комплекса К2 и К3 пористость понизилась до 2,7 % и 1,9 % соответственно (рис. 3).

Заключительным этапом исследования было определение морозостойкости образцов по второму ускоренному методу в условиях предварительного насыщения образцов в 5-% растворе NaCl [4]. Испытанию подвергались образцы, твердевшие в воздушно-влажностных условиях в течение 28 сут.

Эффективность комплекса добавок оценивалась по коэффициенту морозостойкости (K_s), который был рассчитан по формуле как отношение прочности основных образцов, прошедших 30 циклов попеременного замораживания и оттаивания, что соответствует марки F200, к прочности контрольных образцов твердевших в воздушно-влажностных условиях (рис. 3).

На рисунке наглядно видно преимущество составов с комплексными добавками над бездобавочным составом. Так после 30 циклов попеременного замораживания и оттаивания в 5 % растворе NaCl K_s бездобавочного цемента составил 0,83. Введение комплекса К1 повышает коэффициент морозостойкости до 0,96, по сравнению с остальными данный комплекс характеризуется наименьшим приростом K_s . Наибольший прирост коэффициента морозостойкости характерен для комплекса К3, который повышает K_s до 1,00%. Комплекс К2 также увеличивает коэффициент морозостойкости 0,97 %.

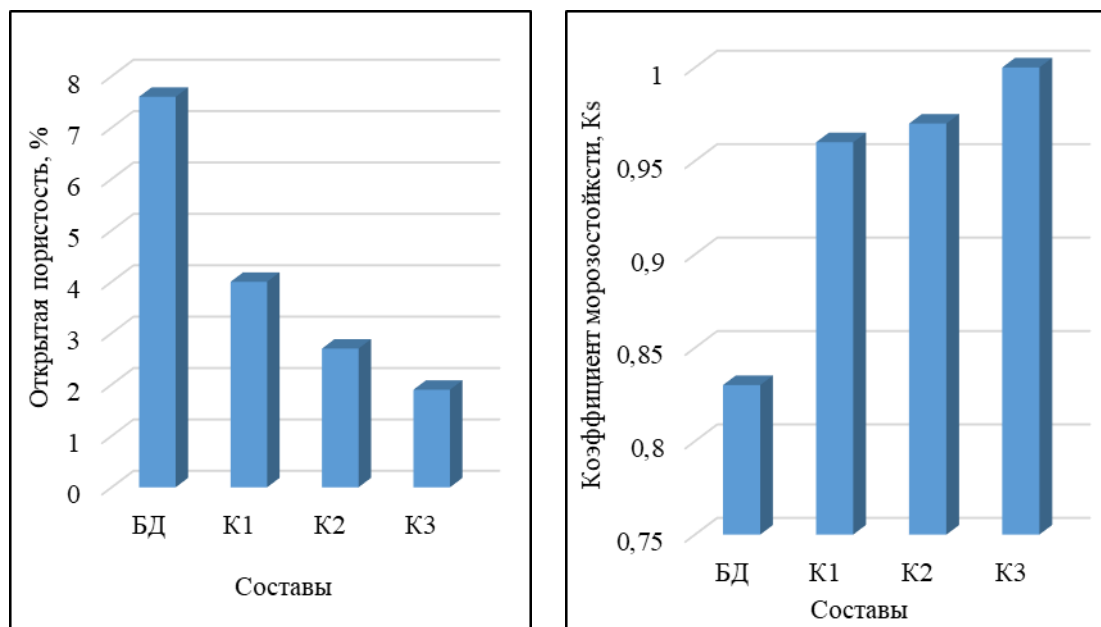


Рис. 3. Пористость (слева) и коэффициент морозостойкости (справа) цементного камня на 28 сут. твердения.

Таким образом, в результате проведенных исследований подтверждено положительное влияние комплекса добавок на свойства цемента. По полученным данным наилучшими показателями прочности и морозостойкости обладает состав с комплексом К3, прочность которого составила 63,4 МПа, а коэффициент морозостойкости 1,00 %.

Выявлено, что все три комплекса обладают высокими показателями прочности на сжатие, и коэффициентом морозостойкости, что позволяет рекомендовать все составы для получения высокопрочных и долговечных бетонов.

Список литературы

1. Штарк Й., Вихт Б. Долговечность бетона / Пер. с нем. – А.Тулаганова. Под ред. П. Кривенко. – Киев: Оранта, 2004. – 301 с.
2. Корчунов И. В. Повышение долговечности изделий на основе цемента // Материалы IV Междунар. науч.-практ. конф. – 2016 г., Кемерово: ФГБОУ ВО «Кузбас. гос. техн. ун-т им. Т. Ф. Горбачева. – С. 47-49.
3. Ратинов В. Б.; Розенберг Т. Н. Добавки в бетон, 2-е изд., перераб. и доп. М.: Стройиздат; – 1989. – 188с.
4. ГОСТ 10060–2012 Бетоны. Методы определения морозостойкости (с Поправкой). Общие требования. –М.:Изд-во стандартов. –2012. –13 с.

УДК 66.01.09

Курбатов А.Ю., Ветрова М.А., Рыбина Е.О.

ЛАЗЕРНАЯ УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ДЕФЕКТОСКОПИЯ ПИРОГРАФИТА

Курбатов Андрей Юрьевич – к.т.н., ассистент каф. ИМиЗК, РХТУ им. Д.И. Менделеева,
e-mail: andreikurbatov@yandex.ru

Ветрова Маргарита Александровна – магистр 1 курса каф. ИМиЗК, РХТУ им. Д.И. Менделеева,

Рыбина Евгения Олеговна – бакалавр 4 курса каф. ИМиЗК, РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125190, Москва, Миусская пл., 9

Лазерная ультразвуковая дефектоскопия является относительно новым, современным направлением в области ультразвуковых исследований в неразрушающем контроле. Описана методика лазерной ультразвуковой дефектоскопии. Представлены данные сопоставительного анализа заготовок из пирографита на основе бездефектного образца.

Ключевые слова: лазерный ультразвук, контроль качества, пирографит, дефектоскопия.

LASER ULTRASONIC DEFECTOSCOPY OF PYROGRAPHITE

Kurbatov A.U., Vetrova M.A., Rybina E.O.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Laser ultrasonic flaw detection is a relatively new, modern trend in the field of ultrasound in nondestructive testing. The technique of laser ultrasonic flaw detection is described. The data of comparative analysis of pyrographite blanks based on a defect-free sample are presented.

Keywords: laser ultrasound, quality control, pyrographite, flaw detection.

В качестве уплотнения и антифрикционного материала, который может работать как при низких температурах, так и высоких, в авиационной промышленности и ракетно-космической отрасли нашел широкое применение пирографит изотропный. С помощью химического газофазного осаждения изготавливают кольцевые заготовки из пирографита. Самой острой проблемой при производстве данного материала являются включения анизотропного пирографита и/или сажи между слоями. Происходит это в виду отклонения от температурного режима, а так же флуктуационной степени увеличения прессыщения газовой фазы. Такие включения чаще всего встречаются в виде прослоек или достаточно крупных кристаллов. Такие дефекты могут находиться как на поверхности заготовок, так и в глубине. Поскольку анизотропные включения являются концентратами напряжения, то их наличие резко уменьшает физические и механические показатели заготовок. Металлография не может обнаружить включения [1]. Однако они могут быть обнаружены ультразвуковым методом. Оба метода имеют ряд отрицательных черт, такие как:

- металлографический микроскоп в поляризационном свете может произвести контроль только торцевой части заготовки и не может быть распространен на весь объем кольца.

- при ультразвуковом контроле дефекты, меньше искусственного размера дефекта (отверстие диаметром 3,0 мм) не могут быть выявлены.

Поэтому по-прежнему актуальна тема разработки метода контроля качества заготовок из пирографита, которая являлась бы достоверной и была бы наиболее чувствительна.

В ходе анализа существующих видов контроля, можно сказать, что радиографический метод малоэффективен, потому что плотности пирографита, анизотропного пирографита и сажи весьма близки (плотность пирографита 1,75-2,11 г/см³, сажи 1,76-1,95). Из-за физических ограничений нельзя использовать традиционный акустический метод [2].

Достаточно большими функциональными возможностями для выявления дефектов, а так же для измерения физико-механических свойств конденсированных сред обладает лазерный ультразвуковой метод.

Лазерная ультразвуковая дефектоскопия является относительно новым, современным направлением в области ультразвуковых исследований в неразрушающем контроле. Возбуждение зондирующего ультразвукового импульса происходит из-за термооптического механизма. Другими словами, сначала происходит поглощение лазерного импульса в тонкомповерхностном слое среды, которая подлежит исследованию, либо поглощение происходит в специальном оптико-акустическом генераторе. Вторым этапом происходит распространение ультразвукового импульса в исследуемой среде, Затем происходит регистрация рассеивания или

прохождения сигнала с высоким временным разрешением.

Ультразвуковые пьезопреобразователи в таком случае работают лишь на прием. Это позволяет оптимизировать режим работы, а так же обеспечить высокую эффективность приема в минимальную единицу времени.

Особенности лазерного ультразвука:

1. Сигнал короткий, неперiodический
2. Отсутствуют «мертвые зоны»
3. Высокое продольное расширение
4. Высоко чувствительный лазер.

Информацию о физико-химических свойствах контролируемого материала возможно получить, измеряя такие величины как: сечение рассеивания ультразвука, затухания ультразвуковых волн, скорость ультразвуковой волны и др.

Методика лазерной ультразвуковой дефектоскопии

Контроль заготовок из пирогرافита методом лазерной ультразвуковой дефектоскопии проводится с целью выявления внутренних дефектов в виде границ слоев осаждения (границ разной плотности) и пор размером не менее 0,3 мм с указанием их количества и глубины залегания. Его проводят после отбраковки изделий, имеющих недопустимые дефекты, обнаруженные при визуальном контроле.

Контроль изделий из пирогرافита проводится с помощью лазерно-ультразвукового дефектоскопа УДЛ-2М, в составе:

- оптоэлектронный блок, состоящий из импульсного Nd:YAG-лазера, предназначенного для термооптического возбуждения широкополосных ультразвуковых сигналов, и аналого-цифрового преобразователя (АЦП);
- широкополосный оптико-акустический преобразователь (ОАП);
- оптоволоконный кабель для доставки лазерного излучения в оптико-акустический преобразователь и др.

Основные технические характеристики дефектоскопа УДЛ-2М представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики дефектоскопа УДЛ-2М

Количество приёмных элементов	1
Полоса рабочих частот ультразвука, МГц	0.1 – 15
Разрешение по глубине, мм:	
- для металлов	0.2
- для композиционных материалов	0.1
Разрешение поперечное, мм	3
Максимальные глубины исследования, мм	
- для дюрала	65
- для пирогرافита	30
Отношение сигнал-шум, дБ	более 50

На рисунке 1 представлена блок-схема лазерно-ультразвукового дефектоскопа УДЛ-2М при контроле структуры материалов.

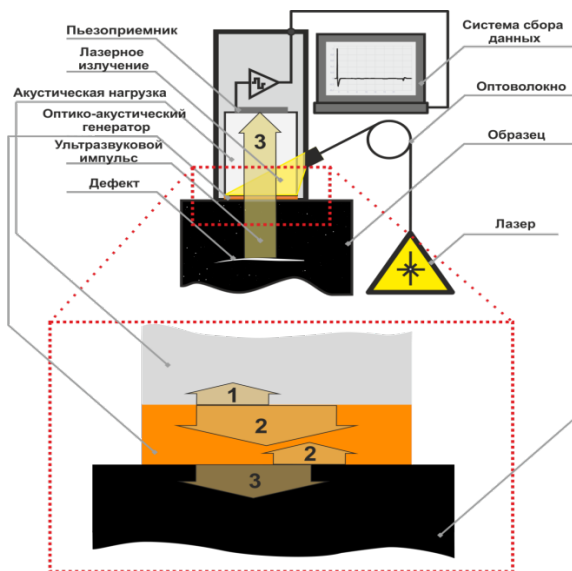


Рисунок 1 – Блок-схема лазерно-ультразвукового дефектоскопа УДЛ-2М

Согласно представленной схеме импульс лазера направляется через волоконно-оптический кабель на оптико-акустический преобразователь (ОАП). Лазерный импульс возбуждает в ОАП широкополосный акустический сигнал. Форма акустического сигнала определяется конструкцией и свойствами ОАП. Ультразвуковой импульс, возбуждаемый в приповерхностном слое ОАП, прошедший звукопровод и зарегистрированный пьезоприемником, является зондирующим или опорным в данном преобразователе (импульс 1). Такой же ультразвуковой импульс проходит в ОАП и частично отражается на границе раздела с лицевой (облучаемой) поверхностью образца из-за рассогласования их акустических импедансов (импульс 2). Этот отраженный импульс проходит в звукопровод с временной задержкой относительно опорного, равной времени его двойного пробега по толщине пластины ОАП. Оставшаяся «часть» зондирующего импульса проходит в контролируемый образец и отражается на неоднородностях его структуры (импульс 3). Отраженный сигнал попадает в призму-звукопровод и тоже регистрируется пьезоприемником с некоторой временной задержкой относительно прихода опорного сигнала, а затем поступает на предусилитель. Сигнал с предусилителя поступает на аналого-цифровой преобразователь и далее на информационно-вычислительный комплекс для считывания, обработки и отображения информации[3].

Внешний вид лазерно-ультразвукового дефектоскопа УДЛ-2М представлен на рисунке 2.



Рисунок 2 - Внешний вид лазерно-ультразвукового дефектоскопа УДЛ-2М

Контроль заготовок

При подготовке к контролю заготовок и колец из пирографита произвести следующие операции:

- установить контролируемую заготовку (кольцо) из ПГИ на центрирующие кольца оснастки. В зависимости от внутреннего диаметра контролируемого кольца, используются различные центрирующие кольца оснастки. В случае, когда диаметр заготовки (кольца) слишком мал для обеспечения необходимого прижима преобразователя к его лицевой поверхности, необходимо переместить блок прокручивания вверх на одно крепежное отверстие;

- перед установкой заготовки (кольца) необходимо установить отсчетную метку на блоке прокручивания в нулевое положение по шкале лимба;

- перед началом сканирования необходимо установить заготовку (кольцо) таким образом, чтобы прочерченная маркером на его боковой поверхности риска располагалась вертикально в верхнем положении;

- закрепить на оснастке оптико-акустический преобразователь расположив центральную часть его рабочей поверхности приблизительно в 2-х мм от внутреннего края кольца (при толщине кольца не более 3-х мм преобразователь установить по середине между боковыми поверхностями кольца);

- обеспечить необходимый прижим преобразователя к поверхности кольца, подкручивая гайки, фиксирующие прижимную пластину, предварительно.

Результаты контроля изделий из пирографита лазерно-ультразвуковым методом оценивают, сравнивая В-сканы эталонного образца с анализируемым КО-2 В-сканами, полученными в процессе контроля.

В-скан кольца из пирографита (см. рисунок 3) схожий с В-сканом, полученным от КО-2 может указывать на наличие в контролируемом образце пор.

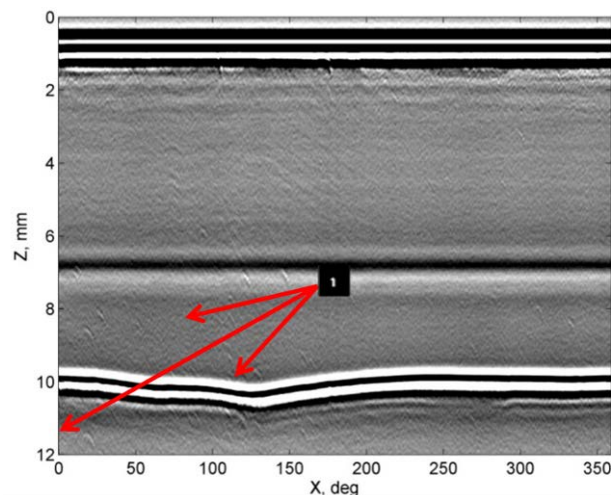


Рисунок 3 - В-скан кольца из ПГИ с дефектом "Поры"

Таким образом, можно решить основную проблему, возникающую при производстве данного материала, а именно включения анизотропного пирографита и/или сажи между слоями. Достаточно большими функциональными возможностями для выявления дефектов, а так же для измерения физико-механических свойств конденсированных сред обладает лазерный ультразвуковой метод. Сравнительный анализ эталонного образца с исследуемым изделием очень прост в исполнении и позволяет за короткий промежуток времени оптимизировать режим работы, что обеспечивает высокое качество изделий из пирографита.

Список литературы

1. Аверина Ю.М., Калякина Г.Е., Наумкина В.А., Сафарова И.С. Способ контроля качества металлических сплавов определением их химического состава // Химическая промышленность сегодня. 2018. № 4. С. 47-55.
2. Кукин В.Н. Электронная микроскопия пироуглерода у углесталла // Известия Российской Академии Наук. 2011. Том 75 №9. С.1315-1319
3. Электронный ресурс: <http://www.avek.ru/>

УДК 546.05, 666.3.016

Бойко А.В., Сенина М.О., Лемешев Д.О.

ПРОЗРАЧНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ С ДОБАВКОЙ ОКСИДА БОРА

Бойко Алена Викторовна, студент 1-го курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: alena140296@mail.ru

Сенина Марина Олеговна, аспирант кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: sennmarina@gambler.ru

Лемешев Дмитрий Олегович, к.т.н., доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

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

Рассмотрен способ получения керамики на основе алюмомагниевого шпинели, а так же влияние оксида бора, как спекающей добавки, на её свойства. Описаны области применения, структура и факторы, влияющие на получение прозрачного поликристаллического материала.

Ключевые слова: прозрачная керамика, алюмомагниева шпинель, синтез шпинели, спекающая добавка, оптическая керамика

TRANSPARENT CERAMICS BASED ON ALUMUMAGNIUM SPINEL WITH BORON OXIDE ADDITIVE

Boyko A. V., Senina M. O., Lemeshev D. O.

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

The technology of producing ceramics based on aluminum-magnesium spinel, as well as the effect of boron oxide, as a sintering additive, on its properties is considered. The areas of application, structure and factors affecting the transparency of the material are described.

Key words: transparent ceramics, aluminum-magnesium spinel, spinel synthesis, sintering additive, optical ceramics

Одним из наиболее важных для промышленности материалов является алюмомагниева шпинель (АМШ) $MgO \cdot Al_2O_3$ – это бинарное термодинамически устойчивое соединение кубической кристаллической структуры, обладающее высокой температурой плавления (2130 °С), химической инертностью по отношению к агрессивным средам, высокой термостойкостью и хорошим светопропусканием в УФ- (180-400 нм), видимом (400-700 нм) и ИК-диапазонах (740-5000 нм) спектра [1].

Оптическая керамика из АМШ представляет собой материал с исключительными механической прочностью, износостойкостью на истирание, эрозионной стойкостью, устойчивостью к одностороннему аэродинамическому удару, химической инертностью; материал механически стабилен до температуры 1250 °С (до 1500 °С при кратковременном воздействии), характеризуется прозрачностью в широком спектральном диапазоне (от ультрафиолетовой (УФ) до инфракрасной (ИК) области спектра) [2]. Твердость шпинели по шкале Мооса 8-9, истинная плотность 3,58 г/см³. В химическом отношении шпинель устойчива по отношению к минеральным кислотам, углероду, ко многим металлам, щелочноземельным и ряду других оксидов. По отношению ко многим шлакам, в

частности содержащим оксид железа, шпинель более устойчива, чем корунд.

Шпинель не претерпевает полиморфных превращений и, следовательно, лишена каких-либо термически индуцированных фазовых изменений. Обладание уникальными оптическими и механическими свойствами делает шпинель одним из самых выдающихся материалов для производства оптически прозрачной керамики [3].

Для улучшения качества материала из АМШ необходимо повысить плотность и уменьшить пористость. Также важным вопросом современной технологии является энергоэффективность. Химические технологии создания прозрачной керамики требуют применения высоких температур, что значительно удорожает процесс. Одним из наиболее эффективных методов, позволяющим снизить температуру спекания, получить плотную керамику является введение спекающих добавок [4]. Одной из таких добавок для прозрачной керамики из АМШ является оксид бора (B_2O_3).

При введении такой добавки в материал с ростом температуры синтеза порошка АМШ есть вероятность, что температура спекания уменьшится, открытая пористость приобретет достаточно низкие показатели, а средняя плотность – высокие по

сравнению с образцами, в которых данная добавка отсутствует [5].

Целью данной работы было исследование влияния спекающей добавки оксида бора, а также температуры обжига на свойства керамики на основе алюмомагнезиевой шпинели.

Исходными материалами для получения прекурсора керамики из алюмомагнезиевой шпинели являлись коммерческий гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ марки «Ч», осажденный из нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и основной карбонат магния $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Шпинель получали методом термического синтеза из смеси $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которые были взяты из расчета потерь при прокаливании в соотношении 71,67:28,33 мас. %. Данную смесь измельчали в барабанах с использованием корундовых мелющих тел, в отношении порошок:мелющие тела = 1:3. Для приготовления порошка использовали ранее синтезированную шпинель, в которую вводили 5 мас. % оксида бора (B_2O_3). Порошок смешивали со спекающей добавкой в планетарной мельнице в течение 30 минут сухим способом. Формование проводили полусухим методом при давлении 100 МПа. Изделия размещали на огнеупорной подложке для предотвращения коробления и помещались в силитовую печь. Обжиг проводили при температуре 800 °С на воздухе, после чего проводили обжиг в вакууме при температурах 1650 °С и 1700 °С с выдержкой при максимальной температуре 3 часа.

Результаты испытаний: в ходе работы была исследована шпинель на основе коммерческого и осажденного гидроксида алюминия.

Для определения температур синтеза АМШ из коммерческого и осажденного гидроксида алюминия проводили дифференциально-термический анализ полученной смеси. Данные ДТА изображены на рисунке 1.

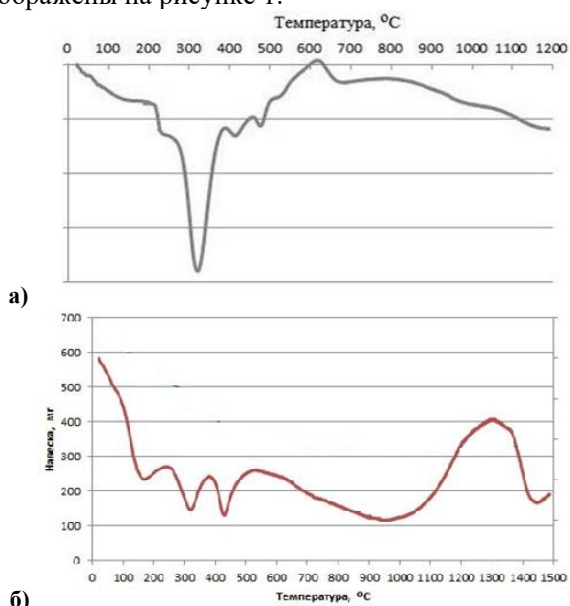


Рисунок 1 - Результат дифференциально-термического анализа смеси основного карбоната магния с коммерческим гидроксидом алюминия (а) и осажденным гидроксидом алюминия (б)

а) Распад коммерческого гидроксида алюминия начинается при 530 °С, а основного карбоната магния при 480 °С. Синтез АМШ начинался при 620 °С и заканчивался при 690 °С;

б) Разложение гидроксида алюминия началось при 430 °С, а основного карбоната магния при 320 °С. Начало синтеза АМШ приходилось на 600 °С, но при данной температуре порошок находился в аморфном состоянии, и структура не является совершенной. Для более полного протекания процесса и образования фазы шпинели прокачивали при 1350 °С.

Ниже представлен РФА порошка, синтезированного при 1200 °С и 1350 °С (рисунок 2). По полученным данным можно сделать вывод, что при температуре 1200 °С образование чистой фазы алюмомагнезиевой шпинели не происходит, о чём свидетельствует наличие посторонних фаз оксида алюминия, но при температуре 1350 °С образуется чистая фаза алюмомагнезиевой шпинели.

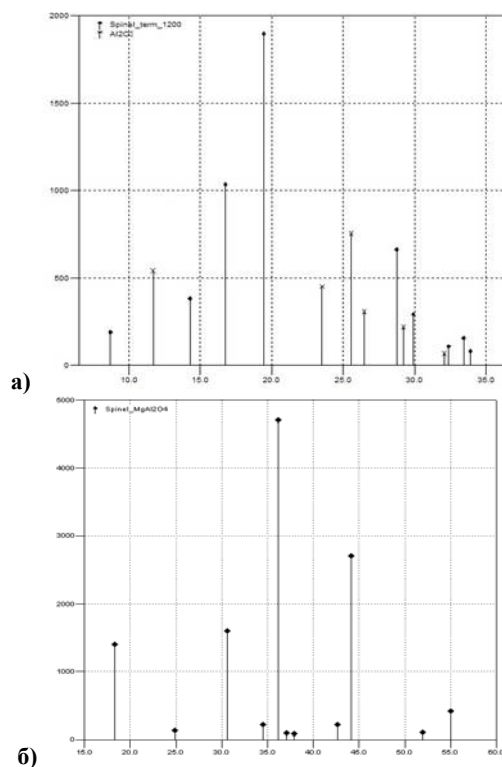


Рисунок 2 - Штрих-рентгенограмма порошка, синтезированного при 1200 °С (а) и при 1350 °С (б)

Из двух порошков перспективнее использовать синтезированный при 1350 °С несмотря на то, что геометрия синтеза примерно одинакова, однако фазовый состав у такого порошка гораздо лучше.

Был произведен обжиг отформованных изделий в вакуумной печи при двух температурах: 1650 °С и 1700 °С. Ниже (рисунок 3) представлены фотографии микроструктуры образца, обожженного при температуре 1650 °С и 1700 °С, содержащего 5 мас. % добавки оксида бора.

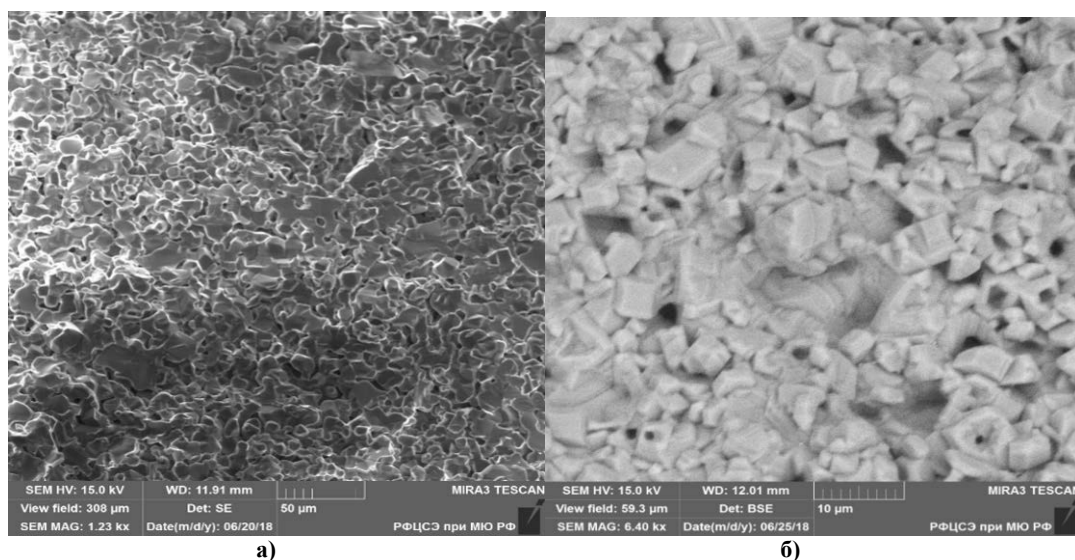


Рисунок 3 - Фотографии микроструктуры АМШ с добавкой B_2O_3 после обжига в вакууме при $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а) и $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б)

Проанализировав микроструктуру порошка АМШ с добавкой оксида бора, обожжённого при $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$, можно сделать вывод, что в материале присутствуют зерна как $10\text{ }\mu\text{m}$, так и достаточно крупные (до $60\text{ }\mu\text{m}$), также содержится большое количество пор, что не позволяет достичь полной прозрачности материала, однако порошок, обожжённый при $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, полностью состоит из кубических зерен, но небольшое количество пор все же присутствует, что также негативно складывается на оптических свойствах образцов.

При температуре обжига $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ открытая пористость составила $25,3\%$, а средняя плотность – $2,17\text{ г/см}^3$. При температуре $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ открытая пористость составила $2,57\%$, а средняя плотность – $3,17\text{ г/см}^3$.

Заключение

Добавка B_2O_3 в шпинель является эффективным активатором процесса спекания. Введение оксида бора способствует образованию более плотных образцов. С увеличением температуры синтеза средняя плотность растёт, а открытая пористость – уменьшается, тем самым можно сделать вывод о том, что с помощью введения испаряющихся добавок возможно получение прозрачной керамики.

Повышение температуры обжига АМШ с $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ позволяет получать более плотный материал с меньшим количеством пор.

Шпинель на основе осажденного гидроксида алюминия и основного гидрокарбоната магния содержит более мелкодисперсную структуру, имеет распределение частиц по размерам (от 30 до $200\text{ }\mu\text{m}$) в сравнении со шпинелью, на основе коммерческого гидроксида алюминия и гидроксида

магния, соответственно, является лучшим материалом для производства прозрачной керамики.

Достигнут высокий уровень светопропускания, но для большего результата рекомендуется повышение температуры, что будет способствовать улучшению спекания, сведению пористости к минимуму и получению более прозрачных образцов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00507.

Список литературы

1. Л.Т. Павлюкова, Е.С. Лукин, Н.А. Попова. Прозрачная керамика из алюмомагнезиальной шпинели // Тезисы докладов «VII конкурс проектов молодых ученых». Москва. 2013.
2. Балкевич В.Л. «Техническая керамика». Оптически прозрачная керамика на основе оксида иттрия (III), полученная по алкоксотехнологии» Год: 2008 [Электронный ресурс]: офиц. сайт. - <http://www.dissercat.com/> - Дата обращения 7.11.2017.
3. MarkMet - сайт технической и нормативной информации по металлургии [Электронный ресурс]: офиц. сайт. - <http://markmet.ru/> - Дата обращения 10.11.2017.
4. О.Л.Хасанов, З.Г.Бикбаева. Наноструктурная керамика. Порошковые технологии компактирования конструкционных материалов // Томск: Изд. Томского политехнического университета. 2009.
5. Е.С. Лукин, Н.А.Попова. Технология, свойства и применение оптически прозрачной керамики: перспективы развития // *Конструкции из композиционных материалов*. 2015. № 3.

УДК 666.1.001.5

Маурус А.А., Тюрин И.Д., Смирнов Д.С., Игнатьева Е.С., Голубев Н.В.

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СТЕКЛОКЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$

Маурус Александр Андреевич, студент 4 курса бакалавриата, факультет технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Тюрин Илья Дмитриевич, студент 4 курса бакалавриата, факультет технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Смирнов Даниил Сергеевич, студент 1 курса магистратуры, факультет технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Игнатьева Елена Сергеевна, к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Голубев Никита Владиславович, к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

e-mail: golubev_muctr@mail.ru

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

Подтверждена последовательность выделения кристаллических фаз в малощелочном стекле системы $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$, характеризующегося мольным отношением $\text{Ga}_2\text{O}_3/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}) = 2$, с использованием рентгенофазового анализа и измерения плотности образцов стеклокерамики. Показано, что предельное содержание целевой высокогаллиевой кристаллической фазы составляет не менее ~23 мас.%. Полученные данные могут быть использованы при разработке стеклокристаллических материалов, эффективно люминесцирующих в видимой и ближней ИК-области спектра.

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, стеклокерамика, нанокристаллы $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF GLASS-CERAMICS IN THE SYSTEM $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$

Maurus A.A., Tyurin I.D., Smirnov D.S., Ignat'eva E.S., Golubev N.V.

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

Phase transformation sequence in low-alkaline glass of the system $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$, characterized by a molar ratio of $\text{Ga}_2\text{O}_3/(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) = 2$, was confirmed using X-ray phase analysis and density measurement of glass-ceramic samples. It is shown that the limiting content of the target high gallium crystalline phase is at least ~ 23 wt.%. The obtained data can be used in the development of glass-crystalline materials that effectively luminesce in the visible and near-IR spectral regions.

Keywords: XRD, glass-ceramics, $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanocrystals.

Стеклокристаллические материалы, содержащие высокогаллиевые фазы, в том числе легированные ионами переходных элементов, перспективны для разработки на их основе световых трансформаторов. В общих чертах последовательность фазовых превращений в малощелочных галлиевосиликогерманатных стеклах установлена ранее с применением рентгенофазового анализа (РФА) [1]. Однако некоторые аспекты, такие как однородность стекла, средний размер зерен порошка, масса образцов, подвергающихся термообработке, детально не рассматривались, хотя они могут значительно повлиять на результаты РФА. Данные аспекты были учтены в настоящей работе. Кроме того, впервые проведена оценка максимального количества Ga_2O_3 , которое идет на образование кристаллической фазы (LiGa_5O_8) в малощелочном стекле системы $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$, характеризующегося мольным отношением $\text{Ga}_2\text{O}_3/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}) = 2$.

Для варки стекла использовали: SiO_2 , GeO_2 марки «ос.ч.», Ga_2O_3 , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 квалификации «х.ч.». Шихту рассчитывали на получение 540 г стекла с учетом влажности реактивов и содержания основного вещества. Компоненты смешивали в стеклянном сосуде, установленном на вращающиеся валки в течение 5 ч. Стекла варили в электрической печи с карбидкремниевыми нагревателями в ~300 мл тиглях из дисперсионно-упрочненной платины при 1480 °С 2 ч. В целях повышения однородности стекла применяли бурление стекломассы Ar (высокой чистоты). По окончании варки расплав выливали из тигля в металлическую форму с помощью специального переверотного устройства. Дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) проводили с использованием термоанализатора STA-449 F3 Jupiter (Netzsch) для образцов массой ~25 мг в токе Ar в режиме равномерного подъема температуры со скоростью 10°С/мин в платиновых тиглях с крышками. Для идентификации выделяющихся кристаллических фаз

стекла нагревали (с такой же скоростью как и при ДСК) от комнатной до температуры обработки и выдерживали 5 мин. Термообработку стекол фиксированной массы (3,69 г) осуществляли в печи Vario 200 (Zubler), за исключением длительной высокотемпературной (935 °C, 45 ч), проведенной в муфельной печи (Термокерамика). Термообработанные стекла измельчали в агатовой ступке с последующим механизированным помолотом в течение 2,5 ч. По Бриндли [2] полученные порошки относятся к средним согласно анализу распределения частиц по размеру, построенному на основе данных оптической микроскопии. РФА порошков термообработанных стекол осуществляли на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser (Bruker) в диапазоне углов 10-70°, с шагом 0,02° и выдержкой в точке 1,5 с. Образец во время съемки вращался со скоростью 30 об/мин. Кристаллические фазы идентифицировали путем сравнения относительных интенсивностей брэгговских отражений на рентгенограмме и соответствующих им межплоскостных расстояний с данными

электронного каталога дифрактограмм ICDD PDF2. Поиск по каталогу и обработку рентгенограмм осуществляли с помощью программного обеспечения DIFFRAC.EVA и TOPAS. С целью оценки степени закристаллизованности к термообработанному стеклу добавляли ~10 мас.% CaF₂ и диапазон углов съемки расширяли до 100°. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания.

Рентгенограммы исходного и термообработанных, согласно данным ДСК, стекол представлены на рисунке 1. Независимо от обработки в области температур экзотермического пика значения межплоскостных расстояний выделяющейся кристаллической фазы позволяют идентифицировать ее как γ -Ga₂O₃ или LiGa₅O₈. Сравнение отношения между интенсивностями брэгговских отражений при 36,3° и 64,2° на рентгенограммах термообработанных стекол с данными картотеки свидетельствует о преимущественном выделении γ -Ga₂O₃ (табл.).

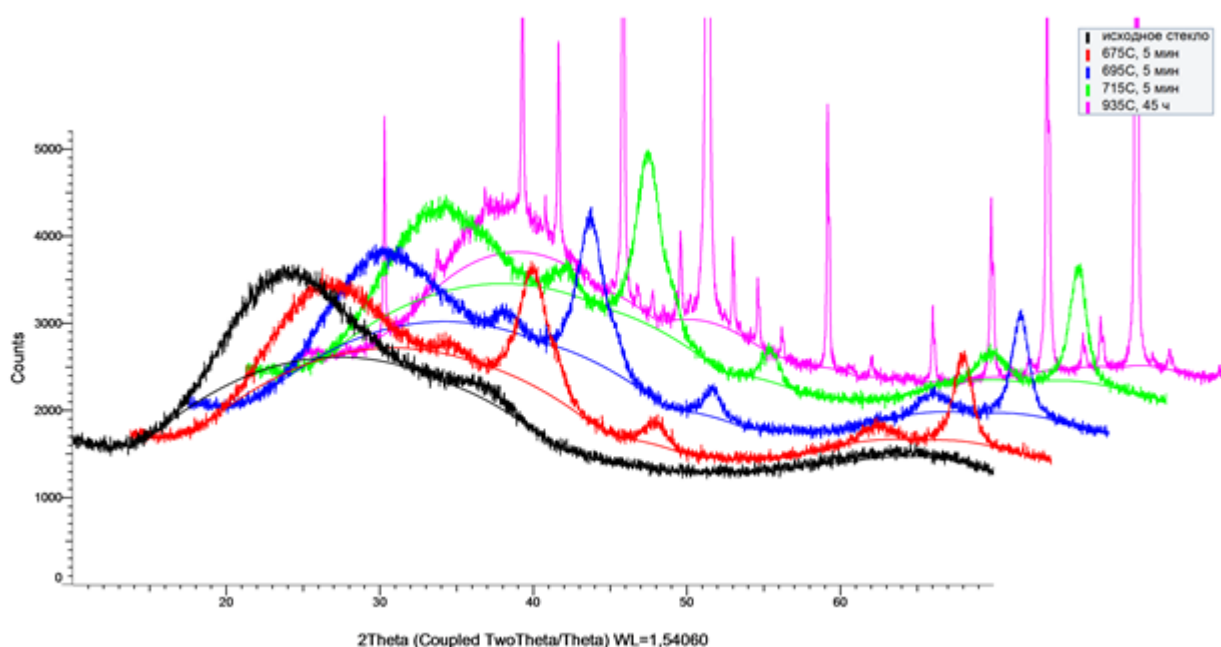


Рисунок 1. Рентгенограммы порошков исходного и термообработанных стекол.

Таблица. Условия термообработки, плотность и данные РФА

Условия термообработки	Значение относительной интенсивности рефлекса при 64,2°			Плотность ² , г/см ³
	Эксперимент	Данные картотеки PDF2		
	Стеклокерамика ¹	γ -Ga ₂ O ₃	LiGa ₅ O ₈	
675 °C, 5 мин	69	70	33,5	3,580±0,013
695 °C, 5 мин	70			3,584±0,002
715 °C, 5 мин	65			3,588±0,001
935 °C, 45 ч	38			3,573±0,001

¹На основе измерения трех рентгенограмм с перенабивкой препарата

²По результатам пяти измерений

Дальнейшее повышение температуры и длительности обработки приводит к формированию LiGa_5O_8 за счет диффузии Li^+ в ранее выделившиеся нанокристаллы $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [2]. Следует отметить, что рентгенографическая плотность образующихся кристаллических фаз составляет 6,052 и 5,819 г/см³ для $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и LiGa_5O_8 , соответственно. Это заметно выше, чем у исходного стекла (3,533 г/см³), поэтому при кристаллизации данных соединений плотность стеклокристаллического материала должна увеличиваться. Действительно, с ростом температуры обработки до 715 °С включительно плотность возрастает, но затем падает (табл.). Падение обусловлено, очевидно, образованием фазы с меньшей плотностью, LiGa_5O_8 . Таким образом, данные по плотности термообработанных стекол коррелируют с результатами качественного РФА.

Перед обработкой рентгенограмм термообработанных стекол с целью определения степени закристаллизованности были приготовлены смеси кварцевое стекло/кристобалит и галлиевосиликогерманатное стекло/ LiGa_5O_8 . Абсолютная погрешность определения содержания кристаллической фазы составила не более 2%. На рисунке 2 приведены экспериментальная и расчетная рентгенограммы порошка стекла, дополнительно содержащего ~10 мас.% CaF_2 , после высокотемпературной обработки. Критерии расходимости оказались равными $R_{\text{wp}} - 5,633$, $R_{\text{Bragg}}(\text{CaF}_2) - 1,138$ и $R_{\text{Bragg}}(\text{LiGa}_5\text{O}_8) - 2,138\%$. Установлено, что чуть более половины Ga_2O_3 (~22 из 38 мас.%) в составе малощелочного галлиевосиликогерманатного стекла с мольным отношением $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Me}_2\text{O} = 2$ выделяется в кристаллическую фазу.

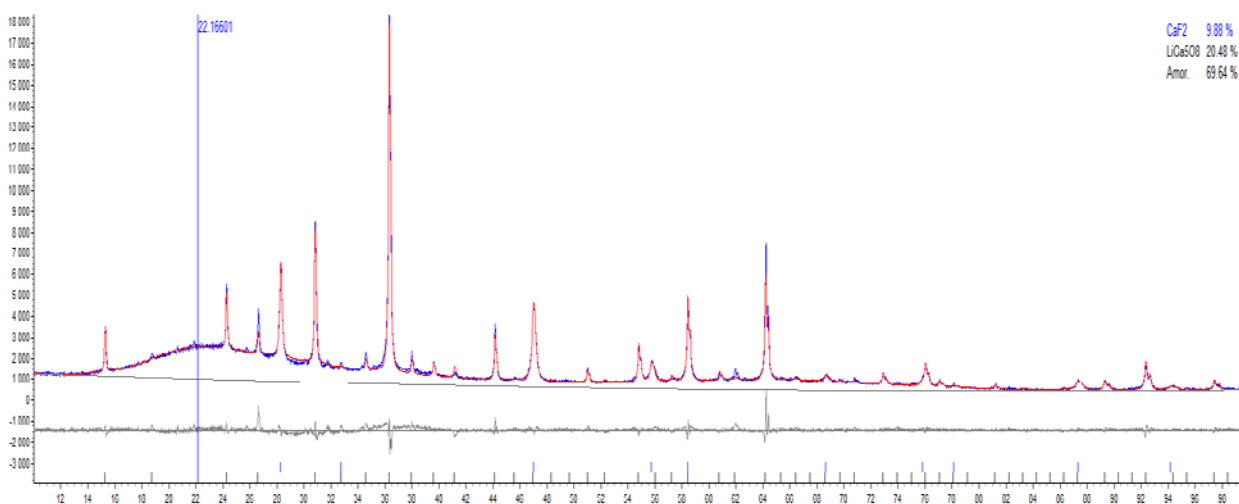


Рисунок 2. Экспериментальная и расчетная рентгенограммы порошка стекла, термообработанного при 935 °С, 45 ч; внизу – разностная кривая.

Таким образом, подтверждена последовательность выделения кристаллических фаз в исследованном стекле, принимая во внимание ранее неучтённые факторы (однородность стекла, средний размер зёрен порошка) и тщательно контролируя условия термообработки и съёмки рентгенограмм. Установлено, что степень закристаллизованности стекла, термообработанного при 935 °С 45 ч, составляет ~23 мас.%. Полученные данные будут, несомненно, полезны для оптимизации состава и условий термообработки стекол в системе $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта Г023-2018.

Список литературы

1. Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Sigaev V.N., Lauria A., Trizio L.De, Azarbod A., Paleari A., Lorenzi R. Diffusion-driven and size-dependent phase changes of gallium oxide nanocrystals in a glassy host. *Phys.Chem.Chem.Phys.* 17 (2015) 5141.
2. G.W. Brindley. XLV. The effect of grain or particle size on x-ray reflections from mixed powders and alloys, considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by x-ray methods. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 36 (1945) 347.

УДК 666.266.6.016.2

Воронин В.М., Северенков И.А., Строганова Е.Е., Клименко Н.Н.

ВЛИЯНИЕ ИОНООБМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ПОРОШКОВ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕЧЁННЫХ СИТАЛЛОВ

Воронин Владимир Михайлович¹ студент бакалавриата кафедры стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва. ¹e-mail: voronizone@gmail.com

Северенков Иван Александрович инженер-технолог АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина, Россия, Обнинск

Строганова Елена Евгеньевна к.т.н., доцент кафедры стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Клименко Наталия Николаевна к.т.н., доцент кафедры стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

В данной работе исследуется влияние режима ионно-обменной обработки порошка литийалюмосиликатного стекла на такие эксплуатационные характеристики спеченных материалов, как прочность на изгиб и диэлектрика. Варьируемые параметры: средний размер частиц и температура ионного обмена исходных порошков.

Ключевые слова: литийалюмосиликатная система, спеченные ситаллы, ионный обмен, радиопрозрачные ситаллы, СЭМ

INFLUENCE OF ION-EXCHANGE TREATMENT OF ORIGINAL GLASS POWDERS ON APPLIED PROPERTIES OF SINTERED LITHIUM-ALUMINA-SILICATE GLASS CERAMICS

Voronin Vladimir Mikhailovich¹, Severenkov Ivan Aleksandrovich², Stroganova Elena Evvgen'evna¹, Klimenko Natal'ya Nikolaevna¹

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

²JSC «ORPE «Technologiya» named after A. G. Romashin, Obninsk, Kaluga Region, Russia

The influence of ion-exchange treatment temperature on applied properties of lithium-alumina-silicate glass ceramics, such as flexural strength and dielectrics is being investigated in this work. Controlled parameters are: average particle size and ion-exchange treatment temperature.

Keywords: lithium-alumina-silicate system, glass ceramics, ion-exchange treatment, sintered glass ceramics, radiotransparent glass ceramics

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) стеклокерамика имеют высокую коммерческую ценность из-за сочетания низкого теплового расширения и высокой термостойкости. Ее обычно используют для изготовления варочных панелей электроплит, зеркал телескопов и окошек в зонах высоких температур. Низкий коэффициент теплового расширения этих материалов обусловлен наличием кристаллической фазы - твердых растворов со структурой β -кварца, для которых перемена состава приводит к получению фазы либо с отрицательным, либо слабо положительным ТКЛР. Правильно подобранные технологические условия позволяют получать материалы с близким к нулю тепловым расширением [1].

Получение крупногабаритных изделий из такой стеклокерамики базируется на спекании порошков стекла по технологии, принятой в производстве керамики. В результате предыдущего исследования,

мы убедились, что ионообменная обработка порошка литийалюмосиликатного стекла в расплаве нитрата калия приводит к повышению плотности спеченных заготовок. В общем случае, повышение температуры ионного обмена способствует снижению водопоглощения и пористости спеченных заготовок, полученных методом прессования. При этом лучшие результаты достигаются при комбинировании порошков различного гранулометрического состава, один из которых подвергнут ионному обмену, а другой нет [2].

Экспериментальная часть

В таблице 1 приведены составы порошков литийалюмосиликатного стекла, режимы ионообменной обработки в расплаве нитрата калия, условия прессования и режим спекания заготовок. Более детально процесс их изготовления был описан в работе [2].

Таблица 1 – Составы порошков и стадий изготовления образцов стеклокерамики

Образцы	Масс % (порошок [20;40] мкм)	Масс % (порошок [40;60] мкм)	Режим ИО (°С - время выдержки)	Режим прессования	Режим спекания (стадия, °С / время, мин)
LAS_1	-	100	-	Давление прессования, кгс/см ²2500	нагрев, 20-1250/60 выдержка, 1250/ 300 охлаждение, 1250-20/ 300
LAS_2	100	-			
LAS_3	40 (после ИО)	60 (без ИО)	450 - 30 мин	Время выдержки, с.....15	

Обсуждение результатов эксперимента

Как известно, структура и фазовый состав материала диктуют его свойства.

Обсудим влияние ионообменной обработки на кристаллизационные свойства материала. Для этого надо разобраться в процессах, которые происходят в нём при нагревании. Обратимся к результатам дифференциальной сканирующей калориметрии. На рисунке 1 представлены кривые ДСК трёх образцов, составы которых представлены в таблице 1.

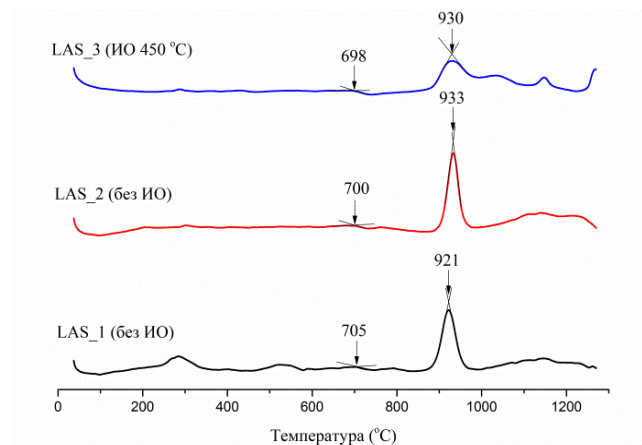


Рис.1. Кривые ДТА исследуемых образцов. Снизу вверх: необработанное стекло (LAS_1); мелкодисперсное стекло (LAS_2); стекло, обработанное ИО при 450°С (LAS_3)

По данным ДСК анализа установлено, что температура стеклования (Tg) исходного стекла составляет 705°С. Уменьшение размера частиц (LAS_2), и введение в состав фракции, обработанной ИО при 450°С (LAS_3) приводят к незначительному понижению Tg. Величина максимума, свидетельствующего о процессе кристаллизации возрастает с уменьшением d_{ср}, в то время как применение ИО в исходном порошке приводит к его снижению.

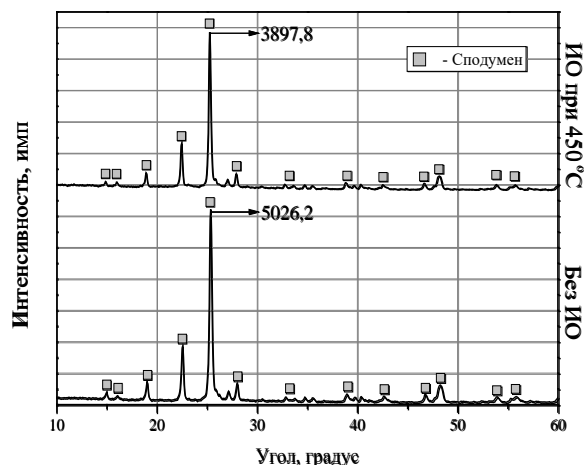


Рис.2. Рентгенограммы спечённых образцов.

В результате рентгенофазового анализа, нам удалось определить главную кристаллическую фазу в материале, а именно - β-сподумен. Замечено, что при введении ионообменной обработки исходных порошков стекла никаких новых фаз в спеченных материалах не обнаружено. Отмечено снижение интенсивности пиков кристаллической фазы в среднем на 22%.

Снижение интенсивности кристаллизации в сочетании с неизменностью качественного фазового состава говорит о том, что относительно малое количество ионов калия, введённое в поверхностный слой порошка стекла не способно коренным образом повлиять на фазовый состав стекла, однако, изменяет состав, а значит и свойства остаточной стеклофазы. Наиболее важным свойством остаточной стеклофазы нового состава, как видно из данных ДТА, является более низкая склонность к кристаллизации.

В таблице 2 и на рисунке 3 представлены свойства и микрофотографии исследуемых образцов, полученные на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510LV в Центре Коллективного Пользования РХТУ.

Таблица 2 – Влияние ИО на микроструктуру порошка

Образец	Номер снимка - приближение	Дср, мкм	T _{ИО} , °С	П, %
LAS_1	1а – x100; 1б – x15000	50 мкм	-	17
LAS_2	2а – x100; 2б – x15000	30 мкм	-	9
LAS_3	3а – x100; 3б – x15000	38 мкм	450	1

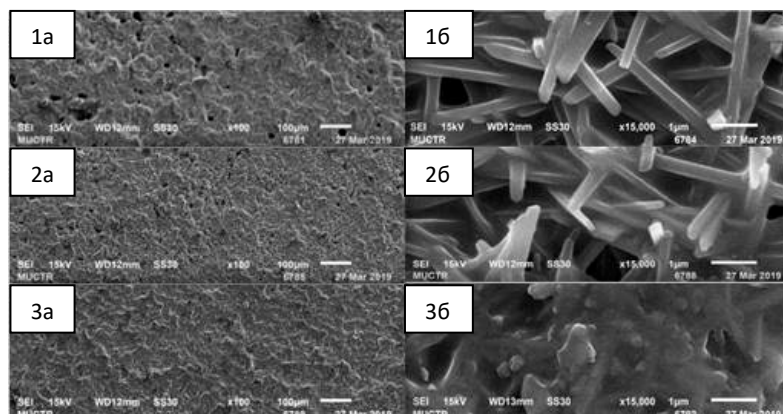


Рис.3. Микрофотографии исследуемых образцов

На основании вышеприведённых микрофотографий можно сделать следующие выводы:

Введение стадии ИО порошков исходного стекла, приводит к увеличению количества стеклофазы, обеспечивающей процесс жидкофазного спекания. Из микрофотографий видно, что совершенные кристаллы моноклинной сингонии длиннопризматического вида присутствуют в материалах, спеченных из крупной фракции порошков стекла, не подвергнутых ионному обмену. Снижение размера частиц не приводит к заметным изменениям в структуре спеченных образцов. В материале состава LAS_3 Кристаллы, выделившиеся в процессе спекания-кристаллизации, покрыты

слоем аморфной фазы, состав которой обогащен ионами калия. Данное явление говорит нам о том, что введение калия в поверхностный слой стекла привело к тому, что в конечном материале, при прочих равных условиях, остаётся большее количество остаточной стеклофазы другого состава.

Заключение

В качестве основного результата проведённой работы, представлена сводная таблица, отражающая влияние введения ионообменной обработки на эксплуатационные свойства спеченного материала в сравнение со свойствами промышленного литийалюмосиликатного ситалла ОТМ-357, получаемого по технологии шликерного литья.

Таблица 3 – Влияние ИО на основные эксплуатационные характеристики материала

Образец	d_{cp} , мкм	Плотность, кг/м ³	P_o , %	σ , МПа	ТКЛР $\times 10^7$, К ⁻¹	ϵ	$tg\delta \times 10^4$
						при $\nu = 10^{10}$ Гц	
ОТМ-357	5	2400	0,1	90-110	16	6,88	106
LAS_3 (ИО 450)	38	2280	1	59	20	6,04	96
LAS_3 (без ИО)	38	2020	8	38	17	5,06	112

Как видно из таблицы 3, применение ионного обмена на стадии подготовки порошков стекла приводит к повышению плотности и прочности при изгибе, понижению пористости и получению удовлетворительных значений диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь. Отмечено незначительное повышение величину ТКЛР, обусловленное присутствием катиона калия в составе остаточной стеклофазы.

Однако, сравнение полученных характеристик со свойствами промышленного ситалла, показывает, что для материалов, спеченных их заготовок, полученных методом полусухого прессования из порошков более крупных размеров, не достигнуты необходимые механические характеристики.

Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию технологии ионного обмена для тонкодисперсных систем, способа получения

заготовки и температурно-временного режима спекания для получения материалов с характеристиками, превышающими промышленный образец.

Список литературы

1. Viviane O. Soares, Oscar Peitl & Edgar D. Zanotto. Effect of ion exchange on the sinter-crystallisation of low expansion $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics // Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A, April 2011, 52 (2).
2. Воронин В.М., Северенков И.А., Строганова Е.Е., Клименко Н.Н., Шахгильдян Г.Ю. Влияние режима ионного обмена на свойства спеченных литийалюмосиликатных ситаллов // Успехи в химии и химической технологии, том 32. – 2018. - №2. - С. 45-47.

УДК 661.666.22

Калякина Г.Е., Ветрова М.А., Моисеева Н.А.

ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПИРОГРАФИТА

Калякина Галина Евгеньевна – магистр 1 курса кафедры ИМиЗК;

Ветрова Маргарита Александровна – магистр 1 курса кафедры ИМиЗК;

Моисеева Надежда Анатольевна – магистр 1 курса кафедры ИМиЗК.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125190, Москва, Миусская пл., 9

Статья посвящена исследованию лазерно-ультразвукового метода. Описан режим работы широкополосного оптико-акустического преобразователя предназначенного для контроля изделий из пирографита. Представлены данные сопоставительного анализа заготовок из пирографита на основе бездефектного образца.

Ключевые слова: эхо-метод, пирографит, лазерный импульс, дефект, контроль качества.

OPTICAL-ACOUSTIC CONVERTER FOR CONTROL OF PIROGRAPHITE PRODUCTS

Kalyakina G.E., Vetrova M.A., Moiseeva N.A.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The article is devoted to the study of the laser-ultrasonic method. The mode of operation of a broadband opto-acoustic transducer designed to control products from pyrographite is described. The data of comparative analysis of pyrographite blanks based on a defect-free sample are presented.

Keywords: echo method, pyrographite, laser pulse, defect, quality control.

Пирографит является высокотемпературным конструкционным материалом. Его отличие от искусственных графитов заключается в высоких физико-механических свойствах, которые обеспечиваются своеобразной структурой материала. Методом газофазного осаждения из него получают кольцевые заготовки, которые нашли свое применение в авиастроении (высокоскоростные технические узлы), а также как высокотемпературные уплотнительные материалы, способные работать в агрессивных средах и в вакууме.

Контроль технологических параметров процесса химического газофазного осаждения имеет ключевое значение для качества готовых изделий. Для этого применяют металлографический метод и ультразвуковой, которые имеют ряд недостатков, что отрицательно сказывается на качестве заготовок [1]. Поэтому поиск методов контроля качества образцов из пирографита не теряют своей актуальности.

Для выявления дефектов и измерения физико-механических свойств конденсированных сред возможно применение лазерного ультразвукового метода. Лазерно-ультразвуковой дефектоскоп УДЛ-2М состоит из оптоэлектронного блока, широкополосного оптико-акустического преобразователя (ОАП) и оптоволоконного кабеля. Используемый для контроля изделий из пирографита широкополосный оптико-акустический преобразователь ПЛУ-6П-01, предназначен для ввода ультразвуковых волн в контролируемый образец и регистрации отраженных акустических

сигналов в широкой полосе частот (от 0,1 до 15 МГц).

Проведение контроля исследуемых образцов пирографита осуществляется эхо-методом согласно схеме, изображенной на рисунке 1.

В широкополосном оптико-акустическом преобразователе лазерный импульс падает через прозрачную призму под углом на лицевую поверхность специального оптико-акустического преобразователя, представляющего собой плоскопараллельную пластину из поглощающего свет пластика. Прозрачная призма находится в акустическом контакте с ОАП и является одновременно звукопроводом широкополосного пьезоэлектрического приемника [2].

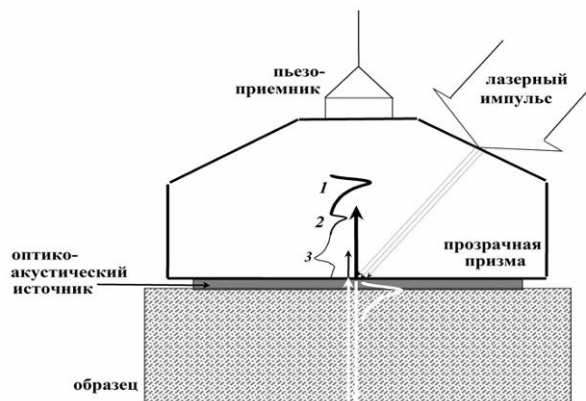


Рисунок 1 – Схема прозвучивания образцов пирографита оптико-акустическим преобразователем ПЛУ-6П-01.

Односторонний доступ к объекту контроля обеспечивается при прижиге преобразователя к лицевой поверхности образца через тонкий слой контактной жидкости. При поглощении лазерного импульса в приповерхностном слое ОАИ происходит термооптическое возбуждение ультразвукового импульса продольных акустических волн известной временной формы, определяемой коэффициентом поглощения света в ОАИ и граничными условиями возбуждения. Этот ультразвуковой импульс распространяется как в ОАИ (а затем в образец), так и в прозрачную призму-звукопровод.

Внешний вид широкополосного оптико-акустического преобразователя ПЛУ-6П-01 представлен на рисунке 2.



Рисунок 2 - Внешний вид широкополосного оптико-акустического преобразователя ПЛУ-6П-01

Контрольные образцы изделий

Контрольные образцы изделий из пирографита предназначены для настройки и проверки параметров лазерно-ультразвукового дефектоскопа при подготовке и проведении контроля изделий.

К контрольным образцам (КО) предъявляются следующие требования:

- КО должны изготавливаться из того же материала (пирографита изотропного), иметь ту

же шероховатость поверхности, что и контролируемые изделия (желательно не хуже R_z20) и совпадать с ними по акустическим характеристикам;

- КО должны иметь маркировку, содержащую номер КО, и толщину изделия, для контроля которого он предназначен. Маркировка наносится на нерабочие поверхности образца способом гравирования.
- КО по обозначению подразделяются на типы:
- КО-БД - контрольный образец бездефектный;
- КО-1 - контрольный образец с дефектом "Граница слоев осаждения";
- КО-2 - контрольный образец с дефектом "Поры".

Вспомогательные устройства, приспособления и расходные материалы.

При контроле заготовок и колец из пирографита используется оснастка для крепления оптико-акустического преобразователя. Оснастка позволяет осуществлять постоянный прижим преобразователя к контролируемой заготовке или кольцу и его перемещение вдоль оси кольца на заданную величину, отмеряемую по нониусу. Также оснастка позволяет производить поворот контролируемого кольца (заготовки) на заданный угол, отмеряемый по лимбу. Создаваемые перемещения кольца и преобразователя позволяют производить сканирование по всей внешней поверхности контролируемой детали[3].

При сканировании оптико-акустическим преобразователем изделий из пирографита в качестве контактной жидкости должна использоваться дистиллированная вода.

Для очистки изделий из пирографита до и после контроля используют этиловый спирт, а в качестве протирочной ткани рекомендуется бязь.

На рисунке 3 представлен В-скан бездефектного образца ПГИ, зондирующий и донный импульсы при контроле КО-БД

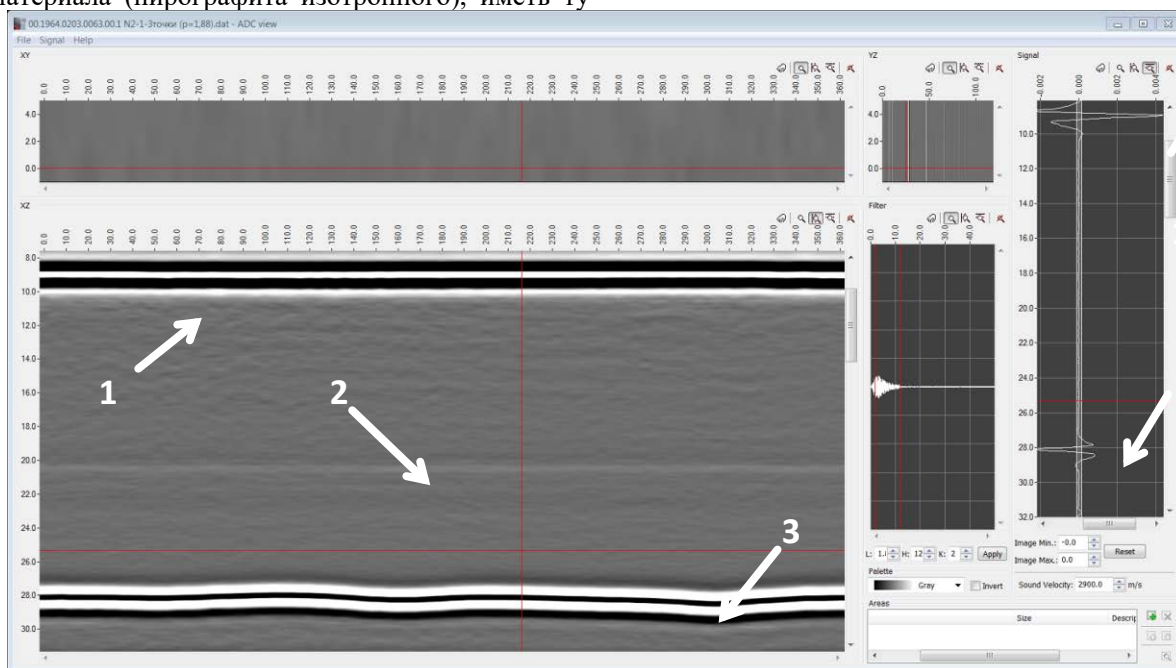


Рисунок 3 - В-скан бездефектного кольца ПГИ, зондирующий и донный импульсы при контроле КО-БД, отображённые на экране монитора (1 – зондирующий импульс, 2 – паразитный сигнал преобразователя, 3 – донный сигнал)

Оценка результатов контроля

Результаты контроля изделий из пирографита лазерно-ультразвуковым методом могут быть оценены при сравнительном анализе В-сканов полученных от КО-БД, КО-1, КО-2 с В-сканами, полученными в процессе контроля.

Так В-скан кольца из пирографита (см. рисунок 3) схожий с В-сканом, полученным от КО-БД может расцениваться как бездефектный.

В-скан кольца из пирографита (см. рисунок 5) схожий с В-сканом, полученным от КО-1 может указывать на наличие границ слоев осаждения (границ разной плотности) в контролируемом образце.

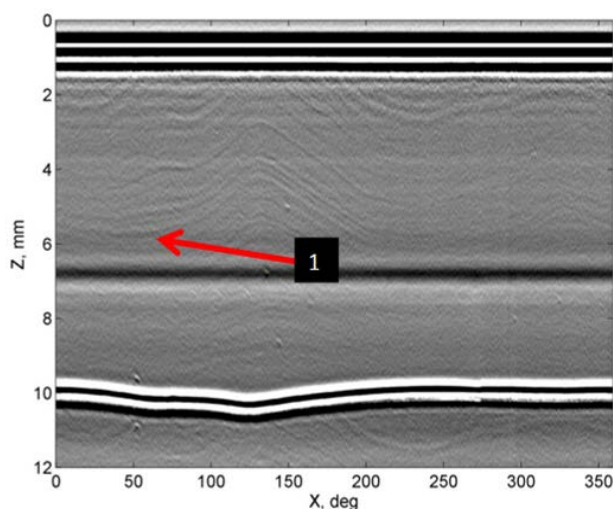


Рисунок 5 - В-скан кольца из ПГИ с дефектом "Граница слоёв осаждения» (1)

Своеобразная структура и физико-механические свойства пирографита, толкают исследователей на поиск метода контроля качества

заготовок из него, который был бы наиболее чувствительным и достоверным. Лазерно-ультразвуковой метод В-сканов при сопоставительном анализе на основе бездефектного образца прост в исполнении и может указывать на наличие границ слоев осаждения, пустот или пор в образце[4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта X032-2018.

Список литературы

1. Аверина Ю.М., Калякина Г.Е., Наумкина В.А., Сафарова И.С. Способ контроля качества металлических сплавов определением их химического состава // Химическая промышленность сегодня. 2018. № 4. С. 47-55.
2. В. М. Батенин, В. Ю. Глина, И. И. Климовский, Л. А. Селезнева, "Применение оптических систем с усилителями яркости для исследования поверхностей электродов из графита и пирографита во время горения дуги", ТВТ, 29:6 (1991), 1204–1210; High Temperature, 29:6 (1991), 983–988
3. А. Ю. Башарин, А. В. Кириллин, М. А. Шейндлин, Л. М. Хейфец, "Исследование оптических характеристик углеграфитовых материалов при лазерном нагреве", ТВТ, 24:1 (1986), 76–81; High Temperature, 24:1 (1986), 69–74
4. Костиков В.И., Варенков А.И. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. – М.: Интермет. Инжиниринг, 2003. - 574с.

УДК 666.946

Авлезова А.Э., Кривобородов Ю.Р.

СВОЙСТВА ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА

Авлезова Айжамал Эрмековна, студентка 2 курса магистратуры факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: aizh16@bk.ru;

Кривобородов Юрий Романович, д.т.н., профессор, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

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

Одним из важных направлений исследований научных институтов и сервисных центров является разработка тампонажных цементов, необходимых при строительстве скважин на нефтегазовых месторождениях Крайнего Севера. В настоящей работе представлены исследования свойств тампонажного цемента с добавкой сульфоалюминатного клинкера. Для обеспечения процессов гидратации вяжущего в арктических условиях также использовали противоморозные добавки. Установлено, что прочностные характеристики цементов с сульфоалюминатным клинкером имеют высокие значения, удовлетворяющие поставленным целям.

Ключевые слова: тампонажный цемент, сульфоалюминатный клинкер, противоморозная добавка, прочностные свойства цементного камня.

PROPERTIES OF OIL-WELL CEMENT BASED ON SULFOALUMINATE CLINKER

Avlezova A.E., Krivoborodov Y.R.

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

One of the important areas of research of scientific institutes and service centers is the development of oil-well cements, which are necessary for the construction of wells in the oil and gas fields of the Far North. This paper presents studies of the properties of oil-well cement with the addition of sulfoaluminate clinker. To ensure the processes of hydration of the binder in the arctic conditions also used antifreeze additives. It has been established that the strength characteristics of cements with sulfoaluminate clinker have high values that meet set goals.

Keywords: Oil well cement, sulphoaluminate clinker, antifreezing agent, strength properties of cement stone.

Разнообразие геокриологических условий нефтегазовых месторождений Крайнего Севера не позволяет создать универсальный способ цементирования, регламентируя использование стандартного ассортимента тампонажных цементов. Комплекс мероприятий, направленных на изменение показателя водоотделения и водостойкости, реологических параметров, времени загустевания, сроков схватывания, теплофизических свойств повышения седиментационной устойчивости позволяет сервисным компаниям и научным институтам оптимизировать процесс и качество крепления скважин. Технологические ошибки в необратимом процессе формирования цементного камня в заколонном пространстве могут привести к некачественному разобщению пластов; короткому сроку службы сооружения и аварийным ситуациям: потере устойчивости обсадных колонн, их смятию при проседании и обратном промерзании пород и жидкостей, оставленных в межколонном пространстве; возникновению грифонов, газопроявлений и открытых газовых фонтанов, приводящих к ликвидации скважин; а также значительным экономическим затратам по ликвидации брака и в конечном счете свести к нулю ожидаемый эффект качества цементирования [1].

В настоящее время, для решения этих проблем как в нашей стране, так и за рубежом, прибегают к использованию различных технических решений, таких как: интенсификация процесса твердения цемента, разработка составов тампонажных материалов и способов цементирования, а также рационального недропользования и экологической безопасности [2-6].

Проницаемость тампонажного камня в ранние сроки твердения при низких температурах высока. Механическая цементного камня повышается, а проницаемость с течением времени уменьшается даже если в случае твердения образцов при температурах, близких к нулю. После оттаивания тампонажного раствора он загустевает, но затвердевает, если температура становится положительной. Камень из цементного раствора, твердеющего при температурах, близких к нулю, часто имеет включения льда, при оттаивании которого появляются трещины, а иногда и каналы. Количество и размеры трещин зависят от различных факторов, к которым относятся сроки замораживания и схватывания, температура оттаивания, водоцементное отношение и другие [7].

Введение в цементный раствор добавок-ускорителей, понижающих одновременно

температуру замерзания жидкой фазы, не вызывает образование дендритов льда, хотя за счёт термоосмотического эффекта часть жидкой фазы всё же мигрирует в холодную часть цементного кольца. При этом воздействие низких температур на твердеющий цемент вызывает энергетические отклонения в процессе его гидратации в отличие от гидратации при нормальной температуре. Понижение температуры замедляет гидратацию клинкерных минералов и при отрицательной температуре гидратация резко замедляется и формирования структуры камня не происходит. В то же время для реакций, идущих с интенсивным выделением тепла, по закону смещения равновесия, понижение температуры способствует увеличению количества соединений, образующихся в результате экзотермических реакций.

В связи с этим, для цементирования скважин в арктических условиях и в зонах с многолетнемерзлых пород необходимо использовать тампонажные растворы, компоненты которых имеют высокую экзотермию процесса гидратации. К таким материалам относится сульфоалюминатный клинкер [8-10].

Таблица 1 – Химический анализ сульфоалюминатного клинкера

ППП	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
0,55	10,90	22,9	4,22	54,54	1,67	3,22

Таблица 2 - Состав и свойства тампонажных смесей

Состав смеси, %			В/Ц, %	Прочность на сжатие, МПа		Прочность на изгиб, МПа	
САК	Гипс	CaCl ₂		-5 °С	+20 °С	-5 °С	+20 °С
95	5	-	50	17,8	20,7	5,7	6,3
95	5	1,0	39	18,1	21,8	5,9	7,4
95	5	3,0	41	23,9	38,5	6,3	13,6

Таким образом, тампонажный цемент на основе сульфоалюминатного цемента на вторые сутки твердения имеет прочность на изгиб при отрицательных температурах от 5,7 до 6,3 МПа, при положительных температурах от 6,3 до 13,6 МПа. Прочность на сжатие при -5 °С имеет значения от 17,8 до 23,9 МПа, при +20 °С от 20,7 до 38,5 МПа. Увеличение содержания CaCl₂ в составе тампонажных смесей приводит к увеличению прочности на сжатие и изгиб, что показывает принципиальную возможность их использования в ответственных конструкциях нефтяных скважин Крайнего Севера.

Список литературы

1. Кривобородов Ю.Р., Спицын В.В., Ключов В.А. Тампонажные цементы для низкотемпературных скважин: монография. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2002. – 125 с.
2. Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Цементирующие материалы для нефтегазовых скважин с серводородной агрессией // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург, 2016. т. 4, С. 116.
3. Кривобородов Ю.Р. Тампонажный цемент для скважин с аномально высокими пластовыми

давлениями // Техника и технология силикатов. 1999. № 1-2. – С. 4-7.

Однако, сульфоалюминатный цемент имеет существенный недостаток: короткие сроки схватывания (и, соответственно, быстрое загустевание тампонажного раствора) при нормальных температурах, что не позволяет его использовать в чистом виде для цементирования низкотемпературных скважин. Для увеличения времени загустевания тампонажного раствора необходимо замедление сроков схватывания цемента, что может быть достигнуто путем ввода в его состав пластификаторов и противоморозных добавок.

В работе использовали:

- сульфоалюминатный клинкер (АО «Подольск-Цемент»), состав которого представлен в табл. 1;
- противоморозная добавка CaCl₂ (ООО «Альянс - Строительные Технологии»).

Для исследования влияния отдельных компонентов готовились композиции с конкретной добавкой. Формовались образцы-балочки, которые твердели в течение 2 сут при разных температурах: при температуре -5 и +20 в камере нормального твердения. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

4. Данюшевский В.С. Проектирование оптимальных составов тампонажных материалов. М.: Недра, 1980. – 293 с.

5. Ключов А.А., Шаляпин М.М., Кузнецова Т.В. и др. Быстротвердеющие тампонажные материалы для низкотемпературных скважин. – М.: ВНИИЭгазпром, 1987. – 32 с.

6. Lota J., Bensted J., Pratt P. Effect of sodium aluminate on class G oil well cement hydration at low and ambient temperatures. // Proceed. of 10th ICCS, 1997, v.3. – 3iii014, 8 pp.

7. Булатов А.И. Тампонажные материалы и технология цементирования скважин.– М.: «Недра», 1991.–334 с.

8. Кузнецова Т.В. Аллюминатные и сульфоаллюминатные цементы. – М.: Стройиздат, 1986. – 208 с.

9. Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Состав и свойства расширяющихся цементов: учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – 54 с.

10. Кузнецова Т.В., Кривобородов Ю.Р. Состав, свойства и применение специальных цементов / Технологии бетонов. М., 2014, №2, С. 8-11.

УДК 666.266.6.016.2

Адилова В.С., Спиридонов Ю.А., Сигаев В.Н.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ МАГНИЙАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СИТАЛЛОВ ДЛЯ ИОНООБМЕННОГО УПРОЧНЕНИЯ

Адилова Валерия Сахилловна – студентка 2 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, email: valeraadilova@yandex.ru;
Спиридонов Юрий Алексеевич – к.т.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

Сигаев Владимир Николаевич – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов 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

Данная работа посвящена разработке составов для получения прозрачного стеклокристаллического материала, упрочненного методом низкотемпературного ионного обмена с сохранением оптических характеристик.

Основными направлениями в работе были: выбор составов и исследование свойств стёкол; разработка условий получения оптически прозрачного ситалла; выбор режима низкотемпературного ионного обмена для получения высокопрочного магнезийалюмосиликатного стеклокристаллического материала с пропусканием не ниже 70%.

Ключевые слова: оптически прозрачные ситаллы, низкотемпературный ионный обмен, магнезийалюмосиликатное стекло

SYNTHESIS AND RESEARCH OF THE TRANSLUCENT MAGNESIUM ALUMINOSILICATE GLASS CERAMICS FOR THE LOW – TEMPERATURE ION EXCHANGE

Adilova V.S., Spiridonov Y.A., Sigaev V.N.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

This work is devoted to the engineering of compositions to afford translucent glass-ceramics which is strengthened by the method of low-temperature ion exchange with the conserving of optical characteristics. The main investigated areas were the choice of speciations and the research properties of glass; the engineering of conditions for affording translucent glass-ceramics; the choice of low-temperature ion exchange mode for the affording of high-impact magnesium aluminosilicate glass-ceramics and a transmission is not less than 70 percent.

Keywords: translucent glass ceramics, low – temperature ion exchange, magnesium aluminosilicate glass

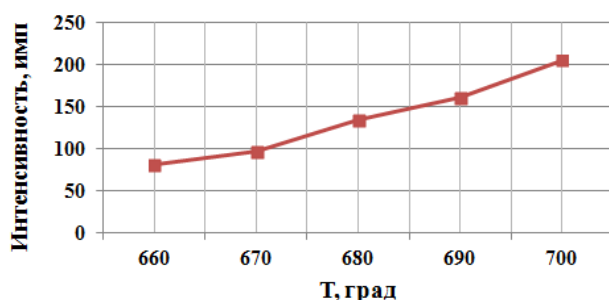
На сегодняшний день ситаллы высоко востребованы и имеют широкую область применений благодаря своим уникальным свойствам и возможности получения с различными физико-химическими свойствами. Одним из наиболее используемых видов технических ситаллов являются оптически прозрачные стеклокристаллические материалы. Стёкла трехкомпонентной системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ повсеместно используются для получения высокопрочных оптически прозрачных ситаллов [1]. Для улучшения технологических свойств в магнезийалюмосиликатные составы вводят оксиды – модификаторы (Na_2O , ZnO , Sb_2O_3 и т. д.). В магнезийалюмосиликатной системе можно получать ситаллы с разными кристаллическими фазами в зависимости от исходного состава стекла и режима термообработки (α -кордиерит, шпинель, сапфирин, форстерит, муллит, рутил, алюмотитанаты магния) и различными свойствами конечного материала, наиболее востребованными из которых являются: прозрачность, прочность, твёрдость, низкий коэффициент линейного теплового расширения [2]. Такие ситаллы обладают высокими механическими свойствами (прочностью и твердостью), однако для

тонкостенных оптически прозрачных экранов различных электронных приборов и устройств необходимо иметь возможность дальнейшего повышения прочностных характеристик этого материала. Наиболее перспективным методом повышения прочности стёкол и ситаллов является ионный обмен [3]. Однако в магнезийалюмосиликатных ситаллах практически отсутствуют ионы щелочных металлов, что исключает применение данного метода. В свете сказанного проведенное исследование направлено на модифицирование состава магнезийалюмосиликатного стекла ионами натрия, разработки режимов его кристаллизации, обеспечивающих получение прозрачных ситаллов, и проведение низкотемпературного ионного обмена для повышения прочности без значительного ухудшения оптических характеристик. Ранее уже проводились исследования для получения прозрачного ситалла магнезийалюмосиликатной системы и на основании анализа литературных данных выбран состав исходного стекла для получения прозрачного стеклокристаллического материала, который затем был модифицирован (Таблица 1) [4].

Таблица 1. Составы и свойства исходного и модифицированного стекла

Состав	Состав, масс%								ρ , кг/м ³	T_g , °C	Кристаллизация
	Na ₂ O	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	ZnO	TiO ₂	ZrO ₂	Sb ₂ O ₃			
Исх.	1,025	42,21	7,98	14,77	23,88	6,97	3,15	0,99	3270	673	Стекло без крист.
Мод.	10,00	41,10	15,40	17,00	10,50	3,50	1,50	1,00	2531	626	Стекло без крист.

По результатам дифференциально – сканирующей калориметрии и политермического метода выявления склонности стекла к кристаллизации было установлено, что данный состав кристаллизуется в диапазоне температур 660 – 700⁰C. Данные, полученные методом рентгенофазового анализа, представлены в виде зависимости интенсивности дифракционного максимума форстерита ($d = 2,4666$) от температуры обработки образцов стёкол (рисунок 1).

Рис.1. Зависимость интенсивности дифракционного максимума форстерита $d=2,4666$ от температуры обработки

Рентгенофазовый анализ образцов, прошедших термообработку в диапазоне температур 660 – 700⁰C и временем выдержки 24 часа, показал, что интенсивность дифракционных максимумов, относящихся к форстериту, с увеличением температуры возрастает. Наибольшая интенсивность дифракционного максимума достигнута при температуре 700⁰C. Визуальный осмотр показал, что прошедший термообработку образец прозрачный и не содержит следы опалесценции. Таким образом, дальнейшая работа по ионообменному упрочнению проводилась с полученным оптически прозрачным ситаллом.

Для проведения ионообменной обработки использовались образцы с размерами 10,0·7,0·2,0 мм

отшлифованные и отполированные со всех сторон на машине HitechEuropeASeries, электрическая печь с автоматическим регулирование температуры. Образцы для обработки помещали в разогретую печь на металлическом держателе. Затем повышали температуру до заданной и погружали образцы в ёмкость, содержащую расплав соли нитрата калия KNO₃. Обработка проводилась при трёх разных температурах – 430, 450 и 470⁰C – с одинаковым временем выдержки при каждой температуре в течение трёх суток. Микротвердость образцов определяли с помощью микротвердомера HVS-1000; измерения плотности проводились по стандартной методике методом гидростатического взвешивания в воде, с помощью плотномера YDK 01 для весов Sartorius GC 803S-OCE; исследования пропускания света образцами осуществлялись на спектрофотометре Shimadzu UV-3600.

Исследования методом оптической поляризационной микроскопии были проведены на оптическом микроскопе Olympus BX-61, для изучения двулучепреломления использовалась приставка для количественного анализа параметров двулучепреломления Abrio CRi. Результаты ионного обмена оценивали по изменению плотности, микротвердости, светопропусканию и изменению величины фазового сдвига в зависимости от глубины протекания процесса. Исследования плотности и микротвердости исходных и закристаллизованных стёкол (таблица 2), подтверждают данные о том, что с повышением температуры ионного обмена происходит увеличение глубины замещения ионов и возрастанию напряжений сжатия в поверхностных слоях образцов, следовательно, более легкие ионы натрия замещаются более тяжелыми ионами калия, что приводит к увеличению плотности и микротвердости.

Таблица 2. Влияние режима ионного обмена на свойства ситаллов и стёкол

	Исх стекло	Стекло			Исх ситалл	Ситалл		
		430 ⁰ C	450 ⁰ C	470 ⁰ C		430 ⁰ C	450 ⁰ C	470 ⁰ C
Плотность ρ , кг/м ³	2531	2771	2874	2950	2848	2931	3022	3081
Микротвёрдость, МПа	574±37	691±42	758±47	877±53	698±58	801±50	937±62	1062±72

Исследования плотности и микротвердости исходных и закристаллизованных стёкол, подтверждают данные о том, что с повышением температуры ионного обмена происходит увеличение глубины замещения ионов и возрастанию напряжений сжатия в поверхностных слоях образцов, следовательно, более легкие ионы натрия из поверхностных слоев образцов

замещаются более тяжелыми ионами калия из расплава, что приводит к увеличению плотности и микротвердости. Максимальные значения механических характеристик достигнуты при температуре процесса 470⁰C. Для оценки эффективности протекания ионного обмена мы измеряли величину фазового сдвига в зависимости от глубины, или расстояния (рисунок 2). При

увеличении фазового сдвига происходит повышение напряжений в поверхностных слоях материала и, следовательно, повышение прочности материала.

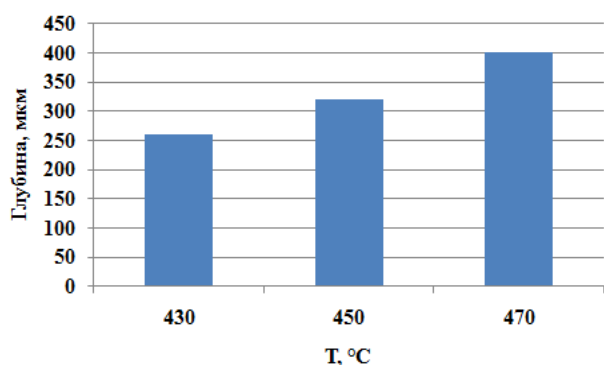


Рис. 2. Влияние температуры ионного обмена на глубину протекания процесса.

Проанализировав полученные данные, видно, что при повышении температуры ионного обмена увеличивается величина фазового сдвига, вследствие чего увеличивается величина напряжения в поверхностных слоях материала, а именно, максимальное значение фазового сдвига достигнуто у ситалла при температуре 470°C, а наименьшее – для ситалла при 430°C. Также при повышении температуры увеличивается глубина протекания процесса ионного обмена: при температуре 430°C максимальное значение фазового сдвига в ситалле достигается порядка 260 мкм, при 450°C – 320 мкм, а при 470°C – 400 мкм. Оптическое пропускание исследуемых ситаллов до и после ионного обмена в видимой области определяли на образцах толщиной 2,2 мм в видимом диапазоне длин волн (рисунок 3).

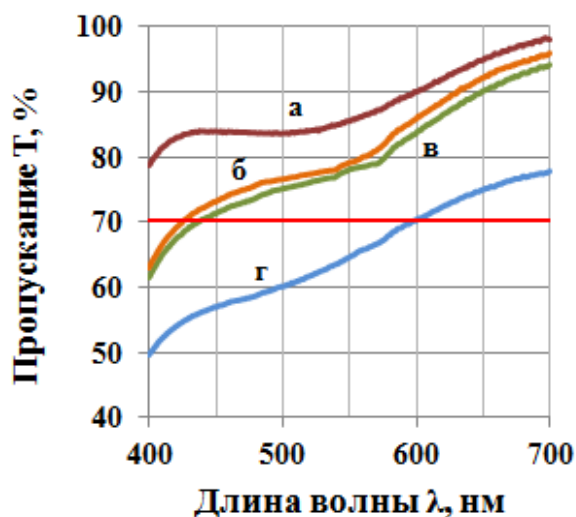


Рис. 3. Влияние режима ионного обмена на светопропускание образцов ситаллов: а – исходный ситалл, б – ситалл после ионного обмена при T=430°C, в – ситалл после ионного обмена при T=450°C, г – ситалл после ионного обмена при T=470°C.

Ситаллы после ионного обмена при температурах 430 и 450°C обладают более высоким светопропусканием (более 70 % при длине волны $\lambda=450$ нм). В целом, величина светопропускания выше 70 % в диапазоне длин волн $\lambda = 430 - 700$ нм, что соответствует основным требованиям, предъявляемым к оптически прозрачным стеклокристаллическим материалам.

По совокупности варочных, кристаллизационных и физико – химических свойств стёкол, а также структурно – фазовых и физико – химических свойств стеклокристаллических материалов для получения прозрачного стеклокристаллического материала магнийалюмосиликатной системы выбран состав стекла при режиме обработки T=700°C и времени выдержки при этой температуре в течение 24 часов. По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что оптимальным режимом ионообменного упрочнения полученного ситалла является режим, температура которого составляет 450°C и время выдержки при этой температуре 3 суток. Поскольку было важно, получить ситалл с высокой твёрдостью и без значительного ухудшения оптических характеристик, а именно степень пропускания должна быть не менее 70% во всем видимом диапазоне, при выбранном режиме ионного обмена достигается оптимальное сочетание светопропускания и физико – механических свойств полученного образца.

Список литературы

1. Carl G., Höche T., Voigt B. Crystallisation behaviour of a MgO–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂–ZrO₂ glass //Physics and Chemistry of Glasses. – 2002. – Т. 43. – С. 256-258.
2. Северенков И. А. и др. Кристаллизация кордиеритовых стекол в присутствии оксидов титана и циркония //Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29. – №. 7 (166).
3. Никоноров Н.В. Влияние ионообменной обработки на физико- химические свойства поверхности стекол и волноводов // Физика и химия стекла, 1999, т.25, №3, с.271-308.
4. Закалашный А. В. и др. Синтез ситаллов на основе MgO–Al₂O₃–SiO₂ системы с образованием кристаллической фазы-сапфирин //Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. – №. 7 (176).

УДК 666.3.017

Аунг Чжо Ньейн, Беляков А.В.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ **Аунг Чжо Ньейн**, магистр 2 года кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

e-mail: aungkyawnyein.94@gmail.com

Алексей Васильевич Беляков, д.х.н., профессор РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Разработан метод получения достаточно плотной зернистой керамики из карбида кремния путем применения добавок эвтектических составов в системе $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$. Рассмотрено влияние количества эвтектической добавки в карбид кремния, давления прессования заготовки и температуры обжига на свойства керамики. Установлено, что после обжига при $1450^\circ C$ с введением в состав керамики 7 масс.% $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ добавки эвтектики открытая пористость составила 9,6 %, а прочность при изгибе достигала 65 ± 5 МПа.

Ключевые слова: карбид кремния, спекание, эвтектическая добавка, конструкционная керамика

THE DEVELOPMENT of COMPOSITE CERAMICS OF SILICON CARBIDE WITH ADDITIVES OF EUTECTIC IN THE SYSTEM $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$

Aung Kyaw Nyein, Alexey Vasil'evitch Belyakov

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

A method has been developed for obtaining sufficiently dense granular ceramics from silicon carbide by using additives of eutectic compositions in the $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ system. The influence of the amount of eutectic additive in silicon carbide, the pressing pressure of the green body and the firing temperature on the properties of ceramics is considered. It was established that after sintering at $1450^\circ C$ with the introduction of 7 wt.% $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ to the eutectic additive, the open porosity of the eutectic was 9.6%, and the flexural strength reached 65 ± 5 MPa.

Key words: silicon carbide, eutectic additive, sintering, structural ceramics.

Композиционные керамические изделия представляют собой большую группу материалов, изготавливаемых из оксидных и бескислородных соединений, которые очень широко применяют в самых разнообразных областях техники.

Карбид кремния отличается от других бескислородных соединений своей доступностью, низкой удельной массой, прекрасными физико-механическими и химическими свойствами, что позволяет использовать материалы на основе карбида кремния в самых разнообразных областях современной техники.

В последние годы для получения изделий из зернистого карбида кремния используют нанопорошки эвтектических составов оксидных систем. Совместное использование порошка карбида и оксидных эвтектических добавок дает возможность создать керамические материалы с улучшенными физико-техническими характеристиками.

Ультрадисперсные закристаллизованные фазы эвтектики позволяют проводить спекание в воздушной среде, снизить температуру спекания, что обеспечивает материалу необходимую прочность, твердость и трещиностойкость.

Цель данной работы – получение композиционного керамического материала на основе двухфракционного порошка карбида кремния с добавками эвтектических оксидных систем для обеспечения спекания при температуре $1450^\circ C$.

Для получения композиционной керамики на основе карбида кремния использовали SiC марки F-120 с средним размером зерен 100 мкм, порошки с размером частиц 50 мкм и нанодисперсные порошки эвтектических составов в системах $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$, при содержании, мас.: Al_2O_3 – 8,2%, TiO_2 – 12,4 и SiO_2 – 79,4%. Температура плавления этой эвтектики – $1480^\circ C$.

Порошок добавки эвтектического состава $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ получали термолизом гомогенной шихты с учетом потери при прокаливании из смеси гидроксида алюминия, диоксида кремния и диоксида титана при температуре $1100^\circ C$. Компоненты композиции – зернистые порошки карбида кремния и субмикронный порошок эвтектики смешивали в этаноле на валковой мельнице с применением барабанов из Al_2O_3 и шаров из корунда в течение 4 ч. Полученную суспензию сушили при температуре $70^\circ C$ в течение 4 ч в сушильном шкафу, а высушенный порошок пропускали через сито 300 меш с размером ячейки ~140 мкм. После этого компоненты композиционного материала дополнительно перемешивали в сухую на валковой мельнице в тефлоновых барабанах. Составы композиций приведены в таблице 1. При этом в порошке SiC соотношение крупной фракции к мелкой возросло незначительно от 1,51 до 1,55.

Таблица 1. Составы композиций карбид кремния-эвтектическая добавка

№ состава	Концентрация исходных компонентов, мас. %		
	SiC (100 мкм)	SiC (50 мкм)	Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -SiO ₂
1	59,5	39,5	1
2	58,5	38,5	3
3	57,5	37,5	5
4	56,5	36,5	7

Для приготовления формовочной массы в качестве временной технологической связки применяли водный 5-ти % раствор поливинилового спирта в количестве 7% от массы шихты. Раствор поливинилового спирта добавляли небольшими порциями к сухой смеси компонентов при непрерывном перемешивании. Из полученной формовочной массы прессовали образцы в виде балочек размером 40×6×5 мм, давление прессования – 200 МПа. После прессования заготовки сушили в

сушильном шкафу при 80–100°C в течение 4 ч, затем обжигали на воздухе в печи с нагревателями из хромита лантана. Образцы нагревали до температуры обжига: до 1450°C со скоростью 200°C/ч. Во всех случаях время выдержки при максимальной температуре составляло 2 ч. Свойства образцов керамики приведены в таблице 2.

Определение открытой пористости, средней плотности и предела прочности при изгибе спеченных образцов проводили по методикам [3, 4].

Таблица 2. Свойства образцов керамики, обожженной при 1450°C

Состав	Давление прессования, (МПа)	Плотность, (г/см ³)	Пористость, (%)	Прочность при изгибе, (МПа)
SiC + 1 мас.% Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -SiO ₂	200	2,25	20	46
SiC + 3 мас.% Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -SiO ₂	200	2,33	16	52
SiC + 5 мас.% Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -SiO ₂	200	2,42	10	55
SiC + 7 мас.% Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -SiO ₂	200	2,46	10	68

Следует отметить, что добавка эвтектического состава в системе Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ оказалась достаточно эффективной для упрочнения керамики из зернистого карбида кремния после обжига на воздухе даже при температуре обжига 1450°C. Повышение содержания добавок Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ с 1 до 7 мас.% приводило к росту плотности образцов с 2,25 до 2,46 г/см³, соответственно.

Введение добавки системы Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ позволило получить достаточно плотный материал. Синтезированная керамика из зернистого карбида кремния имела прочность при изгибе до 68 ±5 МПа, открытую пористость 9,6% при давлении прессования 200 МПа. На рисунке 1 показаны сколы образцов, содержащих минимальное и максимальное количество добавок эвтектического состава.

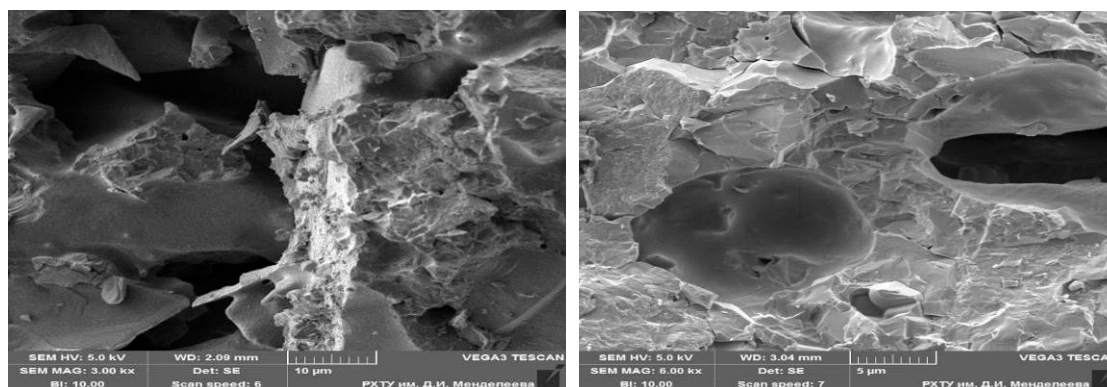


Рисунок 1. РЭМ - фотографии микроструктуры композита на основе зернистого карбида кремния, обжиг при температуре 1450°C с выдержкой 2 ч: (а) - 1% добавки; (б) – 7% добавки

Образцы содержат достаточно много открытых пор и после обжига практически не имеют усадки. Заметного химического взаимодействия эвтектических добавок с кристаллами SiC не обнаружено. Для повышения прочности можно увеличить содержание добавки.

Список литературы

1. Практикум по технологии керамики / Под ред. И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ «Стройматериаль», 2004. 195 с.
2. Лукин Е.С., Андрианов Н.Т. Технический анализ и контроль производства керамики. М.: Стройиздат, 1986. 272 с.

УДК 546.05; 542.06; 661.831; 661.834; 666.29

Беляков А.В., Тихомирова И.Н., Макаров А.В.

ЗАВИСИМОСТЬ АНИОННОГО СТРОЕНИЯ ЛИТИЕВОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА ОТ ВИДА СЫРЬЕВОГО КРЕМНЕЗЁМИСТОГО КОМПОНЕНТА

Беляков Алексей Васильевич, д.х.н., проф. каф ХТКиО РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Тихомирова Ирина Николаевна, к.т.н., доц. каф. ОТС РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Макаров Алексей Владимирович, к.т.н., студент группы МН-14 РХТУ им Д.И. Менделеева, e-mail:

makarov_otc@bk.ru;

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский Химико-Технологический Университет имени Д.И. Менделеева.. 125047, г. Москва, Миусская пл., д.9

Работа посвящена выявлению взаимосвязи между степенью полимеризации кремне-кислородных анионов в растворах силикатов лития с видом аморфного кремнезёма, используемого в качестве основного сырьевого компонента, при различных плотностях и модулях синтезированных литиевых жидких стёкол.

Ключевые слова: Литиевые жидкие стёкла, степень полимеризации кремне-кислородных анионов; растворы силикатов лития

DEPENDENCE OF THE ANIONAL STRUCTURE OF LITHIUM LIQUID GLASS ON THE TYPE OF RAW SILICON MATERIALS

Belyakov A. V., Tikhomirova I.N., Makarov A.V.

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

The work is devoted to identifying the relationship between the degree of polymerization of silicon-oxygen anions in lithium silicate solutions with the type of amorphous silica used as the main raw material component at various densities and modules of synthesized lithium liquid glasses.

Key words: Lithium liquid glass, degree of polymerization of silicon-oxygen anions; lithium silicate solutions

Научно-технический прогресс связан с разработкой и широким внедрением новых конструкционных материалов, среди них важное место занимают композиты, способные выдерживать экстремальные условия космического пространства. Решить эту проблему можно путем создания композиционного материала на основе вяжущей системы жидкого стекла, отверждаемого при нормальных условиях за счет высыхания [1].

В настоящее время, в качестве связующего для терморегулирующих покрытий (ТРП), используют обычно калиевые жидкие стекла, однако более перспективным является применение растворов силикатов лития [2, 3] за счёт большей термостойкости и устойчивости к факторам космического пространства.

Основной особенностью системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ является затруднённый переход между гидратированными ионами $\text{Li}^+(\text{aq})$ в растворе к связям $\text{Li}-\text{O}-\text{Si}$ в кристалле, и наоборот. Это является следствием того, что помимо первой координационной сферы из четырех молекул, $\text{Li}^+(\text{aq})$ прочно удерживает и вторую гидратную оболочку. Как следствие, гидродинамический радиус и энергия гидратации иона лития в растворах наибольшие по сравнению катионами натрия или калия, что обуславливает повышенную водостойкость высушенных плёнок литиевых жидких стёкол [4].

Согласно [5] водные растворы щелочных силикатов (жидкие стекла) следует рассматривать как неорганические полимеры, в состав которых входят катионы щелочного металла и полимерные кремнекислородные анионы. Свойства таких

растворов зависят от подвижности и степени гидратации катионов щелочного металла и разветвленности полимерных кремнекислородных анионов. По зависимости плотности от состава, сжимаемости, показателям преломления и эквивалентной электропроводности они ведут себя как водные растворы электролитов, а вязкость, резко возрастающая с концентрацией, указывает на их близость к полимерным системам.

Большой интерес с точки зрения получения оптимальной структуры жидкостекольной композиции (ЖСК) представляет собой анионный состав жидких стёкол, так как именно этот параметр определяет такие эксплуатационные свойства материалов на основе жидких стёкол как прочность и адгезию покрытия, термостойкость, возникновение усадочных напряжений при сушке

Целью работы является установление взаимосвязи между видом аморфного кремнезёма, используемого в качестве основного сырьевого материала и анионной структурой получаемого жидкого стекла при различных плотностях и величинах силикатного модуля получаемых растворов силикатов лития.

В качестве сырьевых материалов были выбраны: моногидрат гидроокиси лития марки «Ч», ТУ 6-09-3767-85; гель кремневой кислоты, марка «ЧДА», ГОСТ 9428-73; безводный аморфный кремнезём, марка «ОСЧ», ТУ 6-09-4574-85.

Варка литиевых жидких стёкол осуществлялась по одностадийному гидротермальному способу при непосредственном растворении кремнезёма в растворе литиевой щелочи необходимой

концентрации. Варка при атмосферном давлении и температуре 75 – 98 °С в течение 8-ми часов при постоянном перемешивании в круглодонной колбе с обратным холодильником.

Расчет количества кремнезема и количества и концентрации щелочи осуществляли на основе задаваемых значений модуля жидкого стекла и концентрации силиката в растворе, которые определяют и такое свойство, как плотность и вязкость продукта.

Полученные в результате синтеза жидкости подвергали кинетическому молибдатному

исследованию [6], с целью выявления их полимерного состояния, определению плотности, величины силикатного модуля и суммы растворимых силикатов.

На основании результатов визуального контроля прореагировавших смесей, направленного в первую очередь на выявление осадка, были составлены области устойчивого синтеза литиевых жидких стёкол в координатах «Силикатный модуль – плотность исходного раствора LiOH» (рис. 1).

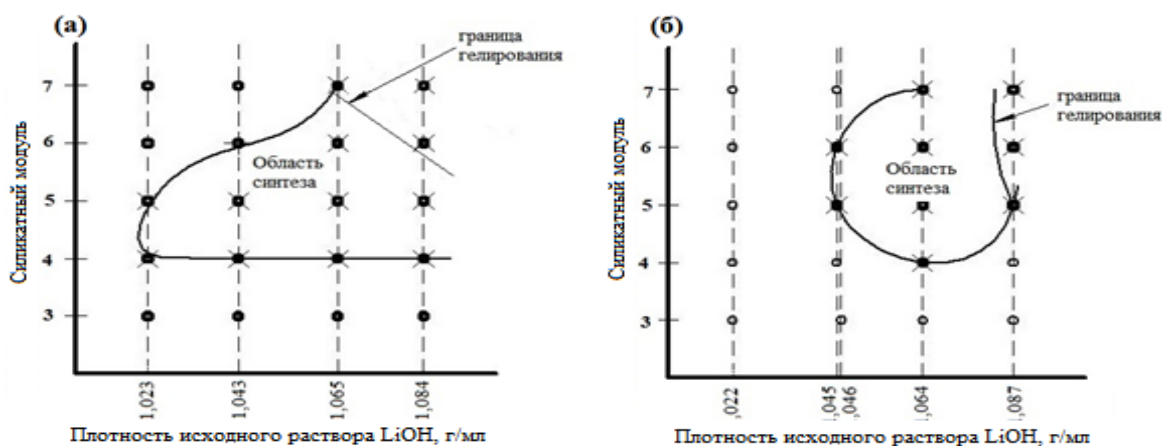


Рис. 1. Экспериментально определённые области устойчивого синтеза литиевых жидких стёкол при различных мольных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ в сырьевой смеси в условиях одностадийного синтеза при атмосферном давлении: а – в качестве сырьевого компонента взят водный гель кремневой кислоты; б – в качестве сырьевого компонента безводный аморфный кремнезём

Как видно из рисунка 1, использование гидратированного геля кремневой кислоты намного расширяет номенклатуру получаемых литиевых жидких стёкол. Молекулы воды, входящие в состав геля кремневой кислоты, стабилизируют протяжённые дефекты в структуре аморфного кремнезёма, повышая его химическую активность, приводя к тому, что в раствор выходят намного более крупные «блоки». Всё это приводит к тому, что в ряде случаев, время синтеза жидкого стекла снижается до двух часов. В случае использования обезвоженного кремнезёма, количество прочных Si – O – Si связей в котором стремится к ста процентам, растворение происходит постепенно, с поверхности. При этом, в силу обратной растворимости силикатов

лития от температуры [7], на поверхности зёрен кремнезёма успевает сформироваться экранирующий слой высокоосновных гидросиликатов лития, препятствующий поступлению кремнезёма в жидкую фазу. Подтверждением этого предположения является изменение степени полимеризации кремнекислородных анионов в жидкой фазе на начальном этапе синтеза (рис. 2). По оси OY отложено содержание данной фракции в мас%, по оси OX – натуральный логарифм степени полимеризации. Для наглядности, степень полимеризации указана над столбцами, соответствующими полимерным фракциям.

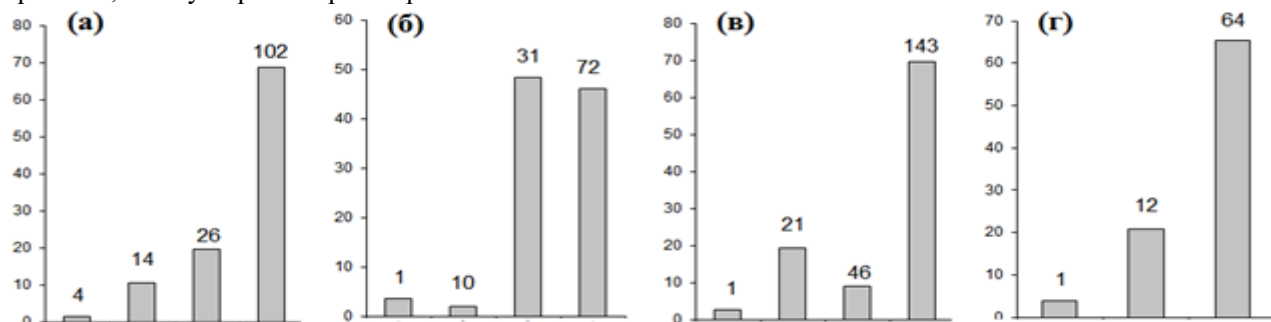


Рис. 2. Масс-молекулярное распределение кремнекислородных анионов в жидкой фазе на начальных этапах синтеза литиевых жидких стёкол (2 часа с момента выхода на изотермическую выдержку): а – гель кремневой кислоты, плотность исходного раствора LiOH=1,065 г/см³ и соотношении $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}=5$; б – безводный аморфный кремнезём, плотность исходного раствора LiOH=1,064 г/см³ и соотношении $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}=5$; в – гель кремневой кислоты, плотность исходного раствора LiOH=1,064 г/см³ и соотношении $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}=6$; г – безводный аморфный кремнезём, плотность исходного раствора LiOH=1,064 г/см³ и соотношении $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}=6$.

На приведённой гистограмме, самая высокополимерная часть сложена отщепившимися по плоскостям дефектов «блоками». По мере снижения степени совершенства структуры, размер отходящих частиц возрастает. По мере протекания синтеза происходит активный процесс обмена анионами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ между ассоциатами, что приводит к постоянному изменению их массы и количества (рис. 3). В качестве примера взят состав с мольным

отношением $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O} = 6$, полученного на основе раствора LiOH с плотностью $1,065 \text{ г/см}^3$. Эти составы были выбраны для иллюстрации, потому что он находится примерно в середине областей синтеза (рис. 1). Подобная зависимость наблюдается и для всех прочих составов, в которых произошло полное растворение кремнезёма.

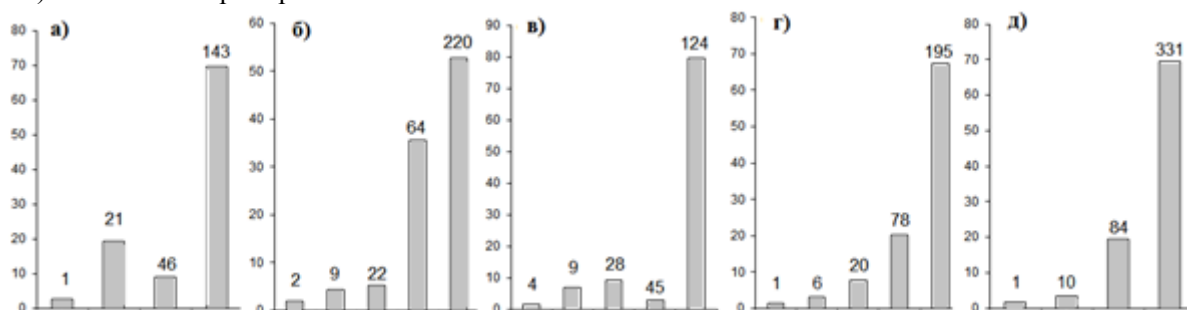


Рис. 3. Динамика изменения масс-молекулярного распределения кремне-кислородных анионов в растворе силиката лития с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O} = 6$, полученного на основе раствора LiOH с плотностью $1,065 \text{ г/см}^3$. а – 2 часа изотермической выдержки; б – 4 часа изотермической выдержки; в – 6 часов изотермической выдержки; г – 8 часов изотермической выдержки; д – 12 часов после завершения синтеза.

Как можно видеть, в ходе синтеза происходит постоянное смещение «олигомерной» составляющей в сторону увеличения степени полимеризации. Причём происходит именно обмен между фракциями, а не их прямое слияние. Процесс идёт ступенчато, с формированием массивных структур, с последующей их перестройкой и частичным разрушением. Наибольшие изменения раствор претерпевает в первые 4 часа синтеза, что может быть связано с интенсивным растворением твёрдого кремнезёма в щелочном растворе. Следует отметить, что даже при малой длительности синтеза в растворе обнаруживаются высокополимерные структуры и в большом количестве, что свидетельствует о том, что переход кремнезёма в раствор идет достаточно крупными блоками. Далее, происходит перераспределения $[\text{SiO}_4]^{4-}$ анионов между фракциями с сохранением тенденции к увеличению их массы.

Значительный рост степени полимеризации раствора после завершения синтеза и выдерживания раствора в течение 12 часов связан с самоупорядочиванием структуры после снятия интенсивных сдвиговых нагрузок, вызванных перемешиванием и снижением температуры. Общее количество фракций снижается, при этом заметно возрастает средневзвешенная степень полимеризации за счет присоединения кремнекислородных анионов к самым крупным ассоциатам, для стабилизации которых силы поля катиона Li^+ уже не достаточно и начинается присоединение молекул воды с формированием достаточно мощных сольватных оболочек. В результате, при остывании, составы находящиеся выше «линии гелирования» (рис. 1) теряют свою подвижность и переходят в состояние гидратированного геля.

В результате, можно говорить о присутствии зависимости «вид аморфного кремнезёмистого

сырья – полимерная структура литиевого жидкого стекла». Также, в общих чертах, рассмотрены процессы синтеза растворов силикатов лития с позиции изменения длины кремнекислородных ассоциатов, что может объяснять некоторые технологические особенности приготовления литиевых жидких стёкол.

Список литературы

1. Михайленко Н.Ю., Клименко Н.Н., Саркисов П.Д. Строительные материалы на жидкостеклоном связующем. Часть 1. Жидкое стекло как связующее в производстве строительных материалов // Техника и технология силикатов. – 2012. – №4. – С. 25 – 28.
2. Токарь С.В., Барина О.П. Неорганические покрытия на основе силикатов щелочных металлов и их стойкость к воздействию протонного облучения // Техника и технология силикатов. – 2019. – №1. – С. 6 – 7.
3. Новые наукоёмкие технологии в технике: Энциклопедия т.16. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов / [под общей ред. К.С. Касаева] – М.: ЗАО НИИ «ЭНЦИТЕХ», 2000, гл. 1 – 4.
4. Дуброво С. К. Стеклообразные силикаты лития. М. – Л.: Наука, 1964. 75с
5. Корнеев В. И., Данилов В. В. Жидкое и растворимое стекло. – СПб.: Стройиздат, 1996 – 135 с.
6. Чекунова Э. В., Малявский Н. И. Применение итерационного метода расчета при обработке данных молибдатного анализа силикатов. М., 1985. – 16 с. - Деп. в ОНИИТЭХИМ 27.11.1985. – № 1137XXII-85.
7. Айлер Р. Химия кремнезёма. В 2 т. М.: Мир, 1982. 1127 с.

УДК 666.942.2:691.322

Боровикова С.О., Потапова Е.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ РАСТВОРНЫХ СМЕСЕЙ

Боровикова Светлана Олеговна, студентка 2 курса магистратуры факультета химической технологии вяжущих и композиционных материалов, e-mail: sveta_borovekova@mail.ru;

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

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

В современной технологии бетонов и цементов интенсивно развивается направление производства многокомпонентных цементных материалов, модифицированных минеральными и комплексными добавками. Они позволяют направленно воздействовать на процессы структурообразования и твердения цементных растворов.

Ключевые слова: цементные смеси, функциональные добавки, пластическая прочность, наполнители.

RESEARCH OF PLASTIC STRENGTH MORTAR MIXTURES

Borovikova S.O., Potapova E.N.

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

In the modern technology of concrete and cement, the production of multicomponent cement materials modified with mineral and complex additives is intensively developing. They allow directional influence on the processes of structure formation and hardening of cement mortars.

Keywords: cement mix, functional additives, plastic strength, fillers.

Цемент, как строительный материал, обычно используется как важнейший компонент бетонов и растворов различных видов. Строителей интересует не только прочностные свойства цемента, но и такие характеристики, как нормальная плотность и сроки схватывания, пластические свойства теста и пластическая прочность, тепловыделение и некоторые другие, связанные с многообразными условиями его использования.

Реологические свойства растворных и бетонных смесей во много зависят от пластических свойств цементного теста и кинетики структурообразования цементного камня в процессе твердения. Цементное тесто длительное время находится в пластическом состоянии, так как процесс формирования ее новой физической структуры протекает относительно медленно. В этот период цементная масса может, без каких либо ухудшений своего качества, подвергаться различным технологическим воздействиям: перемешиванию, вибрированию и т.п. Спустя какое-то время, количество кристаллогидратов становится больше, в связи с чем, начинается процесс значительного упрочнения структуры. В этот период, какие либо механические нарушения в структуре восстанавливаются частично, что отрицательно сказывается на самом качестве изделия [1].

Экспериментальные исследования позволили выработать систему кинетики набора прочности для цементных систем. Начинается все с зарождения фазы, в которую входит: начальный период – от 0 до 5 с и пред индукционный период – от 5 с до 30 мин. Далее начинается рост частиц, что сопровождается индукционным периодом – от 30 мин до 2 ч (начало схватывания). Затем идет агломерация частиц, где наступает период ускоренного твердения – от 2 до 12 часов (конец схватывания). И завершается все самоорганизованным структурообразованием, в который входят: период замедления твердения – от 12 ч до 7 сут и период медленного взаимодействия – более 7 сут [2].

Проводилось достаточно много исследований с пластической прочностью. Одни исследовали влияние различных наполнителей на пластическую прочность цементного теста и кинетику набора прочности. Другие исследовали влияние пластифицирующих добавок с различной концентрацией на цементно-песчаный раствор.

Для данного исследования был выбран портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н ООО «ХайдельбергЦементРус». Также использовали функциональные добавки разного назначения* и два вида наполнителя, на основе которых были приготовлены рабочие составы, представленные в таблице 1. (**)

Таблица 1. Свойства растворяемых смесей на основе портландцемента (ПЦ)

№	Составы	Концентрация, %	В/Т	Сроки схватывания, мин	
				начало	конец
1	ПЦ	-	0,300	45	135
2	ПЦ-1	50	0,245	35	129
3	ПЦ-2	50	0,230	26	122
4	ПЦ-1 + М	50 + 0,2	0,200	38	136
5		50 + 0,3	0,150	33	128
6	ПЦ-1 + М + Ц	50 + 0,3 + 0,2	0,200	45	160
7	ПЦ-1 + М + Ц + О	50 + 0,3 + 0,2 + 0,2	0,200	47	166
8	ПЦ-1 + КС	50 + 0,15	0,210	46	130
9	ПЦ-1 + КС + Ц	50 + 0,1 + 0,05	0,210	48	136

* Гиперпластификатор Melflux 1641 F - М; Эфир целлюлозы Mecellose FMC 75502 - Ц; Модификатор реологии Optibent 1056 - О; Загуститель Kelco-Crete DG-F -КС;

** ПЦ-1 – портландцемент и карьерный песок ($M_k = 2,5$) в соотношении 1:1; ПЦ-2 – портландцемент и доломитовый песок ($M_k = 1,3$) в соотношении 1:1. Водо-твердое отношение (В/Т) подбирали по нормальной густоте цементного теста.

Из таблицы 1 можно заметить, что В/Т уменьшается с введением функциональных добавок. Каждая добавка имеет свое воздействие на растворную смесь в различной концентрации. Что касается сроков схватывания, то при использовании таких добавок как гиперпластификатор, эфир

целлюлозы и модификатора реологии увеличивается интервал схватывания цементного теста.

По результатам исследования пластической прочности, которые были получены на приборе рычажного конического пластометра [3], были построены графики зависимости пластической прочности от времени (рисунок 1-3).

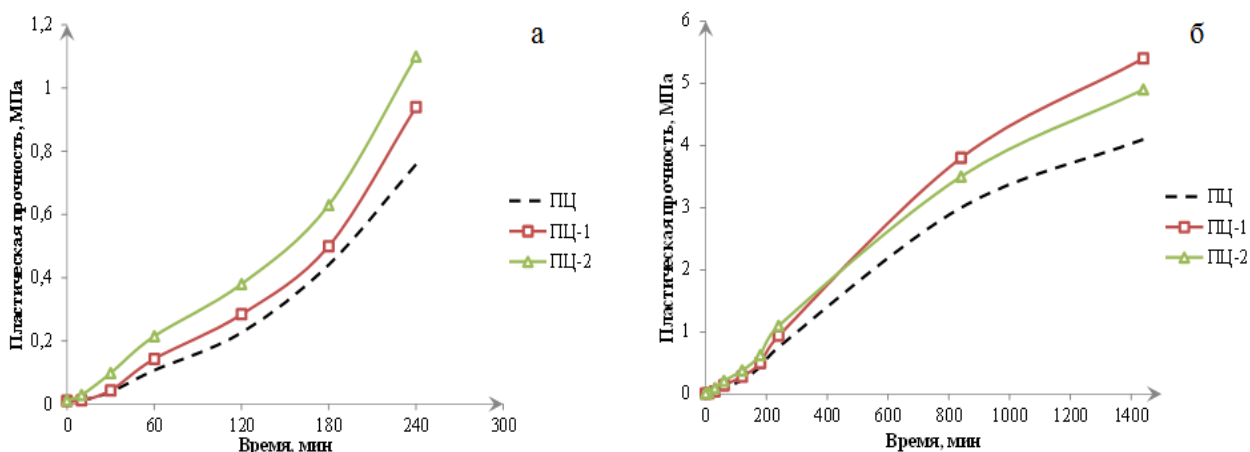


Рис.1. Пластическая прочность цементного теста с введенными наполнителями

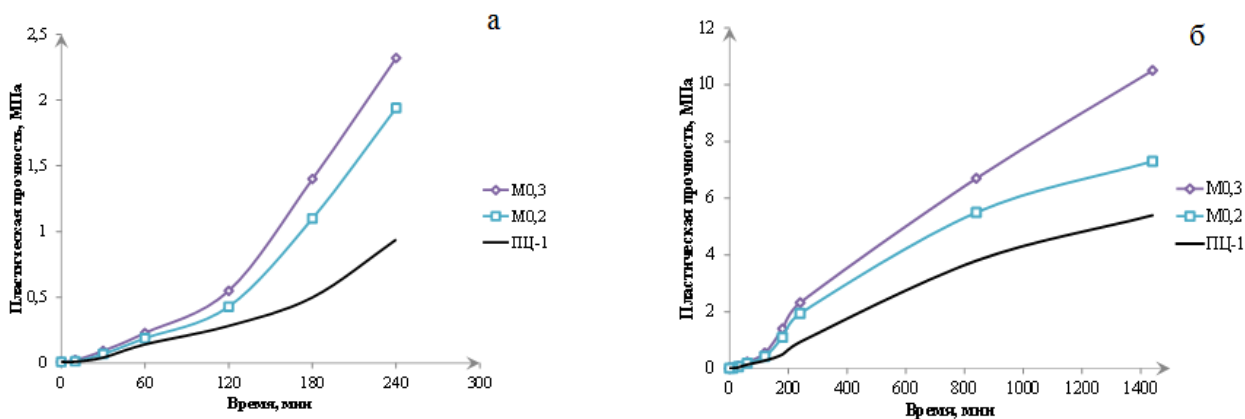


Рис.2. Пластическая прочность цементного теста с добавкой гиперпластификатора Melflux 1641 F : M0,2 – гиперпластификатор 0,2 %, M0,3 – гиперпластификатор 0,3 %

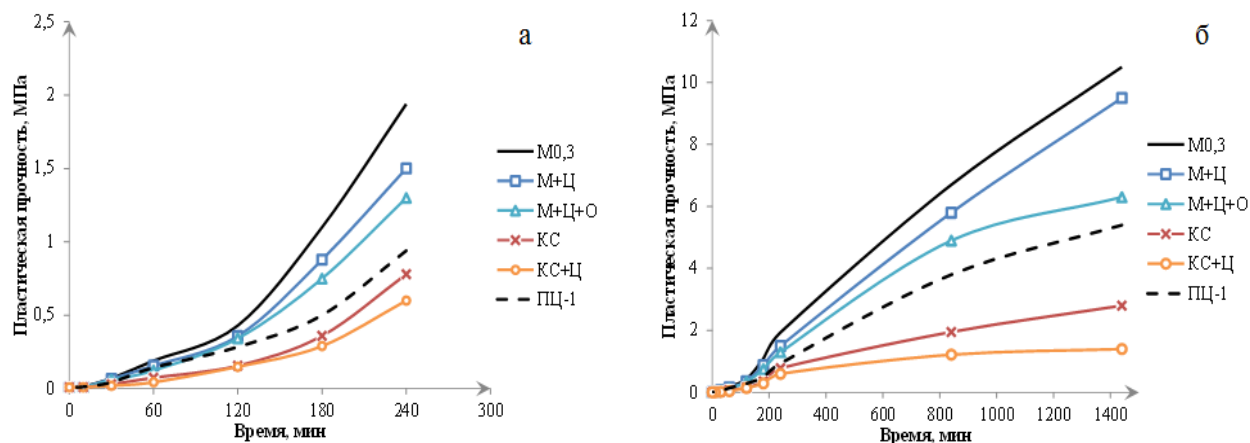


Рис.3. Пластическая прочность цементного теста с различными добавками

На рисунке 1а представлены результаты исследования пластической прочности на протяжении 4 ч трех составов: бездобавочный портландцемент, портландцемент с карьерным песком в соотношении 1:1 и портландцемент с доломитовым песком в соотношении 1:1. У состава ПЦ-2 индукционный период начинается быстрее, по сравнению с составом ПЦ-1 и ПЦ. Однако через 8 ч (~ 500 мин) состав ПЦ-1 превосходит по показаниям состав ПЦ-2 (рис. 1б). Поэтому в дальнейшем данный состав был использован в качестве базовой рабочей смеси.

При использовании гиперпластификатора Melflux 1641 F пластическая прочность составов заметно возрастает (рис. 2а). И на протяжении периода набора пластической прочности состав M0,3 показывает хорошие результаты (рис. 2б).

При введении в состав M0,3 (портландцемент с карьерным песком и гиперпластификатором с концентрацией 0,3 %) эфира целлюлозы и модификатора реологии наблюдается снижение индукционного периода (состав M+Ц и M+Ц+O на рис. 3а). Введение в состав ПЦ-1 такой добавки, как загуститель Kelco-Crete DG-F (состав КС на рис. 3а), наблюдается не резкий набор прочности. А при введении еще и эфира целлюлозы (состав КС+Ц на рис. 3а) результаты пластической прочности также понижаются.

Если рассматривать набор пластической прочности в течение первых суток, то состав M+Ц имеет наилучшие показатели по отношению к составу с дополнительно введенным модификатором

реологии. И также, если сравнивать состав КС с составом КС+Ц, то первый имеет более интенсивный набор прочности (рис. 3б).

Таким образом, изучив различные составы на основе портландцемента, получили наглядное представление о наборе пластической прочности цементного теста с введенными в него наполнителями и функциональными добавками. Как можно заметить, кинетика набора пластической прочности зависит от В/Т. Уменьшение водо-твердого отношения приводит к сокращению периода формирования структуры и, следовательно, к росту пластической прочности в период упрочнения.

Литература

1. Тараканов О. В., Тараканова Е. О. Формирование микроструктуры наполненных цементных материалов // Инженерно-строительный журнал. – 2009. – №. 8. – С. 13-16.
2. Артамонова О. В., Кукина О. Б. Исследование кинетики набора прочности модифицированного цементного камня // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. – 2014. – №. 2. – С. 83.
3. Бутт Ю. М., Тимашев В. В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: «Высшая школа». – 1973. – 483 С.

УДК 661.842.455:61

Бурцева О.А. Лукина Ю.С.

КАЛЬЦИЙ ФОСФАТНЫЕ МАТРИКСЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ИЗГОТОВЛЕНИИ ХИРУРГИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ

Бурцева Ольга Андреевна, студентка 4 курса факультета технологии неорганических и высокотемпературных материалов, кафедры технологии композиционных и вяжущих материалов. РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20. e-mail: Burtseva.1997@mail.ru

Лукина Юлия Сергеевна, к. т. н, доцент кафедры стандартизации и инженерно-компьютерной графики, РХТУ, Москва, Россия.

Синтез и исследование кальцийфосфатных материалов являются актуальным направлением в области медицинских биоматериалов. Получены пористые кальцийфосфатные матриксы, состоящие из карбонатсодержащего гидроксиапатита. Также была изучена и проработана методика подпрессовки материала для улучшения прочностных характеристик, для изготовления макропористых кальцийфосфатных матриксов был применен метод формирования пористой структуры за счет введения вымываемой добавки в сухую смесь фосфатов кальция. Полученный пористый кальцийфосфатный матрикс имеет пористость 17.9% при прочности на изгиб 8,9 МПа, на сжатие – 15,5 МПа. Материал является биосовместимым, имеет прочностные характеристики, соответствующие губчатой костной кости, может быть использован при реконструкции дефектов костных тканей человека, а также при создании систем локальной доставки лекарственных препаратов в организм человека.

Ключевые слова: Гидроксиапатит, пористость, прочность, консолидация, кальцийфосфатный матрикс, подпрессованный кальцийфосфатный матрикс.

«CALCIUM PHOSPHATE MATRIXES USED IN MANUFACTURING SURGICAL IMPLANTS FOR REGENERATIVE MEDICINE GOALS»

Burtseva Olga Andreevna, Lukina Yulia Sergeevna

Synthesis and study of calcium phosphate materials are a current trend in the field of medical biomaterials. Porous calcium phosphate matrices consisting of carbonate-containing hydroxyapatite were obtained. Also, the method of pressing the material was studied and worked out to improve the strength characteristics. For the manufacture of macroporous calcium phosphate matrices, a method of forming a porous structure was used by introducing a leachable additive into a dry mixture of calcium phosphates. The resulting porous calcium-phosphate matrix has a porosity of 17.9% with a bending strength of 8.9 MPa, and a compression ratio of 15.5 MPa. The material is biocompatible, has strength characteristics that correspond to cancellous bone, can be used in the reconstruction of human bone tissue defects, as well as in creating systems for local drug delivery to the human body.

Key words: Hydroxyapatite, porosity, strength, consolidation, calcium phosphate matrix, prepressed calcium phosphate matrix.

В последние десятилетия ведутся активные исследования медицинских цементов из кальцийфосфатов. Материалы на их основе разрабатываются и применяются в регенеративной медицине, а именно для заполнения дефектов костных тканей, которые образуются в результате необратимых возрастных изменений в организме человека, хирургических вмешательств и травм. Кальций фосфатные цементы обладают хорошей биосовместимостью с тканями организма и способностью к интеграции костей, в тоже время эти материалы проявляют биологическую активность при формировании новой костной ткани. В регенеративной медицине материалы из кальцийфосфатных цементов широко применяют: для пластики костных дефектов, в качестве биоактивных покрытий, как целостные имплантаты,

которые используют в местах с незначительными физиологическими нагрузками, а также для изготовления пористых матриксов для реконструкции костных тканей. Главным преимуществом цементных кальцийфосфатных материалов является его высокая резорбтивная способность в организме человека (свойство материала с течением времени растворяться в организме, минерализуя костный матрикс, и впоследствии частично или полностью заменяться собственной наращенной костной тканью). В настоящее время применение кальцийфосфатных цементов крайне ограничено, несмотря на их хорошую биосовместимость, так как они имеют низкие прочностные характеристики, что позволяет использовать их в основном в качестве покрытий на различные имплантаты и для заполнения дефектов

костей не несущих значительных нагрузок. Также такие цементы получают микропористыми (размер пор менее 100 мкм), что затрудняет прорастание собственной костной ткани вглубь материала и уменьшает его фиксацию в месте имплантации. Для решения этих проблем было предложено множество эффективных подходов к получению цементных материалов с лучшими механическими характеристиками, одним из которых является получение пористого кальцийфосфатного матрикса по технологии самосхватывающихся композитов. Методика изготовления матриксов основана на подпрессовке цементной пасты с целью удаления лишней жидкости с последующим твердением в растворе. Для получения макропористых образцов в сухой порошок вводят необходимое количество удаляемого после твердения цемента порообразователя. Такой материал обладает улучшенными механическими характеристиками по сравнению с цементами, макропористостью для обеспечения прорастания костной ткани. Такая технология сочетает в себе достоинство фосфатных цементов и прочность подобную керамике [1].

В данном исследовании для получения кальцийфосфатных матриксов по технологии самосхватывающихся композитов был выбран за основу состав коммерческого цемента Norian®SRS компании «Norian (Synthes-Stratec)»: $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ / CaCO_3 / $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ = 85/12/3, жидкость затворения – раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией $c=10$ г/100мл. Матриксы получали с помощью одноосного прессования увлажненной цементной смеси при давлении 130 МПа. В связи с тем, что цементы используемого состава являются гидравлическими, то набор прочности проводили в

растворе отверждения (раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) с выбранной концентрацией и выдержкой 24 ч при температуре 60 °С. Раствор отверждения и жидкость для затворения имели одинаковый состав с целью обеспечения сходства процессов, протекающих в приповерхностных и глубинных слоях образца. В противном случае возможен градиент концентрации растворенных веществ.

Температура отверждения 60 °С была выбрана по результатам предыдущих исследований на основании наилучших прочностных характеристик матриксов, твердеющих в растворе при температурах 20-80°С. Оптимальное время твердения в растворе составляет 24 часа, так как к этому времени кальцийфосфатные самоотверждаемые композиции набирают максимальную механическую прочность (59,4 МПа при сжатии и 11,2 МПа при изгибе), что связано с фазовым составом при данной кинетике гидратации. Фазовый состав материала меняется с течением времени твердения (рис.1): исходный α -трикальцийфосфат гидролизует до гидроксиапатита, конечного продукта. Помимо основной исходной и конечной фаз наблюдается присутствие фазы дикальцийфосфата дигидрата (брушита). Так, при выдержке в течение 1 ч фаза брушита имеет ярко выраженные, интенсивные пики, уменьшающиеся к 4 и далее к 24 ч. Основные пики, характерные для α -трикальцийфосфата и брушита, становятся менее интенсивными с течением времени, тогда как пики фазы гидроксиапатита становятся более интенсивными. Дальнейшее увеличение времени отверждения в растворе до 72 ч не оказывает влияния на прочностные характеристики.

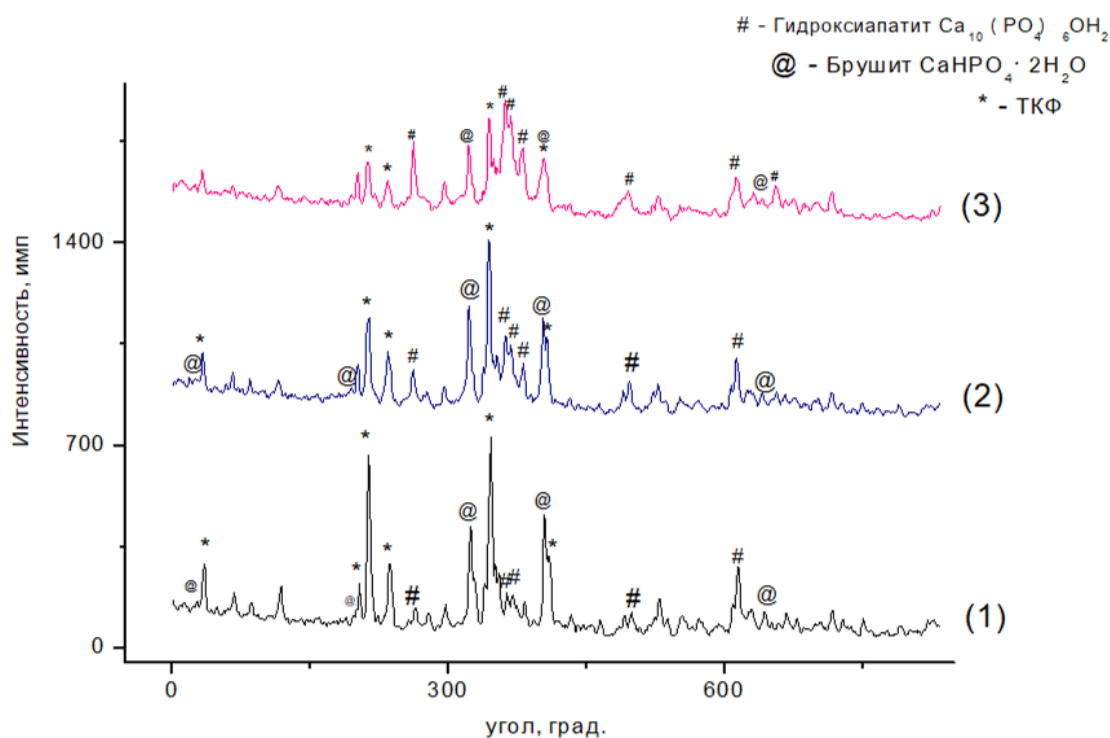


Рис. 1 Фазовый состав цементного камня с выдержкой образцов в растворе при температуре 60°С и времени: 1) 1 час; 2) 4 часа; 3) 24 часа

С целью увеличения остеоинтеграции и скорости регенерации костной ткани необходима открытая макропористость. Пористость кальцийфосфатных матриц получали с помощью введения в сухую цементную смесь парафиновых гранул диаметром менее 900 мкм в количестве 10% от массы смеси, с последующей экстракцией парафина из готовых образцов. В качестве растворителя, для экстракции парафина использовали хлороформ. Для того, чтобы определить конечное время полной экстракции парафина использовали экспериментальный метод изменения массы образца от времени проведения экстракции (рис.2). Время экстракции 12 ч определено как оптимальное время полной экстракции, поскольку при дальнейшем увеличении времени экстракции масса образцов не меняется, что трактуется нами как полное вымывание парафина.

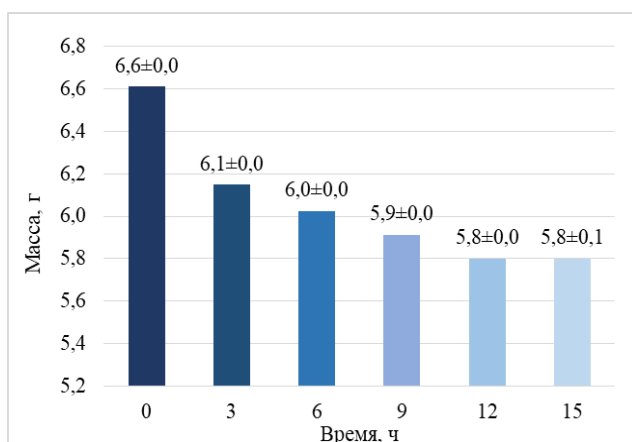


Рис. 2 Изменение массы образцов при экстракции парафина

Экстракция парафиновых гранул позволяет получить макропористый материал с размером пор, соответствующим размерам гранул парафина (менее 900 мкм). Открытая пористость полученных макропористых кальцийфосфатных матриц составила 17,9%, что в несколько раз превышает пористость плотных полученных при тех же условиях матриц, имеющих пористость 4,3%. Полученные пористые матрицы обладают микропористостью, что создает шероховатость, необходимую для повышения адсорбции протеинов и адгезии остеогенных клеток в процессе регенерации кости человека и макропористостью,

обеспечивающей прорастание костной ткани, сосудов и имплантат.

Пористые кальцийфосфатные матрицы должны не только обладать необходимой макро- и микропористостью, но и иметь достаточную прочность способную выдерживать минимальную нагрузку в соответствии с областью применения материала. Пористость существенно влияет на прочностные характеристики: прочность снижается с увеличением пористости (рис.3).

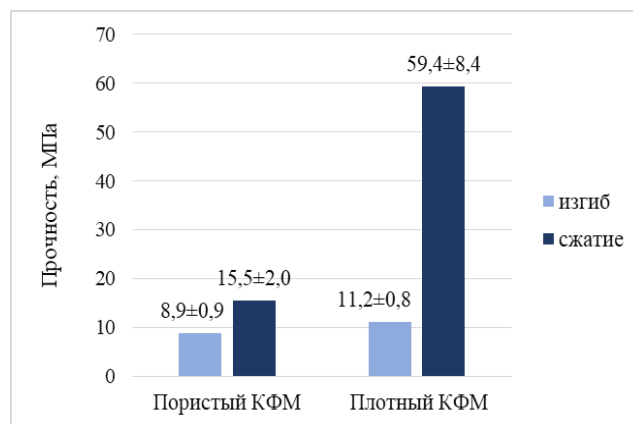


Рис. 3 Прочность кальцийфосфатных материалов (КФМ)

В данной работе был получен пористый кальцийфосфатный матрикс, обладающий макро- и микропористостью и приемлемыми прочностными характеристиками, соответствующими прочности губчатой костной ткани.

Пористый кальцийфосфатный матрикс, полученный по технологии самосхватывающихся композитов, может быть использован при создании систем локальной доставки лекарственных препаратов в организм человека: пептидов, антибиотиков, противоопухолевых и противовоспалительных препаратов, морфогенетических протеинов. Макропористость обеспечит возможность прорастания костной ткани вглубь имплантата, увеличив остеоинтеграцию.

Список литературы

1. Баринов, С.М. Биокерамика на основе фосфатов кальция / Баринов С.М., Комлев В.С. - М.: Наука, 2005

УДК 691.311

Власова Е.Ю., Белова А.И., Сычева Л.И.

СОСТАВЫ И СВОЙСТВА ГИПСОВЫХ ФОРМОВОЧНЫХ СМЕСЕЙ

Власова Елена Юрьевна, студентка 1 курса магистратуры кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, e-mail: ulasova.lena111@yandex.ru;

Белова Ангелина Ивановна, студентка 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

Сычева Людмила Ивановна, к.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

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

Изучены свойства гипсовых смесей, приготовленных из α - и β -полугидратов сульфата кальция. Определены зависимости прочностных и структурных характеристик затвердевших смесей от их состава и вида пластифицирующих добавок.

Ключевые слова: гипсовые вяжущие вещества, добавки, пластификатор, водопоглощение, пористость.

THE COMPOSITIONS AND PROPERTIES OF GYPSUM MOLDING COMPOUNDS

Vlasova E.Y., Belova A.I., Sycheva L.I.

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

Properties of the plaster mixes prepared from α - and sulfate β -semi-hydrates calcium are studied. Dependences of strength and structural characteristics of the hardened mixes on their structure and a type of the plasticizing additives are defined.

Keywords: gypsum binders, additives, plasticizer, water absorption, porosity.

В настоящее время гипсовые вяжущие находят широкое применение не только в строительстве, но и ряде других отраслей промышленности. Одной из областей их использования является керамическая промышленность. Из гипсовых вяжущих традиционно изготавливают модели, формы для производства керамических изделий. Такие формы должны обладать повышенной прочностью и достаточной пористостью для быстрого водопоглощения и обезвоживания шликера. Добиваясь улучшения этих свойств, можно существенно повысить срок службы гипсовых форм и качество готовых керамических изделий.

Используя для изготовления формовочных смесей различные модификации гипсовых вяжущих, можно управлять структурой и свойствами готовых гипсовых форм. Этого можно добиться смещением α - и β -модификаций сульфата кальция. Так же контролировать свойства гипсового камня можно путем введения специальных функциональных добавок [1-3].

Цель данного исследования – изучение свойств гипсовых смесей и оценка возможности использования их в качестве формовочных гипсовых смесей, а также улучшение таких характеристик как прочность и пористость, путем подбора состава смеси и введения в нее пластифицирующих добавок.

Экспериментальная часть

Материалы и методы исследования. В работе были использованы строительный гипс ООО «Кнауф-Гипс» (β -ПГ) и высокопрочный гипс ЗАО «Самарский гипсовый комбинат» (α -ПГ). Фазовый состав вяжущих представлен полугидратом сульфата кальция. Однако различные технологии этих вяжущих приводят к получению α - и β -модификаций полугидрата сульфата кальция, что определяет их свойства (таблица 1).

Таблица 1. Технические характеристики используемых материалов.

Характеристики материалов	α -ПГ	β -ПГ	
Нормальная густота, %	49	58	
Предел прочности образцов при сжатии, МПа			
	- в возрасте 2-х часов	7	1
	- высушенных до постоянной массы	28	9
Сроки схватывания, мин			
	- начало	10-30	8-00
	- конец	14-30	13-00

Для повышения пластичности гипсового теста и снижения водогипсового отношения выбраны пластифицирующие добавки: Melment F15G (F15) и Sika ViscoCrete-G2 (G2). Melment F15G – это сульфонируемый порошок на основе меламин, полученный методом распылительной сушки. Sika ViscoCrete-G2 – это суперпластификатор на основе поликарбоксилатных эфиров. Добавки применялись в количествах 0,2, 0,3 и 0,5 масс. %.

Результаты и их обсуждение. На первом этапе работы были приготовлены гипсовые смеси из α -ПГ и β -ПГ сульфата кальция с шагом 20 % масс. Структура α - и β -модификаций полугидрата различается: у α -ПГ кристаллы крупные и четко оформленные, а у β -ПГ они мелкие и плохо окристаллизованные. Этим объясняется их различная водопотребность. При увеличении содержания α -ПГ сульфата кальция в составе гипсовой смеси увеличиваются сроки схватывания, но при этом уменьшается нормальная густота, вследствие меньшей водопотребности α -ПГ сульфата кальция. Процесс твердения начинается тем раньше, чем больше количество β -ПГ в составе смеси (таблица 2).

Таблица 2. Сроки схватывания и нормальная густота гипсовых смесей.

№	Состав	НГ, %	Сроки схватывания, мин-сек	
			Начало	Конец
1	α -ПГ	49	10-30	14-30
2	β -ПГ	58	8-00	13-00
3	20% α -ПГ + 80% β -ПГ	57	8-30	11-00
4	40% α -ПГ + 60% β -ПГ	55	9-00	12-30
5	60% α -ПГ + 40% β -ПГ	53	9-30	12-30
6	80% α -ПГ + 20% β -ПГ	51	9-30	13-30

При увеличении содержания α -ПГ сульфата кальция прочностные характеристики гипсовой смеси улучшаются. Так, прочность на сжатие высушенных до постоянной массы образцов составила 21,3 и 8,6 МПа для смесей с содержанием 80 и 20 % α -ПГ соответственно (рис. 1).

Образцы, в которых содержание α -ПГ больше, имеют пониженные значения пористости и водопоглощения. Так, пористость понизилась с 41,8 до 30,6% для составов 20% α -ПГ + 80% β -ПГ и 80% α -ПГ + 20% β -ПГ соответственно (рис. 2).

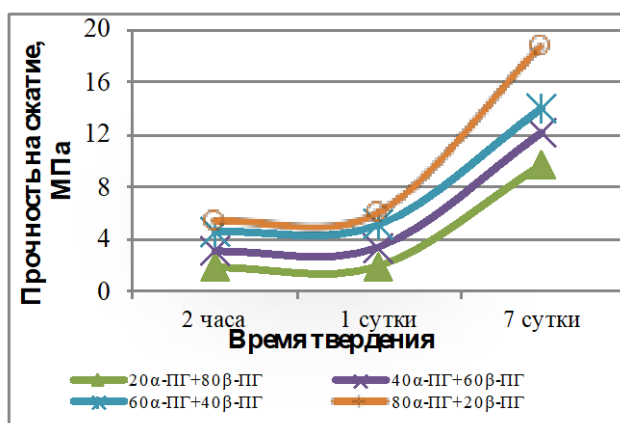


Рис. 1. Прочность гипсовых смесей.

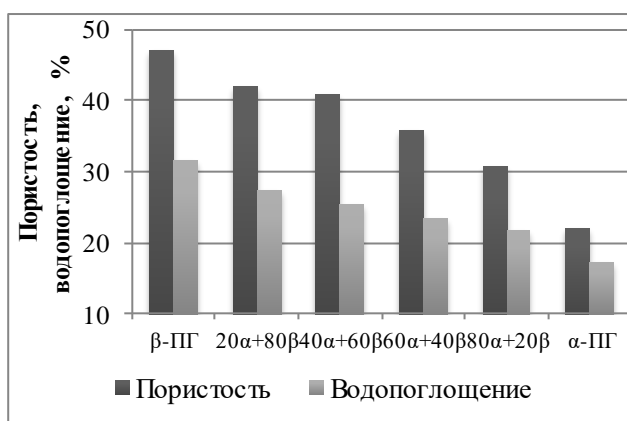


Рис. 2. Водопоглощение и пористость образцов

Таблица 3. Нормальная густота гипсовых смесей с пластификатором.

Добавка, %	Составы гипсовых смесей					
	α -ПГ	β -ПГ	20% α -ПГ + 80% β -ПГ	40% α -ПГ + 60% β -ПГ	60% α -ПГ + 40% β -ПГ	80% α -ПГ + 20% β -ПГ
Melment F-15/Sika G-2						
0	49	58	57	55	53	51
0,2%	40/40	56/55	52/52	49/49	46/46	43/43
0,3%	34/34	53/54	50/53	47/47	43/43	36/39
0,5%	32/24	50/49	48/46	45/44	40/36	30/28

На втором этапе работы были определены свойства гипсового камня в присутствии пластифицирующих добавок Melment F15 и Sika Visco Crete G-2. Установлено, что введение пластификаторов снижают НГ гипсового теста. В случае добавки Melment F15 в количестве 0,2%, НГ смеси 60% α -ПГ + 40% β - снижалась с 53 до 46 %. При введении добавки G-2 в таком же количестве НГ осталась неизменной (таблица 3). Пластифицирующие добавки снижают водопотребность гипсового вяжущего на 10-15%, по сравнению с бездобавочными составами.

При введении добавки пластификатора сроки схватывания гипсового теста снижаются, причем, чем больше концентрация добавки, тем быстрее наступает схватывание.

Принцип действия подобных пластификаторов основывается на изменении электроотрицательности ξ -потенциала поверхности частиц гипсового вяжущего. При введении пластификатора, который адсорбируется на поверхности частиц, ξ -потенциал сильно смещается в отрицательную область и происходит электростатическое диспергирование. Рассеивание частиц гипсового вяжущего происходит в начале гидратации. Таким образом, подвижность и перерабатываемость пластифицированного раствора значительно увеличивается, а вот водопотребность смеси существенно снижается [4].

Адсорбция молекул пластификатора на частицах вяжущего и продуктах его гидратации, а также снижение водопотребности гипсового вяжущего приводят к формированию короткостолбчатых призматических кристаллов дигидрата сульфата кальция, которые складываются в плотную структуру [5].

Снижение водопотребности гипсового вяжущего приводит к уплотнению структуры гипсового камня. Введение пластифицирующих добавок влияет на пористость и, соответственно, на водопоглощение затвердевших образцов. При увеличении концентрации добавки, пористость значительно снижается, и, соответственно, снижается водопоглощение (рис.3). Так, для α -ПГ значения водопоглощения изменились с 17,3% для бездобавочного состава до 10,9% и 7,3% при введении F15 и G-2 соответственно. Аналогично и для гипсового вяжущего из β -ПГ. Для β -ПГ значения водопоглощения изменились с 31,5 % для бездобавочного состава до 22,2 % и 22,1 % при введении F15 и G-2 соответственно.

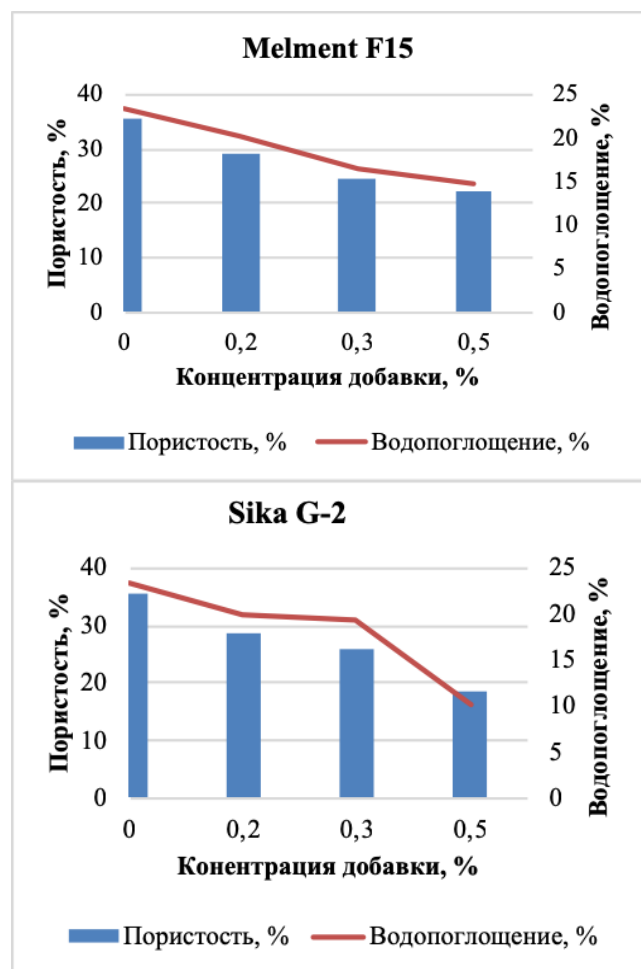


Рис.3. Влияние добавок пластификаторов на пористость и водопоглощение гипсовой смеси 60% α -ПГ + 40% β -ПГ.

При концентрациях 0,2 и 0,3 % масс. добавки Melment F15 и Sika ViscoCrete G-2 оказывают одинаковое влияние на свойства гипсовых смесей. Но увеличение количества

добавки Sika ViscoCrete G-2 до 0,5 % масс. приводит к значительному снижению пористости и водопоглощения гипсового камня. Столь низкое значение этих параметров уже не приемлемо для гипсовых формовочных смесей.

Заключение

Получены гипсовые смеси на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция и определены их технические свойства.

Установлено, что при увеличении в составе смеси доли α -модификации полугидрата сульфата кальция снижается нормальная плотность гипсового теста и удлиняются сроки схватывания.

Прочность на сжатие изменяется пропорционально увеличению доли α -ПГ в гипсовой смеси. По мере увеличения содержания α -ПГ прочность гипсового камня, высушенного до постоянной массы, увеличивается с 10,1 до 21,3 МПа.

При введении пластифицирующих добавок водопотребность гипсовых смесей уменьшается, что приводит к снижению пористости и водопоглощения, а прочность при этом увеличивается. Для состава 60% α -ПГ + 40% β -ПГ пористость гипсового камня снизилась с 35,7% до 22,1 и 18,4% при введении 0,5% масс. пластификаторов F15 и G-2 соответственно.

Список литературы

1. Ферронская А.В. Гипсовые материалы и изделия. Производство и применение. Справочник [Текст]. - М.: АСВ, 2004. 488 с.
2. Андрианов Н. Т., Балкевич В. Л., Беляков А. В. и др. Химическая технология керамики: учебное пособие для вузов. Под ред. Проф. И. Я. Гузмана. М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2012 – 496 с.
3. Rafael E. Ochoa, Carlos A. Gutiérrez, Juan C. Rendón, Effect of preparation variables of plaster molds for slip casting of sanitary ware / Rafael E. Ochoa // Cement & Concrete Composites. – 2010.
4. Изотов В.С. Химические добавки для модификации бетона: монография / В.С. Изотов, Ю.А. Соколова. – М.: Издательство «Палеотип», 2006. 244 с.
5. Власова Е.Ю., Сычева Л.И. Влияние добавок пластификаторов на морфологию кристаллов гипса // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр.– 2018. - Том 32, № 2. – с. 51-53

УДК 662.613.12:628.477.7

Голосова А.С., Клименко Н.Н., Делицын Л.М.

ВЛИЯНИЕ ВИДА ЩЕЛОЧНОГО АКТИВАТОРА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ТЭК

Голосова Анна Сергеевна¹ – студент 4 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: annagolosova22@mail.ru;

Клименко Наталия Николаевна^{1,2} – к.т.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Делицын Леонид Михайлович² – д.г.-мн.н., г.н.с отдела №10 - проблем теплоэнергетики ФГБУН ОИВТ РАН

¹ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», 125047 Россия, Москва, Миусская пл. д.9

²ФГБУН ОИВТ РАН, Россия, Москва

В работе описан синтез и исследование физико-механических и структурных характеристик щелочаktivированных материалов на основе золы-уноса ТЭЦ-22 и шлака Чепетской ГРЭС в зависимости от вида и pH активатора. В качестве активаторов использовали натриевое жидкое стекло с силикатным модулем $M=1$, $M=2$, $M=3$ и 12M раствор NaOH. Установлено, что повышение pH раствора активатора способствует более полному протеканию реакций щелочной активации, что в свою очередь определяет уровень физико-механических свойств активированных композиций. Исследовано влияние температурно-влажностных условий твердения на свойства щелочаktivированных композиций.

Ключевые слова: золошлаковые отходы, отходы тепловых электростанций, зола-унос, шлак, техногенное сырье, безобжиговые композиционные материалы, щелочаktivированные материалы, геополимеры, прочность,

INFLUENCE OF THE ALKALINE ACTIVATOR TYPE ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITIONS BASED ON WASTE OF THE FUEL AND ENERGY COMPLEX

Golosova¹ A.S., Klimenko^{1,2} N.N., Delitsyn² L.M.

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

²Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

The paper describes the synthesis and study of the physicochemical and structural characteristics of alkali-activated materials based on fly ash and slag, depending on the type and pH of the activator. Sodium silicate glass with the silicate module $M = 1$, $M = 2$, $M = 3$, and 12 M NaOH solution were used as activators. It has been established that increasing the pH of the activator solution contributes to a more complete course of alkaline activation reactions, which in turn determines the level of the physical and mechanical properties of the activated compositions. The effect of temperature-humidity hardening conditions on the properties of alkali-activated compositions was studied.

Keywords: waste of thermal power plants, fly ash, slag, technogenic raw materials, low-temperature curing composite materials, alkali-activated materials, geopolymers, strength

В настоящее время остро встает вопрос о необходимости утилизации золошлаковых отходов (ЗШО) топливно-энергетического комплекса (ТЭК). Одним из способов масштабной переработки отходов является производство строительных материалов на их основе. Растущая обеспокоенность по поводу выбросов парниковых газов в цементной и бетонной промышленности привела к очень высокому уровню заинтересованности исследователей в разработке новых видов материалов в качестве альтернативы традиционным портландцементным вяжущим [1]. К наиболее перспективным в экологическом и экономическом аспектах относят щелочаktivированные или геополимерные материалы, отличающиеся обширной сырьевой базой (природные и техногенные алюмосиликатные и кальций-алюмосиликатные материалы). Щелочаktivированные материалы существенно

отличаются от портландцементов составом и структурой. Известно, что основными продуктами гидратации портландцемента являются гидросиликаты кальция C-S-H и портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$, тогда как в результате щелочной активации алюмосиликатного сырья образуется аморфный или субкристаллический алюмосиликатный щелочесодержащий гель N-A-S-H, на основе которого кристаллизуются цеолитоподобные фазы, обеспечивающие повышенные физико-механические свойства и химическую устойчивость щелочаktivированных материалов за счёт химического и минералогического сходства с природными цеолитами [2].

Вследствие разнообразия химического, фазового и гранулометрического составов ЗШО ТЭК с целью сохранения/достижения высоких прочностных характеристик при их переработке требуется

индивидуальный подход к выбору вида и концентрации щелочного активатора, модифицирующих добавок, а также, условий отверждения [3].

Целью данной работы является исследование влияния вида щелочного активатора и условий отверждения на физико-механические и структурные характеристики композиций на основе щелочеактивированных золошлаковых отходов (ЗШО) топливно-энергетического комплекса (ТЭК) для разработки ресурсоэффективных материалов строительного назначения на их основе.

Исследования проводили по следующим направлениям: 1) исследование особенностей щелочной активации в зависимости от вида отхода: зола и шлак ТЭЦ; 2) изучение влияния вида и pH щелочного активатора (раствор NaOH, натриевое жидкое стекло) на структуру и свойства композиций на основе щелочеактивированных ЗШО; 3) определение влияния условий отверждения (температура, влажность, время) на структуру и свойства композиций на основе щелочеактивированных ЗШО.

На основании результатов предварительной аттестации зол и шлаков топливно-энергетического комплекса [4] в качестве объектов исследования для исследования процессов щелочной активации отобраны наиболее перспективные с учетом природы, физико-химических свойств, экологических и экономических аспектов: зола из золошлакотвала ТЭЦ-22 (г. Дзержинский, Московская область) и шлак Черепетской ГРЭС (г. Суворов, Тульская область).

Вопросы влияния химического и фазового состава сырьевых материалов (отходов ТЭК) на структуру и свойства щелочеактивированных материалов остаются дискуссионными и весьма актуальны, поэтому результаты работы носят важный прикладной характер.

Синтез образцов производили по технологической схеме, включающей подготовку сырьевых материалов: шлак измельчали в планетарной мельнице (МП4/0,5) до площади удельной поверхности $400-500 \text{ кг/м}^2$, золу просеивали через сито 100 мкм ; приготовление сырьевой смеси с соотношением отход/активатор равным 80/20, формование образцов методом прессования на прессе лабораторном гидравлическом ПЛГ-12, с последующим отверждением образцов при различных тепло-влажностных условиях. В качестве щелочного активатора использовали растворы натриевого жидкого стекла с силикатным модулем 3; 2; 1 и 12М раствор NaOH. Силикатный модуль снижали путем добавления NaOH к раствору коммерческого жидкого стекла с силикатным модулем 3. Плотность жидкого стекла варьировали от 1300 до 1500 кг/м^3 с шагом 100 путем выпаривания исходного плотностью 1300 кг/м^3 .

Для определения химического состава исходных сырьевых компонентов использовали рентгено-флуоресцентный элементный анализ (сканирующий

электронный микроскоп JEOL 1610LV с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа SSD X-Max Inca Energy. JEOL, Япония; Oxford Instruments, Великобритания). Для определения гранулометрического состава исходных порошкообразных материалов и сырьевых смесей применяли лазерный гранулометрический анализ (лазерный дифракционный микроанализатор ANALYSETTE 22, Fritsch). Контроль площади удельной поверхности порошков после помола осуществляли методом воздухопроницаемости (прибор Соминского – Ходакова ПСХ-11 (SP). Определение истинной плотности порошков проводили с помощью автоматического гелиевого пикнометра AccuPyc 1340 (Micromeritics Instrument Corp., США) в ЦКП РХТУ.

Механические свойства измеряли с помощью высокоточной универсальной испытательной машины Autograph AGS-X (SHIMADZU). Водостойкость определяли по потере прочности на сжатие после выдержки образцов в воде в течение 24 часов. Удовлетворительными признавались образцы, потеря прочности для которых после выдержки в воде не превышала 20 %.

Фазовый состав исходного сырья и продуктов твердения щелочеактивированных материалов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D2 Phaser (Bruker) при комнатной температуре на порошках дисперсностью $40-60 \text{ мкм}$. Идентификация фаз проводилась с использованием электронного каталога JCDFS. Кривые ДСК исследуемых материалов были получены с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH) при скорости нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$. Анализ микроструктуры синтезированных материалов проводился на микрозондовом комплексе на основе сканирующего электронного микроскопа JSM-6490LV (Jeol) с обработкой результатов с использованием профессионального лицензионного программного обеспечения «SEM Control User Interface». ИК спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 (Thermo Scientific, США) в диапазоне волновых чисел $4000-400 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовили стандартным методом прессования порошка в гранулы с KBr.

В работе исследовали физико-механические свойства композиций на основе золы и шлака ТЭК (прочность, пористость, плотность, водопоглощение, водостойкость) и процессы фазообразования при твердении, поскольку эксплуатационные свойства в наибольшей степени определяются именно видом и природой образующихся фаз, их количественным соотношением, наличием и объемом пор и других элементов структуры.

В ходе эксперимента определили, что перспективным видом активатора для золы ТЭЦ-22 является жидкое стекло с модулем $M=1$, поскольку удалось синтезировать бездефектные образцы и измерить их свойства: прочность на сжатие — 15 МПа , прочность на изгиб — 6 МПа , открытая

пористость — 24%, водопоглощение — 15%, плотность — 1830 кг/м³ и водостойкость $K_{разм}=1$. Образцы на основе золы ТЭЦ-22, активированные жидким стеклом с модулями $M=2$ и $M=3$, а также раствором NaOH, либо растрескались, либо теряли целостность при прикладывании минимальной нагрузки.

Для образцов на основе шлака Черепетской ГРЭС перспективный результат по сравнению с другими исследуемыми активаторами был достигнут при активации отхода жидким стеклом с модулем $M=2$. Образцы в серии демонстрируют наиболее низкие значения водопоглощения — 12% и пористости — 22% в совокупности с повышенной плотностью (2040 кг/м³), прочностью (19 МПа) и водостойкостью ($K_{разм}=1$).

С целью выявления влияния влажности на отверждение щелочеактивированных отходов образцы на основе золы и шлака, активированные жидким стеклом с модулем $M=1$, отверждали в следующих условиях: 1) тепловлажностная обработка ($t=90$ °С; влажность > 60 %; время выдержки — 6 ч.); 2) сушка ($t=90$ °С; влажность < 5 %; время выдержки — 6 ч.). В результате испытаний выявили, что при получении щелочеактивированного материала на основе золы ТЭЦ-22 в условиях сушки достигаются повышенные значения свойств по сравнению с ТВО: пористость снизилась на 6%, водопоглощение — на 5%; плотность повысилась с 1830 кг/м³ до 1910 кг/м³. В случае щелочной активации шлака Черепетской ГРЭС в условиях сушки свойства материала улучшились: открытая пористость снизилась на 4 %, водопоглощение на 5%, плотность повысилась с 1970 до 2100 кг/м³, прочность при сжатии повысилась в два раза (с 19 до 40 МПа).

Таким образом, в ходе работы изучено влияние вида и рН активатора (р-р 12М NaOH, жидкое стекло с силикатным модулем 1÷3) на процесс щелочной активации энергетических золы и шлака алюмосиликатного состава. Выявлено, что повышение рН активатора способствует более глубокой активации отходов, однако образующиеся продукты реакции не во всех случаях способствуют повышению свойств материалов. Установлено, что шлак Черепетской ГРЭС проявляет большую активность по сравнению с золой ТЭЦ-22, что может объясняться различиями в фазовом составе и дополнительной механоактивацией шлака в процессе его измельчения.

При использовании натриевого жидкого стекла повышение рН активатора, достигаемое снижением силикатного модуля от 3 до 1, способствует формированию более плотной и прочной структуры: в случае шлака Черепетской ГРЭС прочность на

сжатие увеличивается более, чем в три раза: с 6 до 19 МПа, а средняя плотность возрастает с 2040 до 2100 кг/м³. В случае щелочной активации шлака Черепетской ГРЭС раствором 12М NaOH наблюдается снижение прочности (до 15 МПа) и водостойкости ($K_{разм}=0,7$) образцов, по сравнению с образцами, активированными одномодульным жидким стеклом, что, вероятно, связано с повышенным содержанием водорастворимых карбонатов натрия, разупрочняющих структуру.

Установлено, что вид активатора и условия отверждения образцов оказывают определяющее влияние на свойства, структуру и механизм отверждения композиций на основе топливных зол и шлаков. В качестве перспективного щелочного активатора рекомендован раствор жидкого стекла с силикатным модулем $M=1$, фактически представляющий собой смесь промышленного жидкого стекла и гидроксида натрия. В качестве рекомендуемых условий отверждения выбрана сушка при 95 °С, поскольку в этих условиях получена прочность на сжатие 40 МПа, что в два раза выше прочности образцов, отвержденных в условиях тепловлажностной обработки при той же температуре.

Исследования выполнены на оборудовании кафедры химической технологии стекла и ситаллов и Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 027-2019.

Список литературы

1. Provis J.L., van Deventer J.S.J. Geopolymers and Other Alkali-Activated Materials // *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 5th ed. Elsevier Ltd., 2019. 779–805 p.
2. Shi C., Qu B., Provis J.L. Recent progress in low-carbon binders // *Cem. Concr. Res.* 2019. Vol. 122, № April. P. 227–250.
3. Shi C., Roy D., Krivenko P. *Alkali-Activated Cements and Concretes*. Abingdon: Taylor & Francis, 2006. 372 p.
4. Антонова О.С., Клименко Н.Н., Делицын Л.М. Оценка возможности использования золошлаковых отходов топливно-энергетического комплекса для синтеза безобжиговых композиционных материалов строительного назначения. *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том ХХХІІ, № 2 (198)*. — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. С. 31–33.

УДК 666.762.852

Грузнов М.А., Файков П.П.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ SiC-MgAl₂O₄-Y₃Al₅O₁₂-АРМИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Грузнов Михаил Андреевич, магистр 2 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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

Файков Павел Петрович, к.т.н. доцент, факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, кафедры химии и технологии кристаллов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, *email: faikov_p@inbox.ru*

Синтез композиционного материала на основе карбида кремния и внедрение в него нанотрубок и добавок являются приоритетным направлением для получения высокотемпературных и прочных материалов. В данной работе были разработаны методики и проведены улучшения условий синтеза. Результатом работы стало получение материала обладающего отличительными свойствами и сохранения равномерного компонентного состава по всему образцу.

Ключевые слова: композиционный материал, керамика, карбид кремния, углеродные нанотрубки, иттрий алюминиевый гранат, алюмомагнезиальный шпинель.

OBTAINING COMPOSITIONAL MATERIAL BASED ON SiC-MgAl₂O₄-Y₃Al₅O₁₂-REINFORCED BY CARBON NANOTUBES

Gruznov M.A., Faikov P.P.

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

Synthesis of a composite material based on silicon carbide and infiltration of nanotubes and additives into it are a priority for obtaining high-temperature and durable materials. In this work, techniques were developed and the synthesis conditions were improved. The result of the work was to obtain a material with distinctive properties and preserve a uniform component composition throughout the sample.

Keywords: composite material, ceramics, silicon carbide, carbon nanotubes, ittry alumium granate, alumo magnesia spinel.

ВВЕДЕНИЕ

Научно-технический прогресс требует создание новых материалов для использования в различных приборах и аппаратуре. Среди таких можно выделить различные композиционные и керамические составы, например на основе карбида кремния (SiC). Применение карбида кремния в промышленности очень велико и с каждым годом его влияние на электронную и механическую промышленность только возрастает. Благодаря его характеристикам [2], таким как: низкое сопротивление даже при повышенных температурах, высокой температуростойкости, сопротивлению термоударам, а также полупроводниковым свойствам были получены различные технические изделия, например: тонкопленочные диоды, диоды Шоттки, различные выпрямители, стабилизаторы, тормозные колодки, механические оси и др. Как известно [1] карбид кремния может использоваться для получения тонкопленочных структур. Данные структуры могут использоваться для получения полупроводниковых матриц используемых при изготовлении дисплеев, компьютерных систем, транзисторов. Также данный материал может

применяться в качестве альтернативы для пьезоэлектрических сенсоров на основе кремния при высоких температурах, радиоэлектромеханических компонентов с более повышенной теплостойкостью, биомедицинских электромеханических компонентов по причине того что все электроприборы вырабатывают много тепла при работе, а также он не вызывает отторжения при введении в человеческое тело (например кардиостимулятор). В частности данный материал в составе с нанотрубками может применяться для проведения тока при высоких температурах.

Как показали дальнейшие исследования, данный материал также может применяться в качестве добавки к моторному маслу [4] для снижения трения, лучшего охлаждения и гармоник в движущихся частях. Известны материалы когда в качестве матрицы использовался углерод с внедренным SiC. Карбид кремния с нанотрубками также используется в качестве абразива во многих промышленных применениях. В электронной промышленности основное применение - притирочные пленки, которые используются для полировки концов волоконно-оптических нитей

перед сращиванием. Эти пленки обеспечивают высокую чистоту поверхности, необходимую для наиболее эффективного функционирования волоконно-оптических соединений. Керамика, изготовленная из данного материала, постепенно может заменить различные виды других пулестойких материалов, например, кевлара. В последнее время производится исследование методик по внедрению углерода в керамику в качестве нанотрубок или графена. Как известно – нанотрубки могут использоваться как замена волокон и обладают очень хорошей прочностью. Волокна в керамике позволяют снизить микронапряжения, а также снизить образование трещин в материале. Исследование в данной работе предполагает использование карбида кремния с внедрением нанотрубок и различных добавок с целью выяснить различные свойства данного материала и зависимости от состава компонентов. Данная работа также предполагает использование новых методик и различных усовершенствований в процессе получения данного материала с целью решения некоторых проблем при его получении, улучшении качества изделий из данного материала, а также подбор возможных добавок с целью получения тех или иных свойств для использования в узконаправленной области.

В данный момент перспективой решения проблем стали применение: ультразвука, изменение способа диспергирования веществ, улучшение порошкового состава, исследование способа получения исходных компонентов и другие. В качестве добавок были использованы иттрий алюминиевый гранат ($Y_3Al_5O_{12}$) и шпинель ($MgAl_2O_4$). В данной работе использовалась иная методика получения порошков, диспергирования, а также перемешивания с последующим измельчением и прессованием. Тем самым это позволило улучшить и ускорить процесс получения изделий из карбида кремния.

На основе этого можно установить следующее:

- 1) Внедрение различных добавок может существенно изменять свойства полученных керамических изделий, однако требуются дальнейшие исследования и изучение, и составление технологического процесса.
- 2) Существует огромное количество методик получения керамических изделий, некоторые из них имеют высокий потенциал их использования за счет снижения энерго и пр. затрат. Однако требуются дальнейшие исследования для получения существенных результатов, поэтому в данное время большинство используют методику горячего прессования.
- 3) Несмотря на преимущество использования различных кислородных и безкислородных добавок (например, $Y_2O_3-Al_2O_3$ или ZrB_2-ZrC) которые могут улучшить сам техпроцесс получения за счет уменьшения температур и давлений, данные добавки могут вносить изменения в состав вещества, которые порой могут негативно сказаться на его свойствах.
- 4) Применение и внедрение углеродных композитов, нанотрубок и графена в керамические изделия

является перспективным направлением, который позволяет существенно улучшать материал и могут открыть массу возможностей его использования, которые нельзя было достичь ранее. 5) Дальнейшие исследования в керамических изделиях позволяют, как получать новые виды материалов, так и улучшать старые тем самым открывая новые возможности в авиа, радиостроении и военной промышленности. Вдобавок оно позволяет убрать ряд недостатков, удешевить производство материала, увеличить его долговечность, механические и термические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основного метода получения мы использовали золь-гель метод. К его достоинствам в данной работе можно отнести простоту метода, высокая химическая однородность получаемых материалов, позволяющая существенно снизить температуру и продолжительность термообработки, возможность контролировать размер частиц и структуру пор материалов.

Его недостатками является то, что он не обеспечивает монодисперсности частиц; не позволяет получать двумерные и одномерные наноструктуры и контролировать их параметры анизотропии; этим методом нельзя синтезировать пространственно-упорядоченные структуры, состоящие из наночастиц, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга, или параллельных нанопластин с прослойками инертной матрицы; получение требуемых систем невозможно из-за химического взаимодействия прекурсоров или продуктов синтеза с гелеобразующим агентом.

Вначале было произведено измерение потерь при прокаливании (ППП) данных солей с целью выяснить количество воды ушедшей при прокаливании и учесть ее в расчетах. Для этого бралась навеска солей использованных в шести расчетах, засыпалась в тигли и ставилась в печь на 30 минут. При измерении учитывались массы тиглей, масса солей (без тигля) и масса после прокаливания (без тигля). После этого производилось сравнение результатов расчетов и бралось среднее арифметическое из 6 результатов. Затем производили расчет массы солей для получения шпинели с расчетом на 8% поливинилового спирта.

Исходя из данных, данные соли растворяли в воде, а затем добавили ПВС (поливинилового спирта) в пропорции 8% и данный раствор постепенно заливали в металлическую подогреваемую емкость до образования однородной пены. После удаления воды и различных газов данная пена затвердевала, была перемещена и протерта через сито, до образования однородного порошка. С помощью данного метода было произведено начальное испарение воды и разложение солей $Al(NO_3)_3$, $Mg(NO_3)_2$ и YCl_3 до оксидов Al_2O_3 , MgO , а также Y_2O_3 . Затем данный порошок был засыпан в тигель для дальнейшей обработки в печи. Вначале порошок прокаливался около 30 минут при 100-300 °С, для выпаривания

воды из пор, затем при 600-650 °С для удаления оставшихся оксидов и хлоридов и окончательного выпаривания воды в течение 0,5 — 1 часа. После остывания данные порошки были протерты через сито, и использованы в дальнейшем в данной работе.

Полученные добавки используются вместе с SiC и нанотрубками для получения порошка используемого в дальнейшем для получения керамического изделия. Для получения данного порошка производилось взвешивание исходных материалов. Перед добавлением нанотрубок, их смешивали с раствором содержащем 8% ПВС (поливинилового спирта) и обработкой ультразвуком в течение 5-10 минут. Затем данные нанотрубки добавлялись к SiC в объемной доле 10% от всего порошка. В дальнейшем были добавлены MgAl₂O₄ и Y₃Al₅O₁₂ в массовой пропорции 5-10 % от исходного. Таким образом в общем получалась навеска около 25-30 г. и диспергирование данной смеси под ультразвуком в течении 15-20 минут, при ультразвуковых импульсах частотой 0,01 сек с перерывом на 1 с и высокой амплитудой. Затем данную смесь ставили в планетарную мельницу, предварительно подобрав противовес практически идентичный массе тары и самой смеси. В данной смеси в качестве измельчающих шариков использовались шарики из корунда. После этого производили перемешивание, и измельчение в мельнице в течение 5-15 минут (в зависимости от плотности смеси). После удаления шариков из смеси, производили последнее диспергирование под ультразвуком в течение 15-20 минут при тех же параметрах. В конечном итоге данная смесь заливалась в миску, и из нее выпаривалась вода, и разлагался поливиниловый спирт под инфракрасной лампой на электроплитке. Инфракрасная лампа и электроплитка использовались для ускорения процесса, так как требовалось быстрое выпаривание воды из смеси. После данного процесса, порошок протирался через сито и фасовался и передавался для получения композитной керамики и дальнейшего исследования. В результате данной работы было получено около 1 кг образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проделанной работы были получены образцы композиционной керамики на основе SiC армированные УНТ, которая была отдана на просвечивающую электронную микроскопию и рентгенофазовый анализ. После их анализа были получены результаты на рисунке 1. Здесь присутствуют некие структуры, которые не присущи ни кристаллитам, потому что они не слишком ровные, ни примесям, или порам, потому что они «собраны» в цепочку или нить которая практически не прерывается и образует наноструктуры.

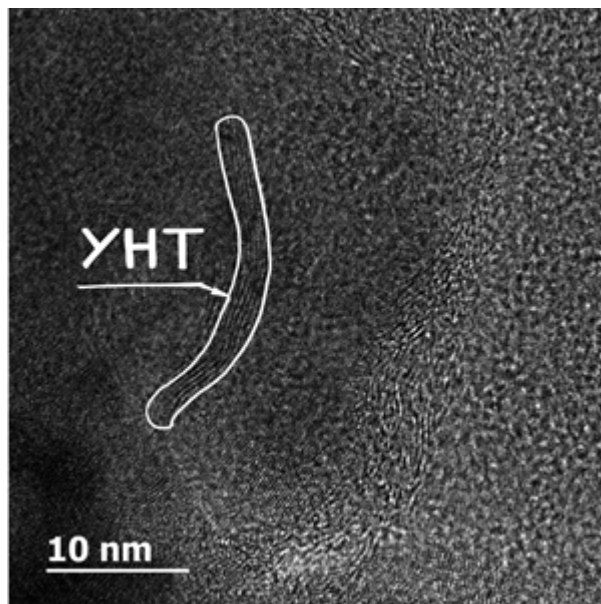


Рисунок 1 - Образец под увеличением 10 нм содержащий нитевидные структуры (углеродные структуры выделены белым)

В процессе обработки результатов данной работы, на рисунке 2 изображена полученная дифракционная картина которая при сравнении с малым изображением, взятым для сравнения из [3] работы, очень схожа с той что получена в данной работе, что соответствует наличию углеродных нанотрубок в самом образце.

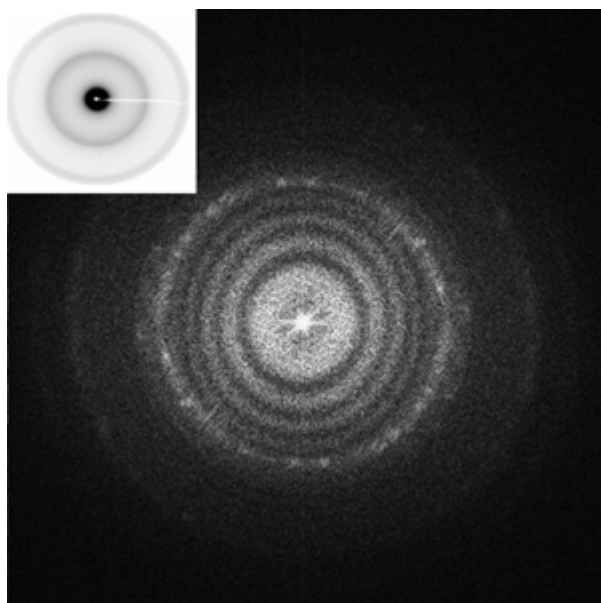


Рисунок 2 - Кольцевая дифракционная картина образца, и малое изображение кольцевой дифракционной картины из работы [3].

Таким образом, данные нитевидные структуры являются не тем иным как многослойными нанотрубками в объеме самого образца, что подтверждается кольцевыми дифракционными картинами из различных работ, а также снимками ПЭМ в которых данные структуры не соответствуют

аморфному углероду, кристаллитам SiC, примесям или иным образованиям.

Последующий анализ производился при помощи рентгенофазового анализа. По всему образцу произошло равномерное распределение компонентов. Благодаря внедрению добавок на основе алюмомагнезиальной шпинели (АМШ) ($MgAl_2O_4$) образовалась пленка вокруг зерен SiC и произвела перераспределение химических компонентов в образце, поспособствовала удалению пор и сближению частиц, как показывает фотография на рисунке 3. Алюмо-Иттриевый гранат (АИГ) ($Y_3Al_5O_{12}$) препятствовал росту кристаллов SiC, сохраняя микрокристаллическую структуру всего образца. При определенной температуре между АИГ и АМШ образовалась эвтектическое равновесие, которое поспособствовало увеличению перераспределения химических компонентов.



Рисунок 3 — фотография образца после шлифовки и исследований

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проделанной работы были получены прочные, плотные образцы композиционного материала на основе SiC с внедренными добавками и

армированный углеродными нанотрубками. Образцы полученные в данной работе был подробно и всесторонне изучен на ПЭМ, получены данные о компонентном составе данного образца. Было доказано, при помощи изображений, наличие наноструктур в данных образцах после высокотемпературной обработки (обжига). Было показано положительное воздействие добавок на основе алюмомагнезиального шпинеля ($MgAl_2O_4$) и иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$) на образцы в улучшении распределения по компонентному составу, а также улучшение свойств самого образца.

Список литературы

1. M. A. Fraga, R. S. Pessoa, M. M. and H. S. Maciel. Applications of SiC-Based Thin Films in Electronic and MEMS Devices – 2012 — IntechOpen, Physics and Technology of Silicon Carbide Devices, DOI: 10.5772/50998 – P. 314-315 [<https://www.intechopen.com/books/physics-and-technology-of-silicon-carbide-devices/applications-of-sic-based-thin-films-in-electronic-and-mems-devices>] (Дата обращения 17.06.2019);
2. Elasser, Ahmed & Chow, Tat-Sing. Silicon carbide benefits and advantages for power electronics circuits and systems.. - 2002 - Proceedings of the IEEE. 90. 10.1109/JPROC.2002.1021562 – P. 969 – 986 [https://www.researchgate.net/publication/2986009_Silicon_carbide_benefits_and_advantages_for_power_electronics_circuits_and_systems] (Дата обращения 17.06.2019);
3. M. C. García-Gutiérrez, A. Nogales, J. J. Hernández, D. R. Rueda, T. A. Ezquerro // X-ray scattering applied to the analysis of carbon nanotubes, polymers and nanocomposites; – 2007 - Optica Pura y Aplicada 40(2) – P. 199-200 [<http://digital.csic.es/bitstream/10261/4150/1/257.pdf>] (Дата обращения 17.06.2019);
4. Digi-Key Electronics, URL: <https://www.digikey.com/en/articles/techzone/2016/de-c/silicon-carbide-history-and-applications> (Дата обращения 17.06.2019)

УДК 54-165.2:535.372

Даниелян А.Т., Андреев Д.В.

СИНТЕЗ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДОМ ИТТРИЯ

Даниелян Андрей Тигранович, студент магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: ad1296@muctr.ru;

Андреев Дмитрий Вадимович, к.т.н., доцент кафедры химической технологий керамики и огнеупоров; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Методом обратного совместного осаждения получен порошок диоксида циркония, стабилизированный 8 мол.% оксида иттрия, преимущественно состоящий из кубической фазы с примесью моноклинной и возможным содержанием тетрагональной, при этом средний размер частиц равен 1 мкм.

Ключевые слова: стабилизированный диоксид циркония, нагревательные элементы, электропроводность

IN THE WORK OBTAINED POWDER ZIRCONIUM OXIDE STABILIZED WITH YTTRIUM OXIDE

Danielyan A.T., Andreev D.V.

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

By the method of reverse co-precipitation, zirconium dioxide powder was obtained, stabilized with 8 mol.% yttrium oxide, mainly consisting of a cubic phase with an impurity of monoclinic and possible tetragonal content, with an average particle size of 1 micron.

Keywords: stabilized dioxide zirconium, heater elements, conductivity.

В настоящее время проводятся исследования в области создания керамических композиционных материалов на основе тугоплавких соединений с целью получения наноструктурных материалов с высокой механической прочностью, твердостью, термостойкостью. Керамика на основе диоксида циркония обладает хорошей механической прочностью и трещиностойкостью. Высокая прочность и вязкость разрушения керамики на основе диоксида циркония обусловлена наличием в керамике тетрагональной фазы, способной претерпевать превращение в моноклинную под действием механических напряжений (деформационное упрочнение) [1, 2]. При этом наиболее высокими значениями механической прочности и трещиностойкости при сохранении устойчивости к коррозии и износу характеризуется керамика на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия. Диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия представляет собой многофункциональный материал с широким спектром применения, к которому относятся: ионные проводники, твердые оксидные топливные элементы, датчики кислорода, различные катализаторы. Плотно спеченный кубический диоксид циркония используется для изготовления нагревателей электрических печей с камерами, работающими в воздушной среде при температурах до 2000 °С.

Порошки для получения плотноспеченной керамики из диоксида циркония могут быть синтезированы гидротермальным или сольватермическим синтезом, при помощи распылительной сушки, воздушно-плазменным распылением, синтезом горения (распылительный пиролиз), полимеризацией золь-геля и др.

Целью данной работы был синтез порошка стабилизированного диоксида циркония для получения плотноспеченной керамики с ионной проводимостью при температурах выше 1000 °С.

Для синтеза стабилизированного диоксида циркония состава: ZrO_2 (92 мол. %, 86,25 масс. %) и Y_2O_3 (8 мол. %, 13,75 масс. %) использовали метод обратного совместного осаждения гидроксидов из растворов солей. В качестве исходных веществ использовали оксихлорид циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (ч.д.а.) и хлорид иттрия $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.), из них был приготовлен разбавленный водный раствор, доведенный затем до концентрированного посредством кипячения.

Технологическая схема синтеза представлена на рисунке 1.

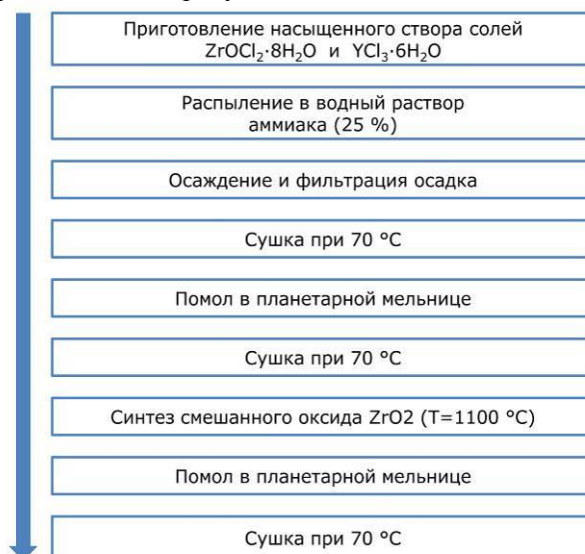


Рисунок 1 – Технологическая схема синтеза порошка стабилизированного диоксида циркония

Доведенную до кипения смесь растворов солей в указанном стехиометрическом соотношении распыляли в предварительно охлажденный до -5°C водный раствор аммиака (25 %). Полученный осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали водой до отсутствия в фильтрате ионов хлора.

При проведении процесса осаждения были выполнены следующие условия: 1) осаждение проводили при контроле pH-среды, поскольку гидроксиды циркония и иттрия имеют различные pH-осаждения; 2) скорость распыления была минимальной, чтобы достичь пространственной удаленности центров зародышеобразования и получить преимущественно отдельные частицы гидроксидов, а не их агломераты; 3) осаждение осуществляли при непрерывном перемешивании для получения однородного по составу осадка и затормаживания процесса агломерации осажденных частиц; 4) после завершения процесса осаждения время нахождения осадка в маточном растворе было сведено к минимуму, чтобы избежать процессов оляции и оксоляции, которые характерны для гидроксида циркония и приводят к образованию полимерных соединений.

Выполнение вышеперечисленных условий при проведении процесса осаждения позволяет получить высокодисперсный и химически однородный осадок. Это способствует последующему взаимодействию компонентов с образованием сложного оксидного соединения при достаточно низких температурах.

Полученную смесь гидроксидов сушили при температуре 70°C , затем мололи в течение одного часа на планетарной мельнице в среде этанола с массовым соотношением порошка к шарам — 1:4. После помола смесь вновь сушили при температуре 70°C и далее обжигали при температуре 1100°C с выдержкой в течение 2 часов для полной стабилизации и роста кристаллов. Полученный порошок смешанного оксида аналогично мололи в шаровой мельнице и сушили.

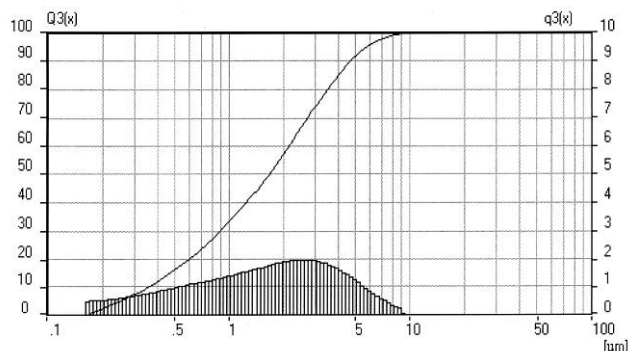


Рисунок 2 - Кривые распределения по размерам синтезированного порошка после помола в планетарной мельнице в течение 1 часа

Данные гранулометрического анализа (рисунок 2) показали, что распределение частиц по размерам полученного в результате синтеза порошка находится в достаточно узких пределах – примерно от 1 до $9,5\ \mu\text{m}$, тем не менее, существует потенциал сокращения агломератов частиц за счет дальнейшего его помола (гранулометр FA.FRITSCH).

Повторный помол порошка в течение часа при аналогичных условиях позволил получить существенно меньший размер частиц порошка (рисунок 3): преимущественный размер агломератов составил менее $1,5\ \mu\text{m}$.

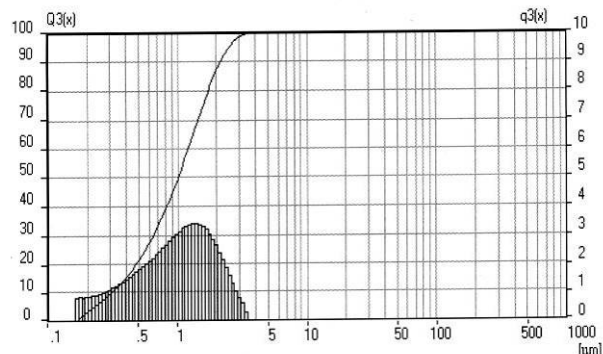


Рисунок 3 - Кривые распределения по размерам синтезированного порошка после помола в планетарной мельнице в течение 2 часов

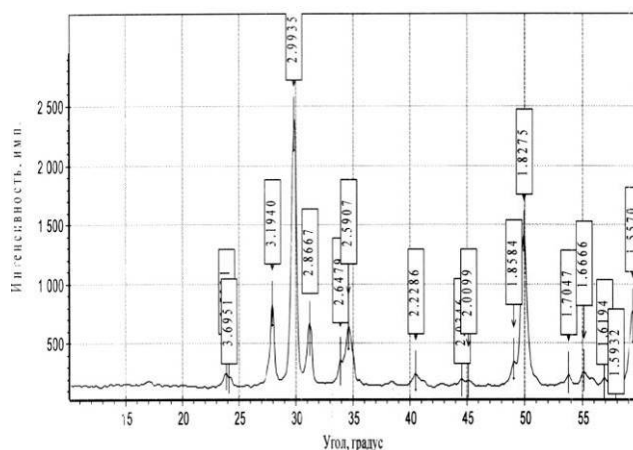


Рисунок 4 – Результат рентгенофазового анализа порошка $\text{ZrO}_2 \cdot 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$

Пики на диаграмме (рисунок 4) с углом 27 и $31,5^{\circ}$ четко показывают, что порошок имеет в составе моноклинную фазу.

Различить между собой тетрагональную и кубическую фазу сложнее, так как пики этих фаз накладываются друг на друга, но судя по ярко выраженному пику с углом 30° , не дробящийся в другие пики, можно сделать вывод, что порошок состоит преимущественно из кубической фазы.

Таким образом, полученный порошок состоит из кубической фазы с примесью моноклинной и возможным содержанием тетрагональной при этом преимущественный размер частиц менее $1,5\ \mu\text{m}$.

Список литературы

1. Sarbu C., Vleugels J., Van der Biest O. Phase instability in $\text{ZrO}_2\text{—TiB}_2$ composites // Journal of the European ceramic society, 2007. V. 27, N 5. — P. 2203—2208.
2. Sun J., Huang C., Wang J., Liu H. Mechanical properties and microstructure of $\text{ZrO}_2\text{—TiN—Al}_2\text{O}_3$ composite ceramics // Materials Science And Engineering: A, 2006. — V. 416, N 1—2. — P. 104—108.

УДК 666.96

Данилова Н.В., Кривобородов Ю.Р.

СВОЙСТВА ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА ПРИ ВВЕДЕНИИ В ЕГО СОСТАВ ГИДРОАЛЮМИНАТНОЙ ДОБАВКИ

Данилова Наталья Владимировна, студентка 2 курса магистратуры факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: minnie_eee@mail.ru;

Кривобородов Юрий Романович, д.т.н., профессор, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов

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

В настоящее время важнейшей задачей цементной промышленности является повышение качества цемента с одновременным снижением энергетических затрат на его производство. В данной работе представлены результаты исследований по синтезу кристаллогидратов на основе минералов глиноземистого цемента, результаты исследования по влиянию активированных микродисперсных добавок на процессы гидратации, структурообразования и твердения цемента. Определены основные свойства глиноземистого цемента при введении в его состав добавки на основе гидратированного минерала майенита.

Ключевые слова: глиноземистый цемент, гидродинамическая активация, кристаллогидраты, прочностные свойства.

PROPERTIES OF ALUMINATE CEMENT WITH THE INTRODUCTION OF HYDROALUMINATE ADDITIVE INTO ITS COMPOSITION

Danilova N.V., Krivoborodov Y.R. D.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Currently, the most important task of the cement industry is to improve the quality of cement while reducing the energy costs of its production. This paper presents the results of research on the synthesis of crystalline hydrates based on aluminous cement minerals, the results of a study on the effect of activated microdispersion additives on the processes of hydration, structure formation and hardening of cement. The main properties of high alumina cement are determined when an additive based on the hydrated mineral mayenite is introduced into its composition.

Keywords: aluminate cement, hydrodynamic activation, crystalline hydrates, strength properties

В строительстве часто возникает необходимость в интенсификации схватывания и твердения цементного теста в бетонных или растворных смесях.

Добавки относятся к одному из самых универсальных, доступных способов регулирования этих процессов, позволяющих в ряде случаев повысить активность вяжущих, сократить их расход, сроки изготовления изделий, увеличить оборачиваемость форм и опалубок [1,2].

Одним из путей повышения активности и прочности является целенаправленное формирование свойств цементного камня за счет введения добавок, оказывающих влияние на гидратацию, структурообразование и твердение цемента [3-8].

В качестве таких интенсификаторов твердения ряд исследователей предлагают использовать различные кристаллические добавки – аналогов продуктов твердения цементного камня. Эти кристаллические добавки воздействуют, главным образом, на скорость гидратации минералов портландцемента [9-12].

Благодаря своим уникальным свойствам глиноземистый и высокоглиноземистый цементы получили широкое распространение. Их основными свойствами являются: быстрое твердение, высокая коррозионная стойкость и жаропрочность

материалов на их основе. Так же глиноземистые цементы получили широкое распространение в составах сухих строительных смесей и обеспечивают быстрый рост прочности материала в ранние сроки. Это объясняется способностью глиноземистого цемента набирать прочность в течение 3 суток, которая будет соответствовать 28-дневной прочности портландцемента.

Структура твердеющего цементного камня определяется составом гидратных фаз, их морфологической формой и поровой структурой. Обеспечение начальной высокой прочности камня вызывают гидроалюминаты и гидросульфалюминаты кальция, создающие первичный кристаллический каркас, который затем уплотняется слабоакристаллизованными гидросиликатами [13, 14].

В связи с этим представляет научный интерес изучение гидратационных свойств вяжущих при введении в их состав готовых гидратных соединений, играющих роль кристаллических затравок и центров кристаллизации новообразований.

Целью работы являлось исследование свойств глиноземистого цемента при введении в его состав специально синтезированной гидроалюминатной добавки.

При выполнении работы в качестве исходных материалов использовали: глиноземистый цемент ГЦ-40 и мономеральный цемент ($C_{12}A_7$ – 90%, C_3A – 5%, CA – 5%) производства АО «Подольск-Цемент».

Предыдущими исследованиями было установлено, что для ускорения синтеза гидроалюминатов необходимо использовать быстрогидратирующиеся минералы – CA , $C_{12}A_7$.

В связи с этим синтез гидроалюминатной добавки проводили на основе алюминатного цемента, основным минералом которого является майенит – $C_{12}A_7$. Этот минерал является быстрогидратирующимся, поэтому время его обработки в водной среде при интенсивном диспергировании (механоактивация в роторно-пульсационном аппарате) составляло 10 и 30 минут. Соотношение твердой фазы и жидкости (дистиллированная вода) составляло 1:5. При обработке материала в РПА пробы отбирались через каждые 10 минут обработки.

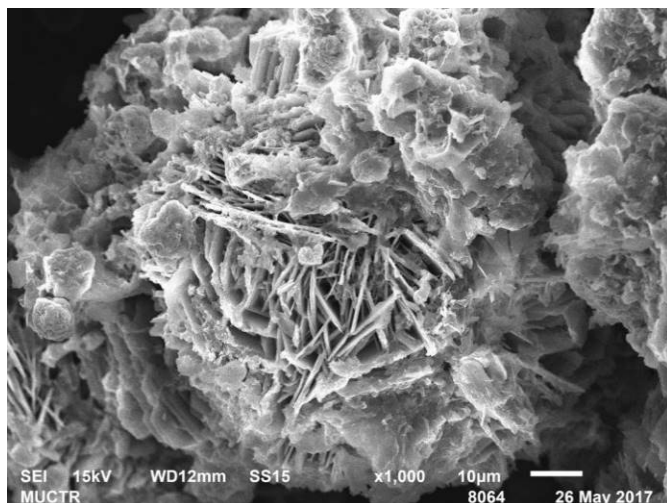
Синтез гидроалюминатов кальция при гидратации двенадцатикальциевого семиалюмината в роторно-пульсационном аппарате происходит быстро в течение 10 минут. Основным образующимся при этом кристаллогидратом

является гексагональный гидроалюминат кальция состава C_2AH_8 . Увеличение времени обработки мономерального цемента в РПА приводит к возникновению в системе кубического гидроалюмината кальция состава C_3AH_6 , что снижает свойства синтезированной добавки [15].

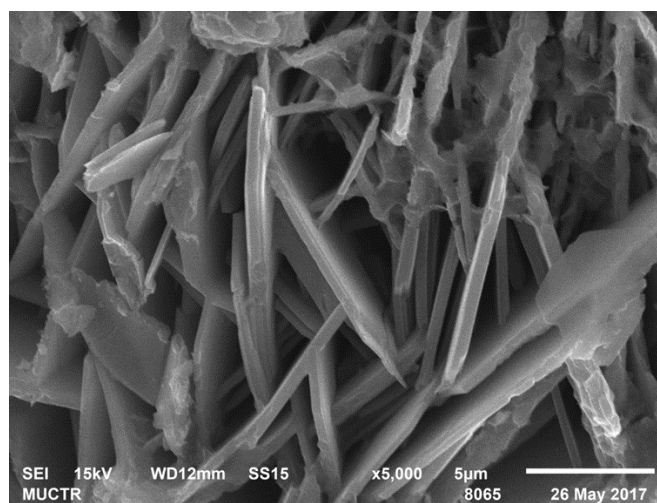
По данным электронно-микроскопических исследований в пробе (после 10 минут активации) наблюдаются, в основном, гексагональные кристаллы гидроалюминатов кальция и небольшое количество аморфной массы, очевидно, относящейся к гидроксиду алюминия (рисунок 1).

Предыдущими исследованиями было определено, что существует оптимальное количество добавки кристаллогидратов к портландцементу, которое составляет 3% [15]. На основании этого, в состав глиноземистого цемента полученная добавка вводилась в том же количестве.

Для исследования свойств глиноземистого цемента в его состав вводили так же добавку на основе $C_{12}A_7$ в не гидратированном состоянии, так же в количестве 3%. Было определено влияние алюминатной и гидроалюминатной добавки на водопотребность и сроки схватывания глиноземистого цемента. Результаты представлены в таблицах 1 и 2.



а



б

Рисунок 1. Микроструктура гидратированного минерала майенита РЭМ, увеличение - $\times 1000$ (а); $\times 5000$ (б)

Таблица 1. Водопотребность глиноземистого цемента с алюминатной и гидроалюминатной добавкой

Состав	Нормальная густота ГЦ		
	ГЦ-40	ГЦ-40 + $C_{12}A_7$ (не гидратированный)	ГЦ-40 + $C_{12}A_7$ (гидратированный в РПА)
Количество добавки, %	0	3	3
Нормальная густота, %	32	33	32,2

Таблица 2. Сроки схватывания глиноземистого цемента с алюминатной и гидроалюминатной добавками

Состав	Сроки схватывания ГЦ		
	ГЦ-40	ГЦ-40 + $C_{12}A_7$ (не гидратированный)	ГЦ-40 + $C_{12}A_7$ (гидратированный в РПА)
Количество добавки, %	0	3	3
Начало схватывания, мин	50	30	35
Конец схватывания, мин	85	60	75

Как видно из представленных данных, алюминатная добавка как в исходном, так и гидратированном виде практически не оказывает влияния на водопотребность глиноземистого цемента. Однако сроки схватывания сокращаются при введении обоих видов добавки в его состав. Время начала схватывания уменьшается почти вдвое, а время конца схватывания изменяется незначительно.

На следующем этапе работы были определены прочностные свойства глиноземистого цемента с добавлением алюминатной и гидроалюминатной добавки.

Образцы готовили при нормальной густоте цементного теста и при фиксированном водо-твердом

Таблица 3. Прочностные свойства глиноземистого цемента с алюминатной и гидроалюминатной добавками

Испытания на сжатие				
Состав цемента	Сроки твердения, сут			
	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут
ГЦ	48,0	49,9	69,3	93,4
ГЦ + 3% $C_{12}A_7$ (не гидратированный)	40,4	63,3	64,0	81,3
ГЦ + 3% $C_{12}A_7$ (гидратированный в РПА)	52,0	67,6	74,3	103,0

Добавка минерала майенита несколько тормозит процесс гидратации глиноземистого цемента, очевидно за счет более быстрой гидратации $C_{12}A_7$, чем у монокальциевого алюмината, содержащегося в цементе.

Выводы: Синтез гидроалюминатов кальция при обработке двенадцатикальциевой семиалюмината в роторно-пульсационном аппарате происходит быстро в течение 10 минут. Основным образующимся при этом кристаллогидратом является гексагональный гидроалюминат кальция состава C_2AH_8 .

Добавка кристаллогидратов к глиноземистому цементу не изменяет водопотребность вяжущего, но сокращает сроки схватывания.

При введении в состав вяжущих до 3% добавки повышаются прочностные характеристики цементного камня во все сроки твердения. Связанно это с тем, что гидроалюминаты играют роль центров кристаллизации и подложек для роста новообразований при гидратации глиноземистого цемента.

Список литературы

1. Кривобородов Ю. Р., Кузнецова Т.В. Специальные цементы: учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. – 64 с
2. Гусев Б.В., Ин Иен-лян Самуэл, Кузнецова Т.В. Цементы и бетоны – тенденции развития. – М.: Научный мир. 2012. – 134 с
3. Самченко, С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня. Монография /С.В. Самченко – М.: Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. – 284 с. Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/49874>
4. Самченко С.В. Роль низкоосновных гидросиликатов кальция в синтезе прочности цементного камня // Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы седьмых академических чтений РААСН. – Ч.1. – Белгород, 2001. – С.469-478

отношении. Испытания образцов проводились, на 1, 3, 7 и 28 сутки. Результаты представлены в таблице 3.

Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что добавка кристаллогидратов более эффективна, чем исходный не гидратированный мономинеральный цемент. Введение в состав глиноземистого цемента добавки кристаллогидратов обеспечивает повышение прочности камня во все сроки твердения. Это, очевидно, связано с тем, что гидроалюминаты добавки играют роль центров кристаллизации и подложек для роста новообразований при гидратации глиноземистого цемента.

5. Самченко С.В., Кривобородов Ю.Р. Влияние дисперсности специального цемента на структуру твердеющего камня // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2003. №5, ч. II. – С. 238-240

6. Кривобородов Ю.Р., Еленова А.А. Применение микродисперсных добавок для ускорения твердения цемента // Строительные материалы. 2016. №9. – С. 65-67

7. Кривобородов Ю.Р., Еленова А.А. Твердение цементного камня с микродисперсными добавками // Техника и технология силикатов. 2015. Т. 22. № 4. – С. 18-20

8. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфалюминатные цементы. – М.: Стройиздат, 1986. – 207 с

9. Кузнецова Т.В., Талабер И. Глиноземистый цемент. М., Стройиздат, 1988. – 365 с

10. Kurdowski W. Chemia cementu i betonu. – Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010. – 728 с

11. Дмитриев А.М., Кузнецова Т.В., Юдович Б.Э. и др. Гидратационное легирование цементов крентами // Тезисы докладов на VI Всесоюзном научно-техническом совещании по химии и технологии цемента. М.: ВНИИЭСМ, 1982. С. 94–98

12. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Кривобородов Ю.Р. Влияние структуры цементного камня с добавками микрокремнезема и суперпластификатора на свойства бетона // Бетон и железобетон, 1992. – № 7. – С. 4-5

13. M.S. Mansour, M.T. Abadla, R.Jauberthie, I.Messaoudene. Metakaolin as a pozzolan for high performance mortar//Cement- Wapno- Beton. 2012.No 2. P.102 -108

14. Самченко С.В., Макаров Е.М. Модифицирование макро- и микроstructures композиционных материалов гидросиликатами кальция – Техника и технология силикатов. – 2013. Т. 20. № 4. – С. 20-24.

15. Бранькова Н.В., Кривобородов Ю.Р. Влияние гидроалюминатной добавки на свойства портландцемента // Успехи в химии и химической технологии. ТОМ XXXII. 2018. № 2. – с. 42-44

УДК 666.945

Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТАННЫХ ГЛИН НА ПРОЧНОСТЬ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Дмитриева Екатерина Алексеевна, студентка 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: ekaterina.dmitriewa2010@yandex.ru;

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

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

В процессе производства портландцемента выделяется большое количество CO₂. За счет замены части клинкера в составе портландцемента на термообработанные глины можно снизить общее количество парникового газа. Установлено, что введение термоактивированных при различных режимах термообработки глин, приводит к повышению прочности цемента.

Ключевые слова: термообработанные глины, портландцемент, прочность, метакраолин, активность

THE EFFECT OF HEAT-TREATED CLAY ON THE STRENGTH OF PORTLAND CEMENT

Dmitrieva E.A., Potapova E.N.

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

Portland cement produces a large amount of CO₂. By replacing part of the clinker in the composition of Portland cement to heat-treated clay, the total amount of greenhouse gas can be reduced. It is established that the introduction of heat-activated clay under different modes of heat treatment leads to an increase in the strength of cement.

Keywords: heat-treated clays, portland cement, strength, metakaolin, activity

В настоящее время остро стоит вопрос о защите окружающей среды. В процессе производства портландцементного клинкера выделяется большое количество углекислого газа, а именно 8% всех мировых антропогенных выбросов. Известно, что углекислый газ является парниковым газом, который, скапливаясь в атмосфере, может привести в глобальной катастрофе, а именно – к созданию парникового эффекта (повышение температуры поверхности земли по причине скопления парниковых газов в атмосфере). При производстве цемента выброс парниковых газов – CO₂ связан со сжиганием топлива и декарбонизацией известняка, который в чистом виде содержит 44 (масс.) процента CO₂ [1]. Ученые во всем мире стараются снизить количество выделяемого углекислого газа за счет замены основного компонента цемента – клинкера. Альтернативой клинкеру могут быть различные шлаки и золы, но их количество в составе цемента ограничено, поскольку требуются определенные свойства полученных вяжущих материалов [2].

Поэтому, особое внимание уделяется изучению термообработанных (кальцинированных) глин, которые могут выступать как пуццолановые добавки. Глина, как минеральное сырье, присутствует практически во всех странах мира, и довольно легко добывается, в результате чего, производство с использованием глинистых добавок экономически выгодно. Обычно глина содержит смесь различных глинистых минералов, таких как каолинит, иллит, монтмориллонит и большую часть примесных минералов, таких как кварц, кальцит, слюды. Термообработка глин протекает при температурах 650-850 °С с выделением паров воды. При этом образуются

активные аморфные фазы Al₂O₃ - SiO₂. Поэтому термическая обработка глин – одно из важных направлений снижения содержания клинкера в цементе.

Активные минеральные добавки содержат аморфный диоксид кремния, который способен взаимодействовать с гидроксидом кальция, образуя гидросиликаты кальция. Наиболее эффективной и изученной добавкой является метакраолин – термически обработанный каолинит. Каолинит (Al₂O₃ - 2SiO₂ - 2H₂O) характеризуется высокой адсорбционной способностью и гидрофильностью [3]. Положительный эффект действия метакраолина основывается на его способности связывать гидроксид кальция, образующийся в результате гидратации минералов портландцемента в присутствии воды при обычной температуре. Данный факт обусловлен содержанием в метакраолине оксидов Al₂O₃ и SiO₂ в химически активной форме, поэтому характер и интенсивность взаимодействия с известью различны и зависят от количества данных оксидов, содержание которых может колебаться от 70 до 98 %. [4].

Были изучены четыре глины с разным химико-минералогическим составом. Определены оптимальные температуры обжига для каждого состава на основе дифференциально – термического, рентгенофазового анализов и инфракрасной спектроскопии. Каждая глина обжигалась при оптимальной температуре с разными изотермическими выдержками, чтобы достичь максимальной активности (табл.1).

Максимальной активностью характеризуются образцы, обжигаемые в течение 60 мин, за исключением Глины 3, которая характеризуется

максимальной активностью при обжиге 90 мин. Самым активным образцом является Глина 4 (количество СаО поглощенного 1 г добавки достигает 410 мг), которая обжигалась в течение 60 мин при T= 800 °С. Менее активным образцом является Глина 3, обжигаемая при T = 850 °С в течение 30 мин (активность составляет 330 мг/г).

Далее были изучены прочностные характеристики портландцемента с введением данных термоактивированных глин в количестве от 5 до 20 % (табл.1). Увеличение содержания минеральной добавки повышает прочностные характеристики цементного камня при изгибе и при сжатии.

Так для портландцемента с термоактивированной Глиной 1 (рис. 1) наибольшей прочностью на 28 сут при изгибе (38,8 МПа), при сжатии (69,2 МПа) обладает состав 1.2.3 с содержанием обожженной глины равным 15 %. Это означает, что для глины данного состава при температуре обжига 900 °С, оптимальное время обжига составляет 60 мин, а содержание добавки более 15 % приводит к уменьшению прочностных характеристик.

Для портландцемента с Глиной 2 (рис. 2) наибольшей прочностью на 28 сут при изгибе (40,8 МПа), при сжатии (67,3 МПа) обладает состав 2.2.4 с содержанием обожженной глины – 20 %. Данная глина обжигалась при температуре 800 °С в течение 60 мин.

Таблица 1. Составы портландцемента с термообработанными глинами

Составы	Добавка (T термообработки, °С)	t обжига, °С			Составы при содержании добавок к цементу, %			
		30`	60`	90`	5	10	15	20
1.1	Глина 1 (900)	+			1.1.1	1.1.2	1.1.3	1.1.4
1.2			+		1.2.1	1.2.2	1.2.3	1.2.4
1.3				+	1.3.1	1.3.2	1.3.3	1.3.4
2.1	Глина 2 (800)	+			2.1.1	2.1.2	2.1.3	2.1.4
2.2			+		2.2.1	2.2.2	2.2.3	2.2.4
2.3				+	2.3.1	2.3.2	2.3.4	2.3.4
3.1	Глина 3 (850)	+			3.1.1	3.1.2	3.1.3	3.1.4
3.2			+		3.2.1	3.2.2	3.2.3	3.2.4
3.3				+	3.3.1	3.3.2	3.3.3	3.3.4
4.1	Глина 4 (800)	+			4.1.1	4.1.2	4.1.3	4.1.4
4.2			+		4.2.1	4.2.2	4.2.3	4.2.4
4.3				+	4.3.1	4.3.2	4.3.3	4.3.4

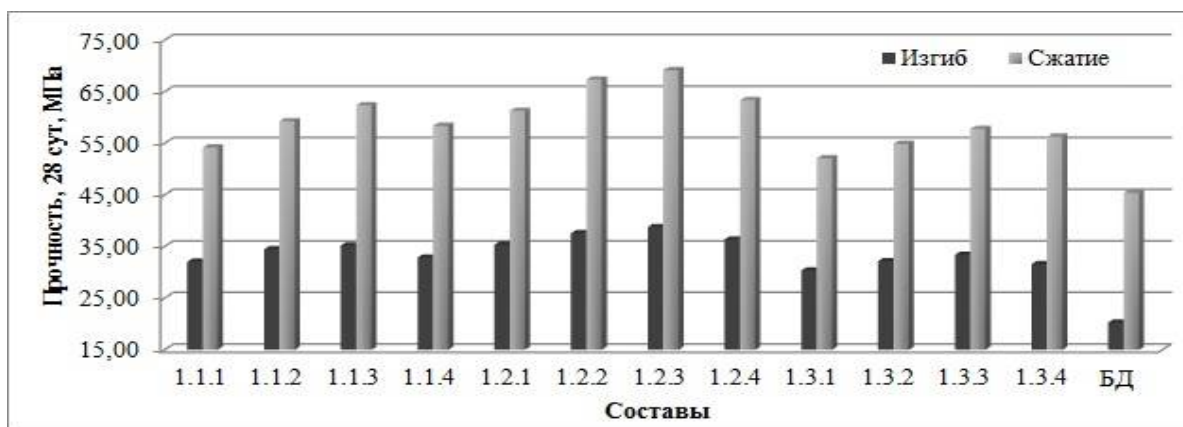


Рис. 1. Прочностные характеристики портландцемента с Глиной 1 после твердения 28 сут

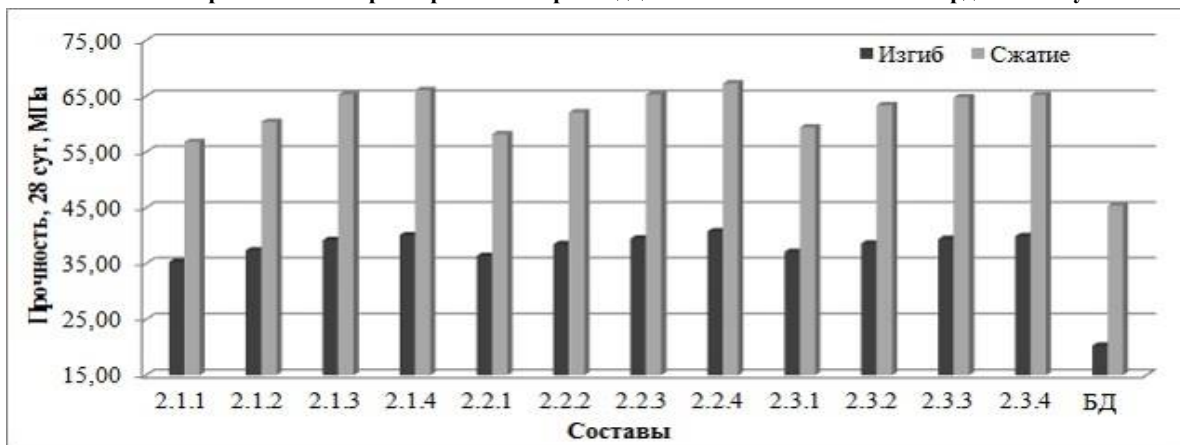


Рис. 2. Прочностные характеристики портландцемента с Глиной 2 после твердения 28 сут

Для портландцемента с Глиной 3 (рис. 3) наибольшей прочностью на 28 сутки при изгибе (40,1 МПа), при сжатии (75,2 МПа) обладает состав 3.3.3 с содержанием обожженной глины равным 15 %. Это означает, что для глины данного состава при температуре обжига 850 °С, оптимальное время обжига составляет 90 мин.

Портландцемент с Глиной 4 (рис. 4) отличается самыми высокими показателями прочности при изгибе (38,10 МПа), при сжатии (74,3 МПа) для состава 4.2.3 с содержанием добавки 15 % и обжигаемой в течение 60 мин. Для всех образцов 4 состава характерно падение прочности при содержании добавки – 20 %.

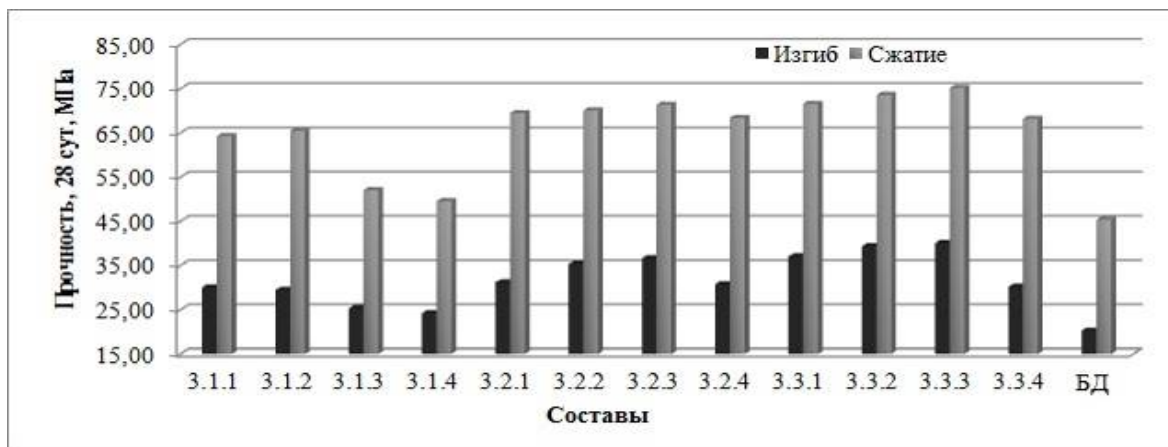


Рис. 3. Прочностные характеристики портландцемента с Глиной 3 после твердения 28 сут

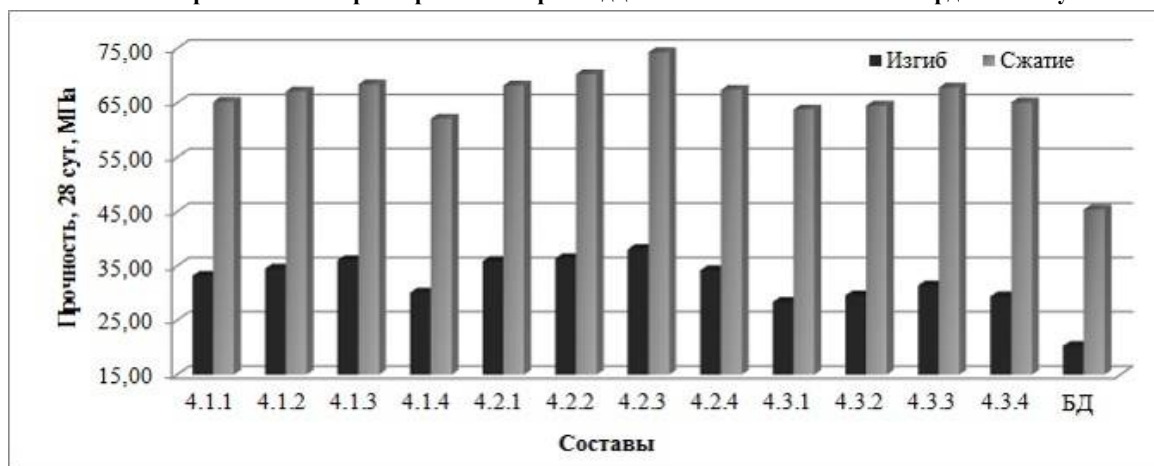


Рис. 4. Прочностные характеристики портландцемента с Глиной 4 после твердения 28 сут

В результате проведенных исследований установлено, что цемент с содержанием термообработанных глин в количестве от 5 до 20 % характеризуется более высокими показателями прочности по сравнению с бездобавочным образцом. Максимальной прочностью характеризуется состав 3.3.3 – 75,2 МПа на сжатие, и 40,1 МПа на изгиб, содержащий термообработанную при $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 90 мин глину. При этом важно подбирать оптимальный режим термообработки, так как в зависимости от времени и температуры обжига, меняется активность глин, а в последствие изменяется и прочность. Так, для Глины 1 оптимальный режим термообработки: обжиг при $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 60 мин, для Глины 2 – $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 60 мин, для Глины 3 – $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 90 мин, а для Глины 4 – $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 60 мин.

Для всех составов максимальная прочность за 28 сут достигается составами, содержание добавок в которых до 15 % включительно, за исключением второго состава, для которого максимальная прочность с содержанием обожженной глины – 20 %.

Список литературы

1. Alujas A., Fernandez R., Quintana R., Scrivener K.L., Martirena F., Pozzolan reactivity of lowgrade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration // Applied Clay Science – 2015 – Vol.108 – Pp. 94-101.
2. Alejandra Tironi, Mynica A. Trezza, Alberto N. Scian, Edgardo F. Irassar. Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans // Applied Clay Science – 2011. – Pp. 276 – 281.
3. Дмитриева Е.А., Манушина А.С., Потапова Е.Н. Влияние различного содержания метакаолина на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего // Успехи в химии и химической технологии. – 2017 – Том 31. – №3 – С. 28-30.
4. Голубков В.В., Стафеева З.В., Потапова Е.Н. Применение каолина месторождения «Журавлиный Лог» // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVI Международного симпозиума им. академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110-летию со дня основания горно-геологического образования в Сибири. – 2012. – Т. 2. – С. 647–649.

УДК 667.637.232.2

Елизарова Ю.А., Захаров А.И.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Елизарова Юлия Александровна, аспирант, инженер-технолог отдела по разработке лакокрасочных материалов и покрытий, АО «Композит», e-mail: elizarovaua@mail.ru

Захаров Александр Иванович, к.т.н., доцент, заведующий кафедрой общей технологией силикатов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В настоящее время развитие авиакосмической отрасли и техники специального назначения выявило чрезвычайно острую проблему отсутствия материалов, работоспособных при аэродинамическом нагреве высокотемпературными потоками воздуха до температур, превышающих 2000 ÷ 2500 °С. Это приводит к необходимости создания высокотемпературных защитных покрытий для теплонагруженных частей летательных аппаратов. В статье приводятся сведения о составах и способах получения таких покрытий.

Ключевые слова: высокотемпературные материалы, защитные покрытия

HIGH-TEMPERATURE PROTECTIVE COATING

Elizarova Y.A., Zakharov A.I.

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

Now development of the aerospace industry and special purpose technique revealed extremely burning issue of lack of the materials efficient at aerodynamic heating by high-temperature air flows up to the temperatures exceeding 2000 ÷ 2500 °C. It results in need of creation of the high-temperature protective coating for the thermally loaded of parts of aircraft. Information about structures and ways of receiving such coverings is provided in article.

Keywords: high-temperature materials, protective coating

Выбор материала покрытий для авиакосмической техники и способов их формирования на поверхности защищаемых деталей, в первую очередь, определяется условиями эксплуатации. Поэтому особое значение приобретает анализ особенностей воздействия внешней среды на разрабатываемые покрытия, что позволяет сформулировать ряд требований к ним [1-4]:

– сохранять функциональные свойства покрытия во время эксплуатации и в условиях хранения;

– отсутствие химического взаимодействия на границе подложка-покрытие с образованием нежелательных фаз;

– близость коэффициентов термического линейного расширения (КТЛР) покрытия и основы;

– иметь высокую степень черноты (излучательная способность, обеспечивающая увеличение тепловых потоков, снижающих температуру поверхности);

– высокая термостойкость;

– стойкость к окислению;

– не изменять радиотехнических параметров основного материала;

– сохранять адгезию к основному материалу.

Это приводит к необходимости индивидуального подхода к формированию защитных покрытий на подложках разного происхождения. По типу формирования покрытия разделяют на однослойные и многослойные.

Многослойные покрытия представляют собой систему, в которой каждый слой выполняет свою функцию [5]:

– *грунтовочный слой*, основное назначение которого – препятствовать диффузионному «рассасыванию» покрытия при высокотемпературном взаимодействии с материалом подложки, а также нивелировать напряжения, возникающие из-за разности в КТЛР покрытия и защищаемого материала;

– *основной слой*, обеспечивающий надежную защиту от высокотемпературной газовой коррозии и эрозионного уноса защищаемого материала в широком диапазоне эксплуатационных условий;

– *защитный слой*, обладающий низкой реакционной способностью поверхности, контактирующей с диссоциированным и/или ионизированным потоком газа, по отношению к экзотермическим реакциям гетерогенной рекомбинации атомов кислорода, азота и водорода в пограничном слое.

Наиболее часто применяемыми материалами для защитных покрытий являются карбиды (SiC, B₄C, ZrC, TiC, TaC, HfC), оксиды (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, B₂O₃, HfO₂, CeO₂), нитриды (Si₃N₄, TiN, BN, AlN), бориды (TiB₂, ZrB₂, HfB₂).

Термостойкость данных материалов существенно различается в условиях эксплуатации. Зависимость составов композиций от рабочих температур представлена на рис. 1 [6].

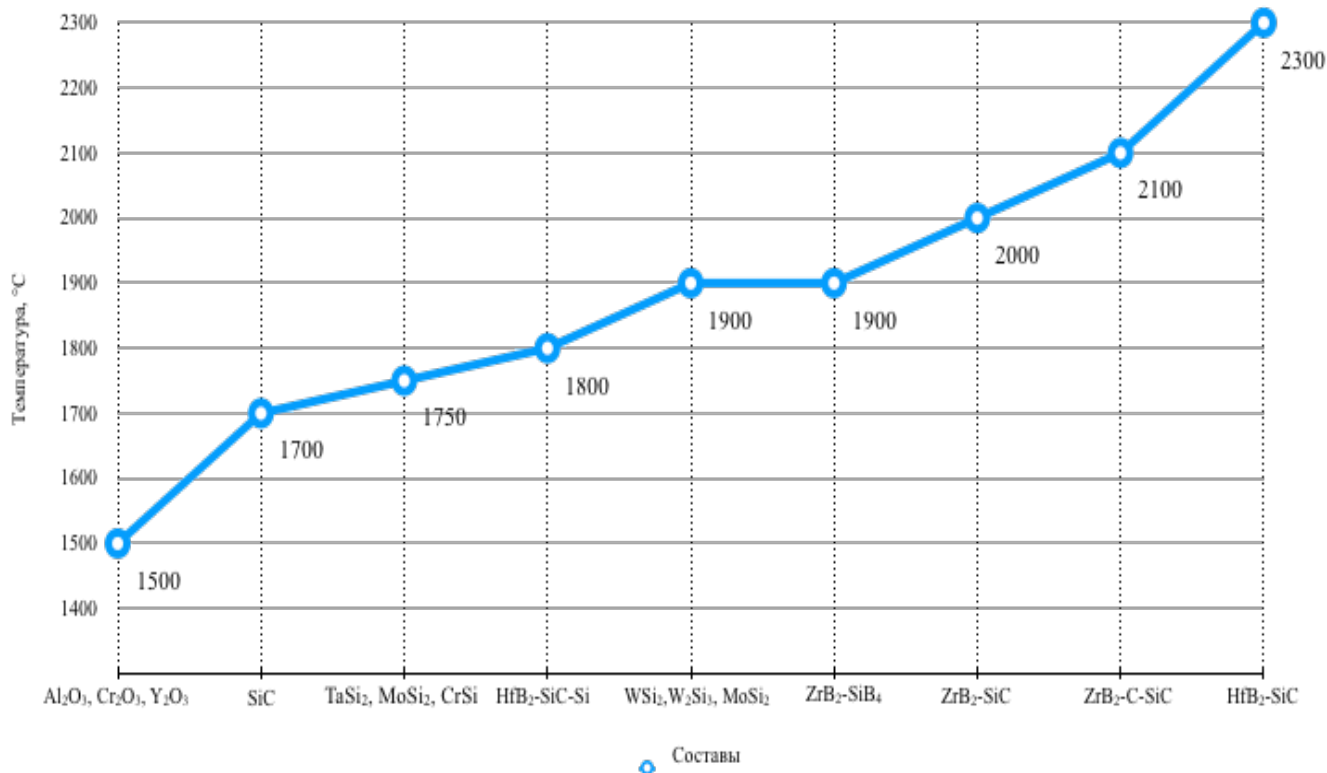


Рисунок 1 – Зависимость состава композиций для получения высокотемпературных покрытий от температуры эксплуатации.

Из рис. 1 видно, что максимальные температуры эксплуатации составляют 2000 - 2300 °C. Наиболее эффективны композиции карбидов с боридами ($\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$, $\text{ZrB}_2 - \text{C} - \text{SiC}$, $\text{HfB}_2 - \text{SiC}$).

Наиболее широко при создании однослойных защитных покрытий на углеродных материалах (УМ) используются различные интерметаллические и металлокерамические бескислородные соединения и их композиции.

Один из методов формирования таких покрытий заключается в образовании на поверхности покрытий тугоплавких оксидных пленок соответствующих оксидов (Cr_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , HfO_2 , ZrO_2 и др.), либо компонентов покрытий в этих оксидах, образующих твердые растворы, либо комплексные оксиды ($2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ и др.) с высокой защитной способностью.

Но однослойные покрытия не отвечают ряду требований, предъявляемых к защитным покрытиям, таких как: высокие термо- и теплостойкость, стойкость к окислению, высокая степень черноты и т.д.

Поэтому в последнее время особое внимание уделяется разработке многослойных многофункциональных покрытий, в которых однослойные покрытия чаще всего используются в качестве грунтового слоя.

Многослойные покрытия могут формироваться посредством реакционного синтеза стеклофазы на воздухе, капсулирующей исходные тугоплавкие добавки в глубь защищаемой подложки [7].

Авторы изобретений [8-10] предложили один из

методов формирования основного (жаростойкого) слоя покрытий, который заключается в использовании концепции недоокисленных покрытий. Метод основан на введении в состав основного слоя значительного количества неокисленных Hf-содержащих соединений, способных к стеклообразованию.

Также известен способ получения защитных покрытий, который заключается в формировании на поверхности изделия шликерного покрытия [11] на основе композиции, состоящей из смеси мелкодисперсных порошков углерода и инертного к кремнию наполнителя и полимерного связующего, нагреве изделия в парах кремния в замкнутом объеме реактора с последующей выдержкой и охлаждением.

Недостатком способа является большая шероховатость полученных защитных покрытий вследствие низкой дисперсности частиц порошкового наполнителя. Такие защитные покрытия неравномерны и обладают низкой сопротивляемостью к разрушению.

Активно применяются различные методы газотермического напыления порошкового материала, соответствующего конечному составу покрытия. Для увеличения эффективности защитного действия таких покрытий разработаны различные способы повышения их газоплотности. Один из достаточно эффективных способов включает введение в напыляемый порошок, содержащий преимущественно оксиды, металлической добавки [12, 13].

Заключение

Анализ литературы показал, что наиболее высокотемпературоустойчивыми являются покрытия на основе композиций карбидов с боридами. Чтобы покрытие отвечало предъявленным требованиям, необходимо использовать добавки, способствующие образованию стеклофазы для залечивания трещин.

Подходы к созданию работоспособных материалов до 3000 °С в условиях окислительной среды не до конца ясны.

Список литературы

1. Астапов А.Н., Терентьева В.С.// Тепловые процессы в технике. -2014. - № 1. - Т. 6. - С. 2.
2. Терентьева В.С. Разработка многофункциональных защитных покрытий и технологии нанесения их на теплонапряженные элементы конструкций ГПВРД и ГЛА: дис. ... докт. техн. наук. - М.: МАИ, 1990.
3. Ковалев В.Л. Гетерогенные каталитические процессы в аэротермодинамике. М.: Физматлит, 2002, С 224.
4. Горский В.В., Носатенко П.Я. Математическое моделирование процессов тепло- и

массообмена при аэротермохимическом разрушении композиционных теплозащитных материалов на кремнеземной основе / Под ред. П.Я. Носатенко. М.: Науч. мир, 2008, С 256.

5. Астапов А.Н., Терентьева В.С. Обзор отечественных разработок в области защиты углеродсодержащих материалов от газовой коррозии и эрозии в скоростных потоках плазмы//Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2014. - №4 – С. 52-79

6. Ткаченко Л.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А. Защитные жаропрочные покрытия углеродных материалов// Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48, № 3. – С. 261-271.

7. Сазонова М. В., Баньковская И. Б., Горбатова Г. Н., Филипович В. Н. // Неорганические материалы. - 1995. - № 8. - Т. 31. - С. 1072.

8. Патент РФ № 2189368, 20.09.2002.

9. Патент РФ № 2232738, 20.07.2004.

10. Патент РФ № 2253638, 10.06.2005.

11. Патент РФ № 2613220, 15.03.2017.

12. Бабин С.В., Хрипаков Е.В. // Научные труды МАТИ. – 2006. – Вып. 10. – С. 15

13. Бабин С.В., Хренов В.В. // Физика и химия обработки материалов. – 2007. - №3. – С. 5

УДК 666.3-121

Есин Э.А., Макаров Н.А., Лепешкин Е.Д.

ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Есин Эдуард Алексеевич, студент 1 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, e-mail: esi.ehduard@yandex.ru;

Макаров Николай Александрович, д.т.н., профессор, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров

Лепешкин Евгений Дмитриевич, студент 4 курса кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047 Москва, Миусская пл., 9

В данной работе рассказывается влияние исходных прекурсоров на фазовый состав и микроструктуру добавок в тройной, оксидной системе: $MgO-Al_2O_3-Y_2O_3$, полученной с помощью модифицированного метода золь-гель технологии с применением СВЧ сушки, а также введение данной добавки в порошок карбида кремния.

Ключевые слова: карбид кремния, эвтектические добавки, золь-гель метод, СВЧ сушка.

THE STUDY THE ACTIVITY SAKING ADDITIVES FOR CERAMICS BASED ON SILICON CARBIDE OBTAINED FROM DIFFERENT STARTING COMPONENTS OF THE SOL-GEL METHOD

Esin E. A., Makarov N. A., Lepeshkin E. D.

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

This paper describes the influence of the initial precursors on the phase composition and microstructure of additives in the triple oxide system: $MgO-Al_2O_3-Y_2O_3$, obtained by a modified method of Sol-gel technology using microwave drying, as well as the introduction of this additive in silicon carbide powder.

Key words: silicon carbide, eutectic additives, Sol-gel method, microwave drying.

Карбид кремния является одним из наиболее перспективным конструкционным материалом. У карбида кремния наблюдается высокие температура плавления, высокая механическая прочность, он является химически стойким к окислению материалом, что позволяет работать с ним в «экстремальных» условиях. Материалы, полученные на основе карбида кремния должны быть устойчивыми при работе в агрессивных условиях, выдерживать большие механические нагрузки. Благодаря своим свойствам он находит широкое применение в различных сферах науки и техники. Из-за высокой доли ковалентности химических связей и низких коэффициентов самодиффузии процесс уплотнения карбида кремния затрудняется, в следствие этого осуществляется поиск технологических решений, чтобы интенсифицировать процесс спекания. Одним из таких методов решения является введение эвтектических, оксидных добавок, которые образуют жидкую фазу в процессе спекания. В следствие применения таких добавок температура обжига снижается, эксплуатационные свойства материала увеличиваются [1]. На сегодняшний день актуальным является выбор химического метода синтеза добавок, поскольку благодаря добавкам получают порошки с заданным набором свойств, именно поэтому огромное количество работ посвящено этой проблеме [2-5]. Установлено [3], что самой эффективной эвтектической композицией, в

качестве спекающей добавки является система $MgO-Al_2O_3-Y_2O_3$. Данную добавку получают золь-гель методом. Установлено, что он позволяет синтезировать композиции с заданными характеристиками, а также прост в исполнении [6]. Применение СВЧ-сушки вместо конвективного метода существенно ускоряет процесс удаления влаги, уменьшает опасные выбросы, а также позволяет снизить энергозатраты.

Экспериментальная часть. Целью данного исследования стало изучение влияния различных по составу исходных компонентов на свойства спекающих добавок в системе $MgO-Al_2O_3-Y_2O_3$, которые были получены по золь-гель методу.

Данные оксидные системы были выбраны исходя из проделанной ранее работы [7], основываясь на результатах термодинамического анализа взаимодействия карбида кремния с оксидами. Показано, что оксиды MgO , Al_2O_3 и Y_2O_3 не реагируют с карбидом кремния в диапазоне температур 1150 – 1950 °С. В работе [8] установлено, что в данной системе эвтектический расплав хорошо смачивает поверхность карбида кремния в нужном интервале температур для обжига керамики (1800 – 1900 °С). Оба этих критерия являются очень важными при выборе состава спекающих добавок. В таблице 1 приведен химический состав исследуемой добавки и ее температура плавления.

Таблица 1. Составы добавки (мас. %) и температуры их плавления (°С)

Добавка \ Оксид	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	MgO	Температура плавления, °С
MgO - Al ₂ O ₃ - Y ₂ O ₃	43,0	50,9	6,1	1775

В качестве исходных материалов для синтеза эвтектических композиций были выбраны кристаллогидраты солей алюминия, иттрия и магния. В ходе проделанных ранее работ было установлено, что в качестве исходных солей рациональнее всего использовать хлориды (табл. 2) и нитраты из-за наиболее низких температур необходимых для синтеза добавок. Так, в качестве исходных солей для синтеза выбрали хлориды и нитраты алюминия, магния, и иттрия.

Таблица 2. Свойства исходных солей и температуры синтеза добавок

Соли магния	Соли алюминия	
	Al(NO ₃) ₃	AlCl ₃
	t, °С	t, °С
Mg(NO ₃) ₃	950	800
MgCl ₂	800	750

Наиболее низкая температура синтеза оксидов из хлоридов объясняется тем, что хлориды обладают меньшей прочностью связи по сравнению с другими солями непрочной связью из-за большой электроотрицательности хлора (7 группа в

Периодической системе Д.И. Менделеева) и наличия в данных соединениях менее прочных, чем ковалентные, ионных связей.

В работе был использован модифицированный золь-гель метод, который был разработан в РХТУ им. Д.И. Менделеева [9]. Суть этого метода заключается в получении геля из высокомолекулярного полимера, в нашем случае поливинилового спирта (ПВС), содержащий распределенный истинный раствор исходных компонентов. Для осуществления данного метода исходные соли были растворены строго в стехиометрическом соотношении в приготовленном заранее растворе 10%-поливинилового спирта. Растворение проводилось в температурном интервале 40 – 50 °С и при постоянном перемешивании. Полученный раствор для завершения процесса гелеобразования выдерживали в течение суток при температуре 20-30 °С. Сушка полученного геля проводилась под воздействием СВЧ-излучения. Химические составы добавок в системе MgO-Al₂O₃-Y₂O₃ представлен в табл.3.

Таблица 3. Химический состав добавок в системе MgO-Al₂O₃-Y₂O₃

Система \ Обозначение	(MI)	(MII)
MgO-Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	MgCl ₂ , Al(Cl) ₃ , YCl ₃	MgCl ₂ , Al(Cl) ₃ , Y(NO ₃) ₃

Была проведена термообработка полученных ксерогелей в электропечи при свободной засыпке порошков в тигли. Температура при этом составила 900 °С.

Для того, чтобы определить основные кристаллические фазы, составляющие полученные порошки, был проведен рентгенофазовый анализ. По его данным в системе MgO – Al₂O₃ – Y₂O₃ основной фазой является алюмоиттриевый гранат (3Y₂O₃·5Al₂O₃). Стоит отметить, что из-за повышенной дефектности кристаллической структуры фаза алюмомагнезиальной шпинели не определяется РФА.

Фотографии микроструктуры полученных золь-гель методом добавок представлены на рис. 1.

Замена хлорида иттрия на нитрат привела к тому, что синтезированный порошок стал обладать

менее плотной структурой, количество отдельных ограниченных частиц и локальных уплотнений стало меньше. Такая структура более дефектная, что приводит к увеличению активности процесса спекания.

Оценивая влияние аниона на микроструктуру полученных спекающих добавок, можно сделать вывод, что при использовании в качестве прекурсоров хлоридов магния, алюминия и нитрата иттрия образуется дефектная рыхлая структура, обладающая высокой удельной поверхностью, выделить индивидуальные частицы не представляется возможным. Активность к процессу спеканию такой добавки должна увеличиваться, в следствие дефектности структуры.

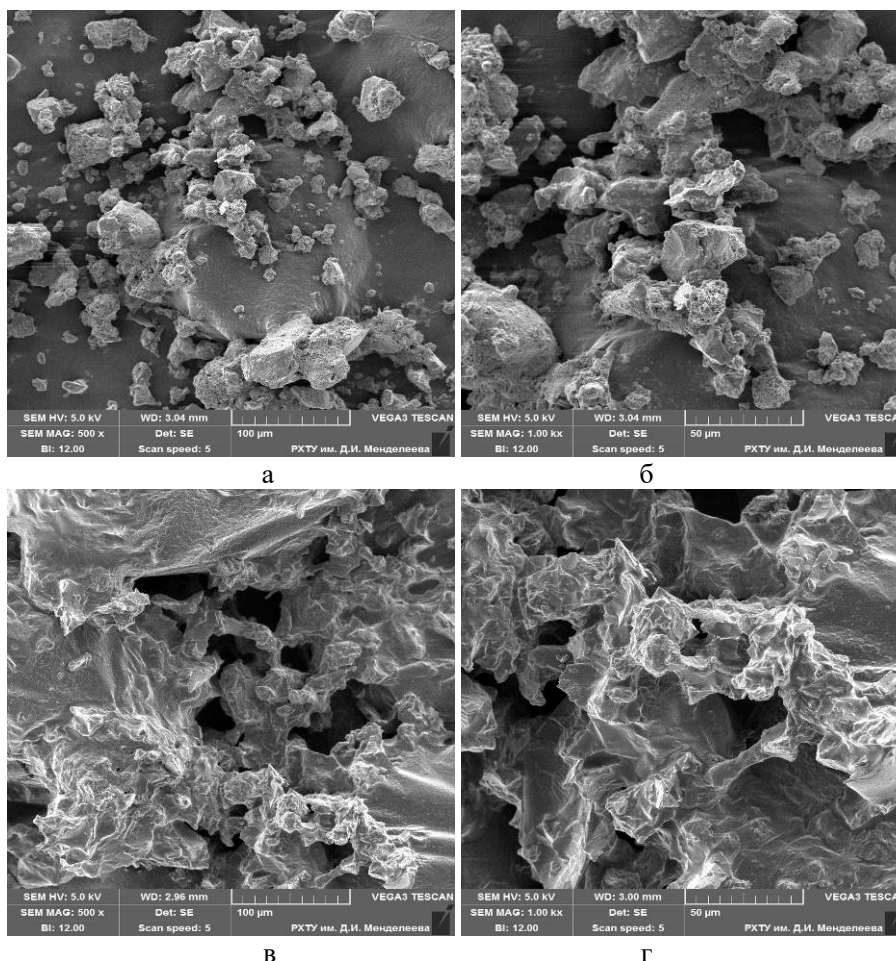


Рис.1 Фотографии микроструктуры $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ в составе М(І) (а– 500^x, б – 1000^x) и М(ІІ) (в– 500^x, г – 1000^x) полученных при 900^oC

Выводы.

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод о существенном влиянии аниона прекурсора на микроструктуру синтезированной добавки в то время, как влияния на фазовый состав нет. Обнаружено, что замена бескислородных анионов на кислородсодержащие приводит к уменьшению плотности порошков и увеличению их удельной поверхности. За счет этого их дефектность возрастает. Таким образом, возможно управлять активностью спекающей добавки, изменяя химический состав исходных компонентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части Госзадания, соглашение № 10.6309.2017/БЧ.

Список литературы

1. Гаршин А. П. *Керамика для машиностроения*. М.: Научтехлитиздат, 2003. 384 с.
2. Перевислов С. Н., Пантелеев И. Б., Вихман С. В., Томкович М. В. Влияние методов предварительного синтеза сложных оксидов на уплотняемость жидкофазноспеченных карбидкремниевых материалов // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2015. № 7 – 8. С. 30 – 35.
3. Житнюк С. В. *Керамика на основе карбида кремния, модифицированная добавками*

эвтектического состава: дис. ... канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. 174 с.

4. Huang Z. H., Jia D. C., Liu Y. G. A new sintering additive for silicon carbide ceramic // *Ceramics International*. 2003. V. 29. N 1. P. 13 – 17.
5. Ваганова М. Л., Гращенков Д. В., Солнцев С. С. Модифицирующие компоненты для повышения эксплуатационных свойств высокотемпературных композиционных материалов конструкционного назначения // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2013. №. 6. С. 12 – 18.
6. Беков Н. Н., Досовицкий В. И. Нетрадиционные методы синтеза сегнетоматериалов на основе ЦТС // *Химическая промышленность*. 1990. № 1. С. 27 – 29.
7. Макаров Н. А. и др. Термодинамический анализ как способ выбора модификаторов в технологии керамики из карбида кремния / Н. А. Макаров, М. А. Вартамян, Д. Ю. Жуков, Д. О. Лемешев, Е. Е. Назаров // *Стекло и керамика*. 2016. № 12. С. 18 – 22.
8. Макаров Н. А., Вартамян М. А., Яровая О. В., Назаров Е. Е. Изучение смачивания карбида кремния оксидными расплавами // *Техника и технология силикатов*. 2016. № 4. С. 7 – 17.
10. Файков П. П. *Синтез и спекаемость порошков в системе MgO–Al₂O₃. полученных золь-гель методом: дис. ... канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. 163 с.*

УДК 66-4

Жариков Е.В., Файков П.П., Штец Д.С.

ВЛИЯНИЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ НА СВОЙСТВА СИНТЕЗИРУЕМЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Жариков Евгений Васильевич д.х.н., профессор, заведующий лабораторией роста лазерных кристаллов Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Файков Павел Петрович к.т.н., доцент кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: faikov_p@inbox.ru

Штец Дарья Сергеевна студентка кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Установлен эффект благоприятного влияния на депозит углеродных наноструктур присутствия наноалмазов на их рост и возможность получения многослойных нанотрубок при использовании в качестве носителя никельсодержащего катализатора наноалмазов. Актуальность работы состоит в получении углеродных нанотрубок, при котором наноалмазы являются поверхностью для центров зародышеобразования, что впоследствии при введении в керамический композит должно способствовать увеличению его механических свойств.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки; детонационные наноалмазы; углеродные наноматериалы; золь-гель методы.

INFLUENCE OF DETONATION NANODIAMNESS ON THE PROPERTIES OF SYNTHESIZED CARBON NANOTUBES

Zharikov Evgeny Vasilyevich, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Laser Crystals Growth Laboratory of the Institute of General Physics. A.M. Prokhorov RAS

Faykov Pavel Petrovich Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Technology of Crystals of the MUCTR D.I. Mendeleev, Moscow, Russia

Shtets Daria Sergeevna student of the Department of Chemistry and Technology of Crystals of the MUCTR D.I. Mendeleev, Moscow, Russia

The effect of a favorable effect on the deposit of carbon nanostructures in the presence of nanodiamonds on their growth and the possibility of obtaining multilayer nanotubes when using nickel-containing catalyst nanodiamonds as a carrier has been established. The relevance of the work consists in obtaining carbon nanotubes, in which nanodiamonds are the surface for nucleation centers, which later, when introduced into a ceramic composite, should contribute to an increase in its mechanical properties.

Keywords: multilayer carbon nanotubes; detonation nanodiamonds; carbon nanomaterials; sol-gel methods.

Углеродные нанотрубки (УНТ) на данный момент являются одним из немногих наноматериалов, применяемых в широком спектре прикладных областей. Это объясняется уникальным набором интересных механических, электрических, магнитных и оптических свойств, проявляемых нанотрубками, таких как сверхпроводимость, высокая эмиссионная способность и устойчивость к механическим нагрузкам [1]. На данный момент активно ведется поиск и апробация новых возможных технологий получения нанотрубок, как можно более экономически выгодных и с получением более однородного депозита на выходе. Ранее «классическим» способом получения УНТ являлся синтез, проводимый с помощью вольтовой дуги, но на данный момент наибольшую продуктивность показывает синтез методом химического газофазного осаждения. Последний метод является предпочтительным для данной работы, поскольку позволяет проводить синтезы с

большим выходом продукта и не является столь требовательным в аппаратном исполнении, нежели другие методы, позволяет, используя различные прекурсоры, получать УНТ, а также варьировать температуру и состав в процессе одного синтеза [2]. Более десяти лет УНТ применяются как наполнители для функциональных материалов на полимерной или металлической основах. А также в последнее время появляется все больше разработок по армированию нанотрубками технической керамики, что приводит к повышению упругости, прочностных и трещиностойкостных показателей материала. Известно, что введение небольших количеств УНТ улучшает такие свойства, как механическая прочность, вязкость разрушения, термическая стабильность, диэлектрическая проницаемость и электропроводность [3]. Исходя из всех найденных исследований, можно предположить, что в совместном использовании детонационных наноалмазов (ДНА) и УНТ можно

выявить улучшение свойств композитов, армированных ими.

В данной работе был получен катализатор на основе нитратов никеля и иттрия в растворе поливинилового спирта (ПВС). Смесь нитратов и ПВС в 150 мл дистиллированной воды была нагрета до температуры кипения при непрерывном перемешивании и выдержана до состояния полной гомогенизации состава без видимых включений. Так как компоненты – водорастворимые соли и ПВС, предполагается, что гомогенизация в растворе происходит на молекулярном уровне, а аэрогель образуется уже в реакторе во время синтеза. В качестве подложки было принято взять пористые керамические трубки с внешним диаметром 10 мм, разрезанные вдоль и поперек так, чтобы получились «лодочки» длиной по 30 мм каждая. Было получено три образца: катализатор в виде раствора в ПВС; катализатор в виде раствора в ПВС с суспензией нанодiamondов (0,5 масс. %); нанодiamondы в суспензии той же концентрации. Четвертым образцом послужил порошок, состоящий из металлического никеля и ДНА. Он был в виде навески 0,05 г загружен в реактор.

Подложки по очереди (четвертый образец в виде навески) загружаются в лодочку реактора в его горячую зону. Далее реактор продувается инертном, одновременно с этим запускается нагрев. При достижении температуры в 950°C (температура синтеза) подается метан и отключается подача N₂. Такая температура удерживается в течение часа. По окончании синтеза, реактор охлаждается в токе N₂, (при этом отключают подачу CH₄). Так, реактор охлаждают до температуры внутри него, составляющей ≤ 3000° C. После отключают подачу N₂ и оставляют остывать реактор до комнатной температуры. Далее разгружают реактор и взвешивают полученный продукт.

На рисунке 1 микроснимки образцов чистого катализатора на основе нитратов никеля и иттрия. Хорошо видны металлические частицы, покрытые аморфным углеродом, а также некоторая продольная структура. Предположительно, для образования самих УНТ могло не хватить времени или температуры.

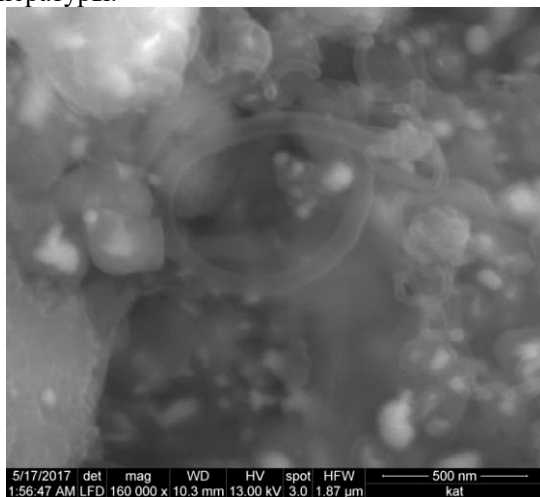


Рис. 1. Электронные снимки образцов с катализатором

Микроснимки образцов, полученных из суспензии ДНА на подложке, изображены на рисунке 2. Также, видна некоторая вытянутая структура, возможно нановолокно, причем наблюдается как будто верховой рост от металлической частицы. Точно сказать, откуда она там взялась, нельзя.

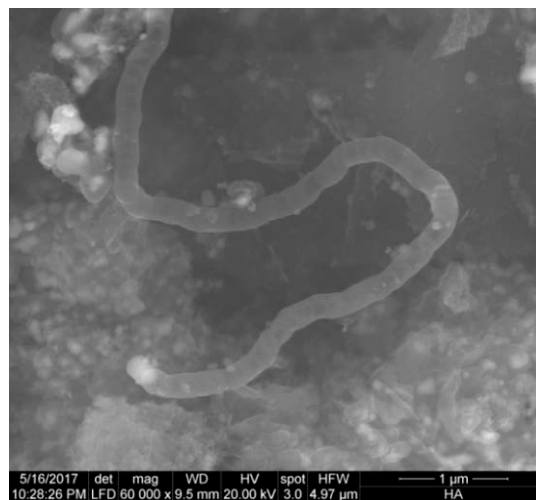


Рис.2. Снимки образцов с ДНА

Рисунок 3 – микроснимки образцов, в которых на подложку был нанесен прекурсор из суспензии ДНА + катализатор. Видны клубки волокончатого вида структур с небольшим разбросом по диаметру и длине.

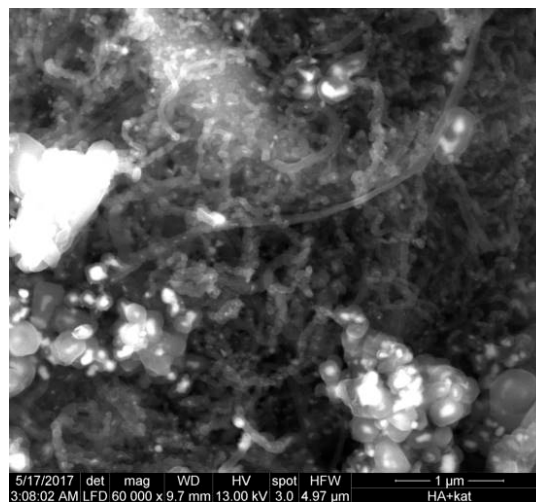


Рис. 3. Снимки образцов ДНА + катализатор

На рисунках 4 и 5 микроснимки образцов порошка металлического Ni и ДНА. Наблюдаются клубки УНТ в довольно большом количестве. Причем, трубки довольно прямые и с минимальными отложениями аморфного углерода на стенках. Средний диаметр трубок составляет 30-33 нм.

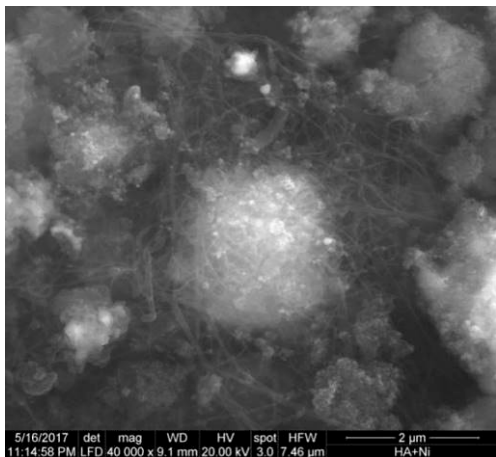


Рис. 4. Снимки образца ДНА + Ni общего плана

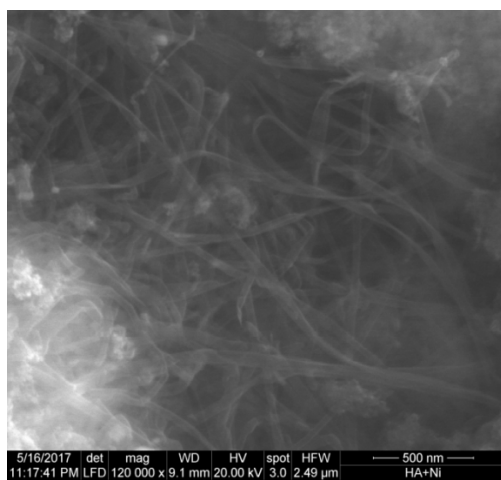


Рис. 5. Снимки образца ДНА + Ni в приближении

В ходе проделанной работы получены депозиты на основе четырех различных комбинаций катализатора и наноалмазов. Все депозиты содержат некоторые углеродные наноструктуры. В процентном соотношении прирост по массе

депозита наблюдается у образцов с частицами никеля на поверхности наноалмазов (85%) и у образцов со смесью катализатора и наноалмазов (14%). В других образцах прирост незначительный (<12%). В депозитах, полученных на основе порошка наноалмазов с металлическими наночастицами никеля, присутствует большое количество многослойных углеродных нанотрубок с малыми отложениями аморфного углерода на стенках и остатками катализатора. Исходя из полученных данных, присутствие наноалмазов оказывает благоприятное влияние на рост многослойных нанотрубок. Присутствие наноалмазов позволяет распределить активные частицы металлического никеля по большей поверхности, что способствует большему росту наноструктур.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении серии экспериментов Скудину Валерию Всеволодовичу, профессору кафедры химической технологии углеродных материалов.

Список литературы

1. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. Учебн. Пособие. – М.: Университетская книга, Логос, 2006. 375 с
2. Кузнецов В. Л., Усольцева А.Н, Мазов И.Н. Общие закономерности формирования углеродных наноструктур и нитевидных кристаллов карбида кремния на поверхности металлических катализаторов // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева 2004, т.48, №5.
3. Кац, Е. А. Углеродные нанотрубки – фантастика наяву. [Текст]: ч. 1 //Энергия; экономика, техника, экология. – 2008. № 3. с. 5–39.

УДК 666.266.6.01

Журавлёв А.В., Липатьев А.С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.

ЛОКАЛЬНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ САМАРИЙСОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛА НЕПРЕРЫВНЫМ ЛАЗЕРОМ

Журавлёв Андрей Владимирович, студент 4 курса кафедры химической технологии стекла и ситаллов, e-mail: andzhur.98@gmail.com**Липатьев Алексей Сергеевич**, к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов**Лотарев Сергей Викторович**, к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов**Сигаев Владимир Николаевич**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В объеме стекла состава $12,5\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$ непрерывным лазерным пучком записан кристаллический трек с сечением, близким по форме к круглому (соотношение полуосей эллипса равно 1,2). Морфология и структура трека исследованы с помощью поляризационной оптической микроскопии и конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния. Полученные данные подтвердили, что записанный трек представляет собой нелинейно-оптический кристалл $(\text{Sm},\text{La})\text{BGeO}_5$ со структурой стилвеллита, полярная ось которого направлена вдоль движения лазерного пучка.

Ключевые слова: самариеволантаноборогерманатное стекло, непрерывный лазер, объемная кристаллизация, сегнетоэлектрик, волновод, нелинейная оптика.

LOCAL CRYSTALLIZATION OF SAMARIUM – CONTAINING GLASS USING CONTINUOUS WAVE LASER

Zhuravlov A.V., Lipatiev A.S., Lotarev S.V., Sigaev V.N.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Crystalline track with cross – section close to circular (ellipse axes ratio is about 1,2) has been written by continuous wave laser beam in the bulk of $12,5\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$ glass. The morphology and structure of the track have been studied using polarization optical microscopy and confocal Raman spectroscopy. The data obtained has confirmed that the line is composed of stillwellite-like nonlinear $(\text{Sm},\text{La})\text{BGeO}_5$ crystal with the polar axis oriented along the scanning direction.

Keywords: SLBG glass, continuous wave laser, bulk crystallization, ferroelectric material, waveguide, nonlinear optics.

Последние несколько лет исследований взаимодействия лазерного излучения с веществом характеризуются активным поиском составов стекол, в объеме и на поверхности которых возможно выделение одиночных нецентросимметричных, полярных и сегнетоэлектрических фаз в микро- и наномасштабе. Это связано с постоянно растущими потребностями в новых функциональных материалах, которые могут использоваться в оптоэлектронике, сенсорике, интегральной оптике, фотонике и квантовых технологиях. Известные преимущества оксидных стекол, такие как прозрачность, устойчивость физико – химических и эксплуатационных характеристик, возможность менять их свойства в широком диапазоне и придавать изделиям практически любую форму (в том числе форму волокон и плоских структур) вкупе с низкой стоимостью побуждают к использованию этих стекол в качестве матриц для создания новых функциональных материалов. Одной из таких матриц является уже достаточно изученная стеклообразующая система $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$. Уникальность этой системы заключается в том, что в лантаноборогерманатных стеклах вблизи

стехиометрического соотношения $25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$ возможна как поверхностная, так и объемная кристаллизация, а единственная выделяющаяся кристаллическая фаза LaBGeO_5 имеет состав, сходный с составом аморфной матрицы, и обладает сегнетоэлектрическими и нелинейно-оптическими свойствами, а также допускает частичное или полное замещение ионов лантана на ионы редкоземельных элементов с близким радиусом (Sm, Nd, Pr), при этом сохраняя структуру стилвеллита [1]. Это позволяет создавать активные люминесцентные стеклокристаллические материалы на основе данного стекла.

На сегодняшний день уже известны работы по объемной кристаллизации стекол с помощью непрерывных лазеров [2,3]. Однако все еще актуальной является проблема формирования в стекле лазерным пучком кристаллических волноводов с поперечным сечением, имеющим практически круглую форму, что значительно снижает оптические потери излучения при заведении.

В данной работе была осуществлена объемная кристаллизация лантаноборогерманатного стекла

под действием пучка непрерывного лазера. Эксперимент проводился на стекле состава $12,5\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$ (мол. %). Для синтеза использовались реагенты Sm_2O_3 , La_2O_3 , H_3BO_3 и GeO_2 категории ос.ч. Варку стекла в платиновом тигле проводили при температуре 1300°C в течение 30 минут. Расплав отливали на стальную плиту и сверху прессовали другой плитой. Затем стекло отжигали в муфельной печи. После отжига образцы стекла шлифовали и полировали с обеих сторон таким образом, чтобы поверхности были плоскопараллельны и не содержали дефектов, что является необходимым условием для проникновения лазерного излучения в стекло без рассеяния. В качестве источника лазерного излучения использовался волоконный иттербиевый лазер с выходной мощностью до 14 Вт, генерирующий непрерывное излучение на длине волны 1073 нм. Эта длина волны попадает в интенсивную полосу поглощения катионов Sm^{3+} , что и обусловило введение оксида самария в состав стекла. Измерение спектров поглощения показало, что коэффициент поглощения исследуемого стекла на 1073 нм составляет 29 см^{-1} . Лазерный пучок

фокусировался в объем образца на несколько мкм ниже поверхности стекла при помощи объектива 50X Olympus LCPLN-IR с числовой апертурой 0,65. Вначале неподвижным сфокусированным лазерным пучком мощностью 0,5 Вт в стекле формировался затравочный микрокристалл, на что требовалось около 5 минут. Далее лазерный пучок перемещали с постоянной скоростью из точки роста затравки, в результате чего был выращен непрерывный кристаллический трек. Запись трека осуществлялась с использованием прецизионного трехкоординатного стола Standa 8MT184-13 со скоростью сканирования 2,5-3 мкм/с.

На рисунке 1 изображены оптические фотографии поперечного и продольного сечений трека, а также карта распределения интегральной интенсивности КРС в диапазоне $859\text{-}882 \text{ см}^{-1}$, включающем интенсивный пик, характерный для кристаллического борогерманата лантана-самария, и неполяризованные спектры КР, снятые со сформированного лазерным пучком трека и с немодифицированной области стекла.

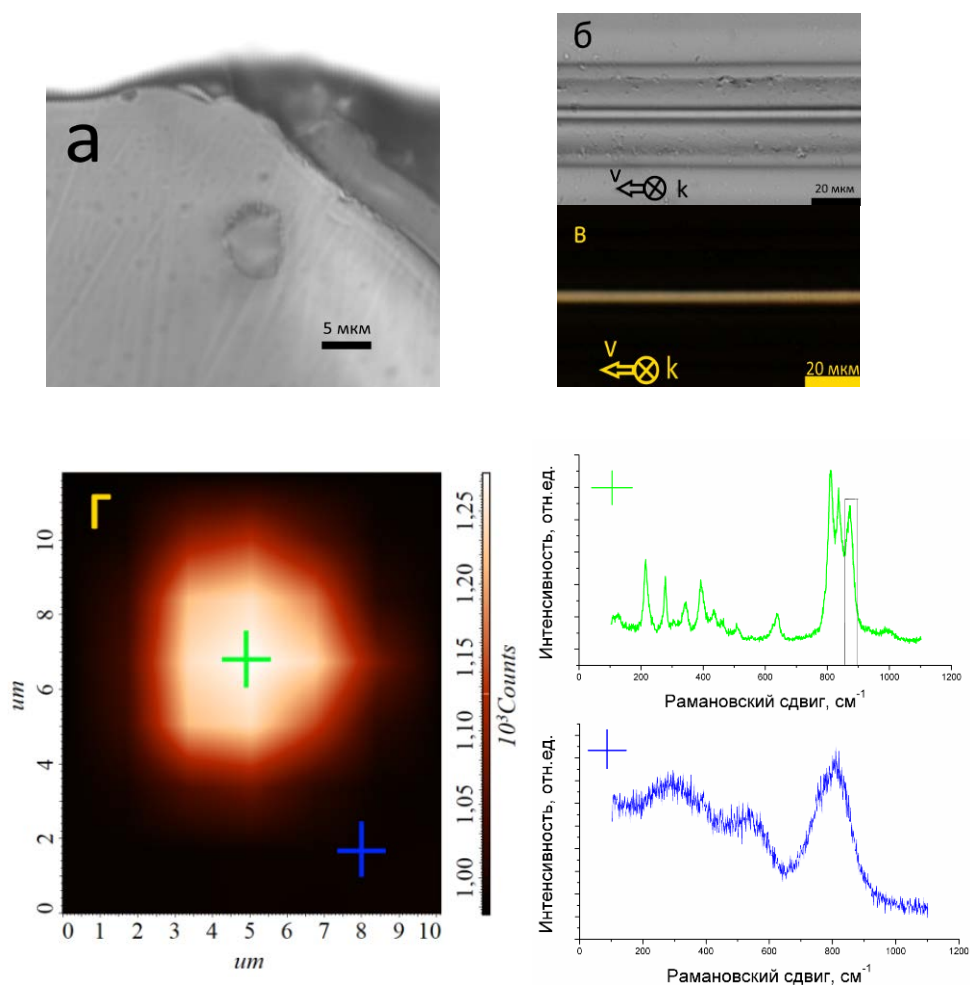


Рисунок 1 – Оптическая фотография поперечного сечения трека (а), продольного сечения (б), продольного сечения в режиме скрещенных поляризаторов (в), карта распределения интенсивности пика КРС в диапазоне $859\text{-}882 \text{ см}^{-1}$ и неполяризованные спектры КР, снятые с кристаллического трека и с немодифицированной области стекла (г)

Из рисунка 1(а) видно, что поперечное сечение трека имеет эллиптическую форму, близкую к круглой, и лишь немного вытянуто в направлении распространения пучка (соотношение осей эллипса составляет 1:1,2). Средний диаметр трека равен 9 мкм. Во всех описанных ранее в литературе экспериментах поперечное сечение кристаллов, сформированных непрерывными и фемтосекундными лазерами как на поверхности, так и в объеме различных стекол, было существенно сильнее вытянуто вдоль направления распространения пучка, имея продолговатое сечение эллиптической (с соотношением большой и малой оси эллипса более 2) или более сложной формы [2-4]. Круглое сечение трека наиболее благоприятно для применения его в качестве волновода, поскольку обеспечивает улучшенный модовый состав распространяющегося излучения и способствует уменьшению оптических потерь при заведении. Оптическая фотография, сделанная в режиме скрещенных поляризаторов (рисунок 1(в)), подтверждает наличие двулучепреломления, характерного для кристалла (Sm,La)BGeO₅. Карта распределения интенсивности

пика КРС в диапазоне 859-882 см⁻¹ и неполяризованные спектры КР, снятые с кристалла и немодифицированной области, подтверждают выделение кристалла борогерманата лантана-самария в объеме стекла.

Поляризованные спектры КР, снятые с продольного (а) и поперечного (б) сечений кристаллического трека, изображены на рисунке 2. Спектры для центральной области торца трека идентичны в различных комбинациях возбуждающего и детектируемого излучения. В то же время сравнение поляризованных спектров для продольного сечения позволяет обнаружить появление пика в диапазоне 380-410 см⁻¹, наличие которого заметно только в случае когда плоскость поляризации возбуждающего и детектируемого излучения ориентированы вдоль полярной оси монокристалла (Sm,La)BGeO₅. Таким образом, анализ поляризованных спектров КР позволяет сделать вывод, что полярная ось кристалла направлена вдоль его роста, то есть вдоль перемещения лазерного пучка.

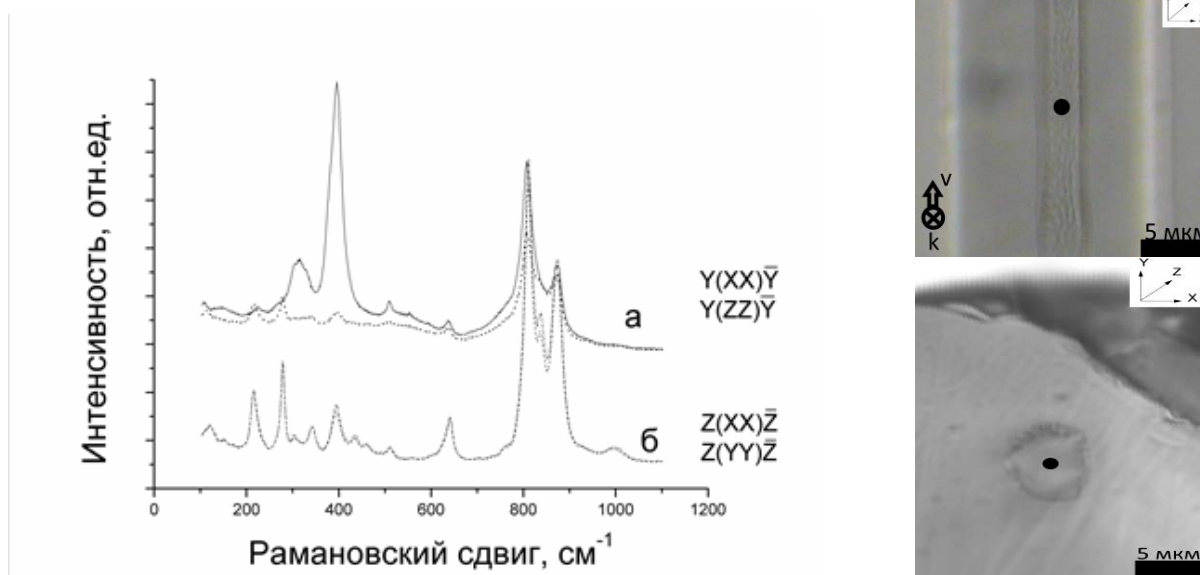


Рисунок 2 – Поляризованные спектры КР, снятые с продольного сечения кристаллического трека (а) и с его торца (б)

В данной работе были найдены условия облучения стекла состава 12,5Sm₂O₃·12,5La₂O₃·25B₂O₃·50GeO₂ непрерывным лазерным пучком, при которых в объеме стекла формируется кристаллический трек, отвечающий составу сегнетоэлектрика (Sm,La)BGeO₅ со структурой стилвеллита. Круглое поперечное сечение трека наиболее благоприятно для применения подобных треков в качестве волноводов, поскольку обеспечивает улучшенный модовый состав распространяющегося по волноводу света и способствует уменьшению потерь при заведении. Таким образом, полученный результат представляет большой интерес для создания канальных кристаллических волноводов с пониженными оптическими потерями и оптических схем на их основе.

Работа выполнена при поддержке РФФ 17-73-20324.

Список литературы

- Gupta P., Jain H., Williams D. B., Honma T., Benino Y. and Komatsu T. Creation of Ferroelectric, Single-Crystal Architecture in Sm_{0,5}La_{0,5}BGeO₅ Glass // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91(1). P. 110–114.
- Suzuki F., Honma T., Komatsu T. Direct Laser Patterning of b-BaB₂O₄ Crystals with High Orientation in the Inside of Glass Fiber // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. P. 1339–1341.
- Nishii A., Shinozaki K., Honma T., Komatsu T. Morphology and orientation of β-BaB₂O₄ crystals patterned by laser in the inside of samarium barium borate glass // J. Solid State Chemistry. 2015. V. 221. P. 145–151.
- Bhuyan M.K., Courvoisier F., Lacourt P.A., Jacquot M., Salut R., Furtaro L., Dudley J.M. High aspect ratio nanochannel machining using single shot femtosecond Bessel beams // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 081102.

УДК 666.3:9-129

Зенкин М.И., Атапин А.А., Макаров Н.А.

КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КОРУНДА, АРМИРОВАННАЯ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Зенкин Михаил Игоревич, студент 1-го курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева, zenkinmisha@yandex.ru;

Атапин Андрей Александрович, студент 2-го курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева,

Макаров Николай Александрович, д.т.н. профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

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

В данном исследовании проводилась работа по получению композиционного материала: корунд-УНТ с эвтектической добавкой. Выявлены характеристики материалов с различным содержанием углеродных нанотрубок и добавкой состава CZS от времени изотермической выдержки. Установлен состав с лучшими прочностными и интегрально-структурными характеристиками.

Ключевые слова: корунд, углеродные нанотрубки, эвтектические добавки, прочность, механические свойства, композиционный материал.

COMPOSITE CERAMICS BASED ON CORUNDUM AND REINFORCED WITH CARBON NANOTUBES

Zenkin M.I., Atapin A.A., Makarov N.A.

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

In this study, work was carried out to obtain a composite material: corundum-CNT, with eutectic additive. The characteristics of materials with different content of carbon nanotubes and additives of CZS composition from the time of isothermic exposure are revealed. The composition with the best strength properties and integral structural characteristics is established.

Key words: corundum, carbon nanotubes, eutectic additives, strength, mechanical properties, composite material.

Среди керамических материалов корунд является одним из наиболее перспективных материалов для создания композиционных материалов. Корунд имеет широкий спектр характеристик, таких как: твердость (9 место по шкале Мооса) высокая прочность, в зависимости от способа формования и использования добавки может быть в пределах 300 – 750 МПа [1], трещиностойкость. Исходя из этого, создаются все новые и новые виды керамики на основе корунда, в том числе и композитные материалы. Однако, температура спекания такого рода материала достаточно высока. Для понижения данной характеристики, зачастую, применяют эвтектические добавки.

Углеродные нанотрубки (УНТ) по своей структуре - свернутый в трубку лист графена, является достаточно новым материалом. Применение данного материала распространяется от электроники и оптики до бронетехники и медицины. Материал, у которого превосходная тепло-электропроводность, а также отличные показатели прочностных характеристик, где результаты достигают отметку в 3,5 ГПа. Это дает все предпосылки для использования данного материала

в качестве одного из составляющих элементов композиционных материалов.

Композиционный материал на основе корунда, армированный углеродными нанотрубками обладает повышенной прочностью, трещиностойкостью. Данные качества будут актуальны в создании бронематериалов для защиты как техники так и личного состава, а также и в качестве конструкционного материала, работающих при высоких температурах и истирании, в качестве подшипников скольжения. Превалирующая часть зарубежных

работ, касательно данного материала, описывали по лучению с помощью более дорогостоящих методов: горячего прессования и искрового плазменного спекания [5-9]. В данном исследовании, на основании большей доступности, выбрано спекание в среде вакуума как способ получения композиционных материалов. Использовалась добавка эвтектического состава CaO - ZnO - SiO₂ для понижения температуры спекания и минимизации энергетических затрат на получение.

В данной работе ставилось целью изучения влияния содержания углеродных нанотрубок, вида эвтектической добавки и времени выдержки на свойства полученного композиционного материала.

Для реализации этой цели было решено приготовить 24 различных составов композиционного материала с CaO - ZnO - SiO₂ эвтектической добавкой в различных системах и восемь различными концентрациями УНТ. Время изотермической выдержки также варьировалось между двумя значениями. Образцы различных масс формовались полусухим прессованием, после чего их спекали в вакууме, а затем проводили анализ свойств.

Свойства материалов, полученных с добавкой в системе CaO - ZnO - SiO₂ (CZS) представлены в

таблице 1. Согласно приведенным данным увеличение времени выдержки во всех случаях оказывает положительное влияние на степень спекания материала, поскольку происходит пусть и незначительное, но увеличение усадки, уменьшение открытой пористости и увеличение средней плотности. Однако стоит отметить отсутствие влияния времени изотермической выдержки на прочность, поскольку при одинаковых значениях содержания УНТ величины прочности примерно равны.

Таблица 1. Свойства материалов, модифицированных добавкой в системе CaO - ZnO - SiO₂

Содержание УНТ, мас. %	Линейная усадка, %	Открытая пористость, %	Средняя плотность, г/см ³	Прочность, МПа
Время выдержки – 3 часа				
0	20,0 ± 0,3	0,1 ± 0,2	3,76 ± 0,01	281 ± 16
0,1	22,8 ± 0,4	0,4 ± 0,2	3,73 ± 0,06	289 ± 20
0,2	22,9 ± 0,1	1,0 ± 0,4	3,70 ± 0,08	301 ± 10
0,3	23,5 ± 0,2	0,9 ± 0,8	3,69 ± 0,02	294 ± 20
0,4	23,5 ± 0,2	0,9 ± 0,5	3,71 ± 0,05	350 ± 14
0,5	22,7 ± 0,1	0,7 ± 0,2	3,66 ± 0,09	350 ± 18
0,7	21,1 ± 0,2	0,9 ± 0,4	3,65 ± 0,08	340 ± 23
1,0	22,0 ± 0,2	1,0 ± 0,4	3,61 ± 0,03	333 ± 10
Время выдержки – 4 часа				
0	20,9 ± 0,5	0,3 ± 0,1	3,76 ± 0,01	366 ± 17
0,1	22,5 ± 0,2	0,8 ± 0,4	3,75 ± 0,02	322 ± 13
0,2	23,0 ± 0,1	0,6 ± 0,2	3,75 ± 0,01	315 ± 28
0,3	23,5 ± 0,2	0,8 ± 0,3	3,72 ± 0,01	301 ± 17
0,4	22,5 ± 0,1	0,6 ± 0,2	3,72 ± 0,04	337 ± 34
0,5	20,6 ± 0,2	0,5 ± 0,2	3,68 ± 0,01	348 ± 35
0,7	21,7 ± 0,5	0,6 ± 0,4	3,66 ± 0,02	315 ± 13
1,0	22,0 ± 0,2	0,7 ± 0,5	3,61 ± 0,04	303 ± 24
Время выдержки – 5 часов				
0	21,0 ± 0,3	0,5 ± 0,2	3,81 ± 0,07	333 ± 11
0,1	22,7 ± 0,2	1,0 ± 0,4	3,75 ± 0,22	301 ± 23
0,2	23,0 ± 0,1	0,8 ± 0,5	3,76 ± 0,03	305 ± 17
0,3	23,9 ± 0,1	0,6 ± 0,4	3,74 ± 0,14	292 ± 18
0,4	22,5 ± 0,1	0,6 ± 0,3	3,75 ± 0,04	330 ± 31
0,5	20,5 ± 0,2	0,8 ± 0,4	3,72 ± 0,02	329 ± 10
0,7	21,8 ± 0,5	1,1 ± 0,3	3,70 ± 0,01	300 ± 18
1,0	22,3 ± 0,2	1,4 ± 0,5	3,64 ± 0,15	284 ± 26

Свойства материалов приведены в таблице 1. Прослеживается характерная закономерность – с увеличением времени выдержки незначительно увеличивается линейная усадка образцов, также происходит уменьшение открытой пористости. Можно судить, что с увеличением выдержки улучшается процесс спекания.

Во всех сериях образцов, содержащих углеродные нанотрубки, прослеживается ухудшение керамических свойств композитов начиная от концентрации УНТ 0,4-0,5 мас. %. Это проявляется в увеличении открытой пористости. Также происходит монотонное уменьшение средней плотности с увеличением содержания углеродных трубок.

Из вышеприведенных данных следует, что при введении углеродных нанотрубок содержанием

0,5 мас. % в керамическую матрицу наблюдается интенсификация процесса спекания, поскольку достигается большая усадка и незначительно меньшая открытая пористость. Однако после содержания 0,5 мас. % УНТ происходит увеличение пористости, поскольку УНТ препятствуют уплотнению материала вследствие создания сплошного углеродного каркаса на поверхности частицы. В данном случае, вероятно, необходимо увеличивать температуру обжига для более полноценного прохождения процесса спекания.

Прослеживается характерная зависимость увеличения прочностных характеристик с ростом содержания УНТ. При введении начального содержания углеродных трубок происходит незначительное увеличение открытой пористости, которая в последствии влияет на прочность. При увеличении концентрации, углеродный каркас более полно обволакивает зерна корунда, происходит рост прочности в диапазоне от 0,1 до 0,4-0,5.

Как следует из таблицы 1, увеличение времени выдержки не оказывает особенного положительного влияния на величину прочности. Образцы с 5 часовой выдержкой ненамного, но оказались плотнее, чем партии 3 и 4 часов.

Максимальное значение прочности составило 400 МПа при введении 0,4 мас. % УНТ, время выдержки при температуре 1600 °С – 3 ч. Из измерений, проведенных в данной работе видно, что керамические композиты имели хоть и не большую (в пределах 0,5-1,0) пористость. С увеличением концентрации УНТ значение немного увеличилось в последних сериях. Однако в остальных случаях процесс спекания прошел довольно полноценно. Максимальная пористость составила 1,4 у образцов с содержанием в 1 % УНТ, а их плотность оказалась одной из самых низких 3,64 г/см³.

Влияние времени выдержки также однозначно по отношению к плотности образцов, при увеличении времени расплав более равномерно распределяется в объеме частиц, что увеличивает количество времени для диффузии зерен корунда. Это позволило более полно провести спекание, что в данном случае, уже отмечалось, особенно для материалов с большим содержанием УНТ, которые спекаются хуже.

Внедрение в композиты углеродных нанотрубок оказывает положительный эффект на прочностные свойства полученного материала, в следствии того, что углеродный каркас, образуемый УНТ предотвращает рост частиц корунда. Можно также добавить, что трубки увеличивают

дефектность структуры, внедряя их, увеличивается поверхностная энергия, это несет положительный эффект и растеканию добавки по объему. Таким образом активизируется процесс спекания, что говорит о положительном влиянии УНТ при их небольшом количестве на характеристики полученного композита. В больших количествах (от ~ 0,5) УНТ предположительно следует увеличивать температуру спекания, за этим последует уменьшение открытой пористости и как следствие увеличение прочности. Однако в партиях с большим содержанием УНТ прослеживается тенденция увеличения пористости. Решением данной проблемы, как уже говорилось выше, может быть увеличение температуры спекания. Менее эффективным может быть увеличение времени выдержки, в проделанной работе серия с 5 часовой выдержкой, она же максимальная в данном исследовании, оказалась наиболее плотной. Также

может быть полезным увеличении давления во время прессования.

Заключение

Делая выводы из результатов проведенного эксперимента, можно заключить, что добавка на основе CaO - ZnO - SiO₂ оказывает положительное влияние на свойства композита и обеспечивает возможность полноценно проводить обжиг материала при температуре 1600 °С. Материал, который был получен демонстрирует также превосходные прочностные показатели. Армирование композита УНТ позволяет решить сразу несколько задач: интенсификация процесса спекания, гомогенного распределение добавки по объему и получению высокопрочного материала. Есть все предпосылки для получения материала даже более лучшего, чем представленный в данной работе.

Список литературы

1. Ханамирова А. А. Влияние условий получения гидроксидов и оксидов алюминия на спекание и свойства керамики // Химический журнал Армении. 2007. № 4.
2. Кидяров Б. И. Взаимосвязь «состав – температура плавления - твердость» простых и бинарных оксидных кристаллов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2010. Т.7. № 4.
3. Плетнев П. М., Непочатов Ю. К., Маликова Е. В., Богаев А. А. Технология получения корундовой бронекерамики, модифицированной сложными добавками // Известия Томского политехнического университета. 2015. Т. 326. № 3
4. Грибачев В. Технология получения и сферы применения углеродных нанотрубок // Коспоненты и технологии. 2008. № 12.
5. Wei T., Fan Z., Luo G., Wei F. A new structure for multi-walled carbon nanotubes reinforced alumina nanocomposite with high strength and toughness // Materials letters. 2008. V.62. № 4-5. P. 641 – 644
6. Ahmad I., Unwin M., Cao H., Chen H., Zhao H., Kennedy A., Zhu Y.Q. Multi-walled carbon nanotubes reinforced Al₂O₃ nanocomposites: Mechanical properties and interfacial investigations // Composites Science and Technology. 2010. V.70. P. 1199 – 1206
7. Zhang S. C., Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E., Yadlowsky E. J. Pressureless sintering of carbon nanotube–Al₂O₃ composites // Journal of the European Ceramic Society. 2010. V.30. P. 1373 – 1380
8. Bakhsh N., Khalid F. A., Hakeem A. S. Synthesis and characterization of pressureless sintered carbon nanotube reinforced alumina nanocomposites // Materials Science & Engineering A. 2013. V.578. P. 422 – 429
9. P.Hvizdos J., Dusza F., Kovacs F., Inam M., J.Reece Wear resistance of Al₂O₃–CNT ceramic nanocomposites at room and high temperatures // Ceramics International V.39, Issue 5, July 2013, P. 5821-5826

УДК 544.47 546.77 546.78

Зырянов М.С., Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Макаров Н.А.

СИНТЕЗ ПОРОШКООБРАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Mo_2C - WC ДЛЯ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Зырянов Михаил Сергеевич, студент 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, РХТУ им. Д.И. Менделеева; e-mail: chuck5621@mail.ru
Мячина Мария Андреевна, инженер 1-й категории кафедры коллоидной химии, РХТУ им. Д.И. Менделеева
Гаврилова Наталья Николаевна, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии, РХТУ им. Д.И. Менделеева,
Макаров Николай Александрович, д.т.н. профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20

Синтезированы карбиды молибдена и вольфрама термообработкой ксерогелей молибден-вольфрамовых синей в инертной среде без проведения дополнительной стадии активации (карбидирования). Установлено оптимальное мольное соотношение восстановитель: металл, позволяющее получить Mo_2C - WC – катализаторы углекислотной конверсии метана.

Ключевые слова: катализатор, карбид молибдена, карбид вольфрама, золь-гель метод.

SOL-GEL SYNTHESIS OF POWDER CATALYSTS Mo_2C - WC FOR THE REACTION OF CARBON DIOXIDE CONVERSION OF METHANE

Zyryanov M.S., Myachina M.A., Gavrilova N.N., Makarov N.A.

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

The molybdenum and tungsten carbides were synthesized by heat treatment of molybdenum – tungsten blues xerogels in an inert medium without carrying out an additional stage of activation (carburization). The optimal molar ratio of reducing agent:metal was established, which allows to obtain Mo_2C - WC - catalysts for carbon dioxide conversion of methane.

Keywords: catalyst, molybdenum carbide, tungsten carbide, sol-gel method.

В настоящее время одной из динамично развивающихся областей, где широкое применение нашли функциональные нано-структурированные материалы, является гетерогенный катализ [1].

Опыт исследований и разработки гетерогенных катализаторов обусловил их широкую классификацию по различным признакам, так по типу активных центров катализаторы подразделяют на:

1. Массивные - катализаторы целиком состоят из активного компонента, а активные центры представляют собой доступные для реагентов атомы или группы атомов на поверхности катализатора.

2. Нанесенные - катализаторы состоят из носителя и нанесенного на его поверхность тем или иным физическим методом активного компонента. При этом носитель может быть, как инертным в данном процессе, так и оказывать определенное каталитическое действие.

3. Имобилизированные, когда активный компонент химически связан с носителем.

Поверхность нанесенных катализаторов является более активной, чем у массивных, что обуславливает их широкое применение.

Увеличение рабочей площади поверхности катализатора достигается путем уменьшения размера каталитически активных частиц, что также позволяет повысить активность катализатора за счёт увеличения поверхностной энергии и развитой пористой структуры.

Одним из современных методов их получения является золь-гель метод, к преимуществам которого можно отнести [2]: возможность регулирования свойств получаемого продукта (удельная поверхность, размер и форма частиц, размер пор) и высокую чистоту получаемого материала.

Синтез нанодисперсных каталитических систем нашел применение в приготовлении нанесенных катализаторов, которые являются более активными, чем массивные катализаторы. Это объясняется большей активной поверхностью катализаторов в нанесенной форме, меньшей спекаемостью и большей эффективностью их в каталитических процессах.

Динамично развивающимся направлением является разработка нанесенных катализаторов на основе оксидов и карбидов переходных металлов. Основным преимуществом карбидных

катализаторов в ряде реакций является устойчивостью к коксообразованию.

Наиболее широкое исследование получили соединения с молибденом, которые используют в реакциях высокотемпературных превращениях углеводородов. Эти исследования [3-4] получили продолжение в дальнейшей работе, благодаря допированию соединениями вольфрама.

Целью данной работы является синтез порошкообразных катализаторов $\text{Mo}_2\text{C-WC}$ для углекислотной конверсии метана золь-гель методом.

Основными стадиями процесса являются: синтез молибден-вольфрамовых синей, получение ксерогелей и их термообработка.

Синтез молибден-вольфрамовых синей осуществляли путем смешения растворов гептамолибдата аммония (ГМА) – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в качестве источника молибдена ($C_{\text{ГМА}}=0,0325 \text{ M}$) и паравольфрама аммония (ПВА) – $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в качестве источника вольфрама ($C_{\text{ПВА}}=0,0442 \text{ M}$) с аскорбиновой кислотой – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ в качестве восстановителя. Величину pH регулировали введением соляной кислоты (HCl). Для всех исходных систем $\text{pH} = 1,8$, что обеспечивает их агрегативную устойчивость [5].

Для определения оптимального мольного соотношения восстановитель/металл были синтезированы образцы молибдено-вольфрамовых синей, в которых варьируемыми параметрами являлись соотношение восстановителя к сумме

металлов – $R/\Sigma\text{Me}$ от 1:1 до 7:1 и мольное соотношение Mo: W от 50:50 до 95:5, $\Sigma\text{Me} = 0,07 \text{ M}$.

Ксерогели ($\text{Mo}_x\text{O}_y\text{-W}_x\text{O}_y$) получали сушкой при 25°C .

Получение порошкообразных катализаторов $\text{Mo}_2\text{C-WC}$ осуществлялось термообработкой ксерогелей в инертной среде (N_2) при 900°C в трубчатой печи с выдержкой в течение 1 часа при данной температуре. Скорость подъема температуры составляла 5 град/мин.

Определение основных характеристик образцов порошкообразных катализаторов. Рентгенофазовый анализ полученных образцов осуществляли для определения фазового состава. Исследование образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/Max 2500 Япония с $\text{CuK}\alpha$ излучением. Идентификацию фаз осуществляли в соответствии с данными картотеки ICDD.

Одной из важнейших характеристик катализаторов является их фазовый состав. Синтезированные по описанной выше методике образцы были охарактеризованы с точки зрения фазового состава.

На представленных дифрактограммах (рисунок 1, а, б) видны четкие пики рефлексов в области $39,3$ град., которые соответствуют Mo_2C [35-0787] и W_2C [35-0776] с гексагональной кристаллической решеткой. С увеличением содержания восстановителя на рентгенограмме появляются размытые пики в области $25,7, 105, 110$ град., принадлежащие свободному аморфному углероду.

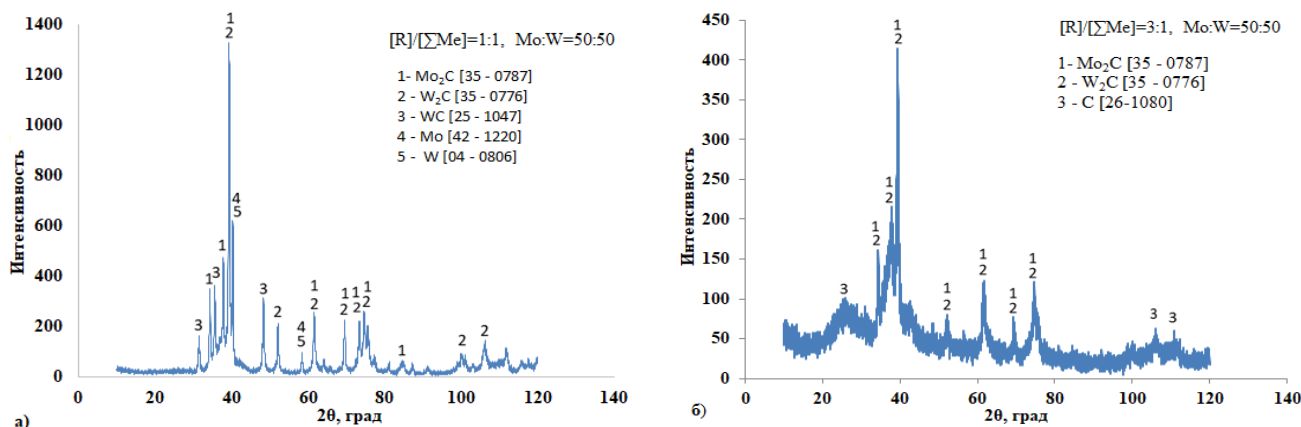


Рис. 1. Дифрактограммы образцов катализаторов, полученных из молибденовых синей с различным соотношением $R/\Sigma\text{Me}$: а) 1:1; б) 3:1

Рентгенограммы серии образцов с различным мольным соотношением Mo: W при $R/\Sigma\text{Me} = 1:1$ имеют пики, характерные для Mo и W , что говорит о недостаточном количестве восстановителя при синтезе молибденовых синей.

При соотношении $R/\Sigma\text{Me} = 3:1$ на дифрактограммах появляется аморфный углерод, а при низком мольном содержании W - видны четкие

пики рефлексов характерные для метастабильного карбида молибдена с кубической гранцентрированной кристаллической решеткой. С увеличением мольного соотношения $\text{Mo: W} = 1:1$ пики, характерные для метастабильного карбида молибдена не обнаружены.

Результаты анализа дифрактограмм представлены в таблице 1.

Таблица 1. Фазовый состав полученных катализаторов

Mo: W	R/ΣMe		
	1:1	3:1	7:1
95:5	Mo ₂ C, WC, W ₂ C, W, Mo	Mo ₂ C, W ₂ C, η-MoC, C	Mo ₂ C, W ₂ C, η-MoC, C
90:10	Mo ₂ C, WC, W ₂ C, W, Mo	Mo ₂ C, WC, W ₂ C, η-MoC, C	Mo ₂ C, W ₂ C, η-MoC, C
80:20	Mo ₂ C, WC, W ₂ C, W, Mo	Mo ₂ C, W ₂ C, η-MoC, C	Mo ₂ C, W ₂ C, η-MoC, C
50:50	Mo ₂ C, WC, W ₂ C, W, Mo	Mo ₂ C, W ₂ C, C	-

Морфологию синтезированных образцов оценивали по микрофотографиям, полученным с помощью сканирующего микроскопа CamScan S2 (Cambridge Instrument, Великобритания) и JSM – 6380 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для проведения электронной микроскопии на образцы наносился токопроводящий слой палладия методом ионного напыления.

На рисунке 2 представлены микрофотографии частиц катализатора. На микрофотографиях видно, что образцы представляют собой материал,

состоящий из двух фаз. Частицы неправильной формы с четкими гранями, вероятно представляющие собой карбиды молибдена и вольфрама, расположены в матрице другого материала – углерода.

Для порошков при Mo: W= 50:50 R/ΣMe = 1:1 размер частиц карбидов молибдена и вольфрама не превышает 1 мкм. С увеличением содержания восстановителя до R/ΣMe = 3:1 размер частиц Mo₂C, W₂C не превышает 0,2 мкм, форма частиц не меняется.

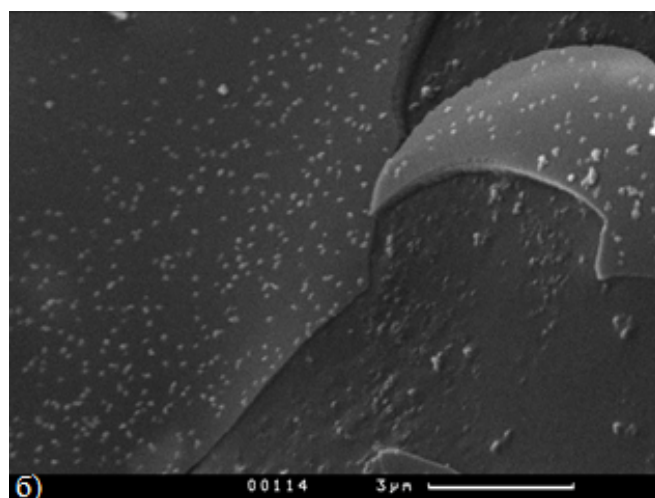
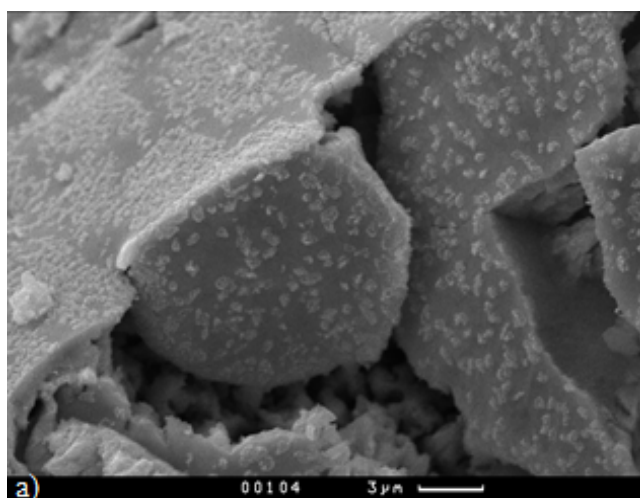


Рис. 2. Микрофотографии полученных порошков при Mo: W= 50:50, R/ΣMe: а) 1:1, б) 3:1.

Таким образом, в ходе исследования были получены порошкообразные катализаторы Mo₂C-WC с различным мольным соотношением Mo: W и R/ΣMe. Установлено, что недостаточное содержание восстановителя – аскорбиновой кислоты приводит к образованию металлических фаз Mo и W. Увеличение соотношения R/ΣMe выше, чем 1:1 приводит к образованию карбидов Mo₂C, W₂C, WC, а также аморфного углерода. Увеличение содержания восстановителя также позволяет получить карбиды Mo и W с меньшим размером частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ соглашение № 14.583.21.0064, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI58317X0064.

Список использованной литературы

1. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ / Г.К. Боресков. - Москва: Наука, 1986. - 304 с.
2. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309с.
3. Гаврилова Н. Н., Назаров В. В., Скудин В. В. Синтез мембранных катализаторов на основе Mo₂C // Кинетика и катализ. 2015, том 56. № 5, с. 679-689.
4. Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н., Крыжановский А.С., Назаров В.В., Скудин В.В. и др. Синтез и некоторые свойства карбида молибдена, полученного на основе молибденовых синей // Химическая промышленность сегодня, 2014, №1, с.4-10.
5. Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Некоторые коллоидно-химические свойства молибденовых синей, синтезированных с использованием глюкозы в качестве восстановителя // Коллоидный журнал, 2015, том 77, №1, с. 3-8.

УДК 666.9

Романенко А.А., Щелокова Л.С., Бузов А.А.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОМОЛА ЦИНК-ФОСФАТНОГО ЦЕМЕНТА И ЕГО СВОЙСТВА

Романенко Анастасия Андреевна, инженер-химик, e-mail: neanas@mail.ru;

АО «Опытно-экспериментальный завод «ВладМиВа», Белгород, Россия.

Щелокова Лариса Станиславовна, к.т.н., доцент кафедры технологии цемента и композиционных материалов;

Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова.

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

АО «Опытно-экспериментальный завод «ВладМиВа», Белгород, Россия.

В статье представлены результаты изучения режимов помола порошка цинк-фосфатного цемента и его свойств. Предложен технологический режим помола, при котором эффективность процесса возросла в два раза. Показано, что гранулометрический состав полученного порошка соответствует нормативным требованиям и обеспечивает сохранение потребительских свойств цинк-фосфатного цемента. Проведенная ретроспективная валидация демонстрирует стабильность и воспроизводимость технологического процесса помола.

Ключевые слова: цинк-фосфатный цемент, стоматологический цемент, фосфатное вяжущее, цемент на водной основе, двухкомпонентный цемент, режим помола, измельчение.

TECHNOLOGY OF GRINDING OF ZINC-PHOSPHATE CEMENT AND ITS PROPERTIES.

Romanenko Anastasia Andreevna, Chemical engineer;

JSC "Experimental Plant «VladMiVa», Belgorod, Russia.

Shchelokova Larisa, Candidate of Engineering Sciences, associate professor of technology of cement and composite materials,

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Buzov Andrey, Candidate of Engineering Sciences, Chief technical officer

JSC "Experimental Plant «VladMiVa», Belgorod, Russia.

The article presents the results of studies of grinding modes of zinc-phosphate cement and its properties. Due to the new grinding process, the efficiency of the process has doubled. It is shown that the granulometric composition of the obtained product meets the requirements and provide the preservation of consumer properties of zinc-phosphate cement. A retrospective validation performed has demonstrated the stability and reproducibility of the grinding process.

Key words: zinc-phosphate cement, dental cement, phosphate binder, water-based cement, two-component cement, grinding mode, grinding.

Цинк-фосфатный цемент является одним из основных видов зубных цементов, выпускаемых в промышленном масштабе. В 1880 году в США был разработан первый удачный состав цинк-фосфатного цемента Ward [1]. С тех пор рецептура цинк-фосфатного цемента существенно не изменилась, но устойчивое сохранение потребительского спроса требует постоянного совершенствования его промышленного производства. [2].

Важной технологической операцией такого производства является помол. От этой операции в значительной степени зависит качество цемента. Однако, тонкое измельчение является энергоемким процессом. Очевидно, что каждое мероприятие, способствующее интенсификации процессов измельчения, может дать весьма значительный экономический эффект [3].

Технология помола цемента ставит своей задачей получение высокопрочного вяжущего материала с минимальными энергозатратами [4]. Обеспечение качественных показателей продукции при одновременном снижении энергетических затрат осуществляется в первую очередь через более полное использование резервов, приведение в действие потенциальных возможностей действующей технологии, а также модернизацию и обновление работающего оборудования [5].

В связи с вышесказанным, актуальной задачей является интенсификация процесса помола цинк-фосфатного цемента. При выборе путей решения данной задачи были рассмотрены основные факторы, от которых зависит эффективность работы помольного агрегата. К факторам, поддающимся регулировке при эксплуатации шаровой мельницы периодического действия относятся степень заполнения объема мельницы мелющими телами и материалом, а также качество и ассортимент мелющих тел [6]. Корректировка данных параметров стала основой для создания нового режима помола порошка цинк-фосфатного цемента в шаровой мельнице объемом 200 литров.

Для увеличения производительности мельницы коэффициент загрузки барабана мелющими телами был увеличен с 0,410 до 0,495. С целью повышения эффективности работы керамических мелющих тел одноразмерная загрузка была заменена разноразмерной. Для обеспечения оптимальных условий работы мельницы материал загружался в достаточном для заполнения всех пустот в мелющей загрузке и образования слоя материала над «зеркалом» загрузки на 2-3 см. [7].

В процессе помола изучалось распределение частиц исследуемого цемента по размерам. Ситовой анализ осуществлялся просеиванием проб материала через сита с размером отверстий 55 и 93 мкм. Выбор

данных контрольных точек обусловлен требованиями ТУ 9391-064-45814830-2001 «Цемент стоматологический цинк-фосфатный двухкомпонентный бактерицидный, трехцветный "Уницем"».

Зависимость фракционного состава цинк-фосфатного цемента от времени помола представлена в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость фракционного состава цинк-фосфатного цемента от времени помола.

Режим помола	Время помола, мин	Остаток на сите 55 мкм, %	Остаток на сите 93 мкм, %
Исходный режим	30	20,489	15,646
	60	12,099	6,730
	90	9,540	4,280
	120	6,887	1,338
	150	5,917	1,226
	180	4,829	0,543
	210	2,986	0,131
	240	2,165	0,046
Новый режим	30	11,327	4,436
	60	6,349	1,734
	90	3,346	0,625
	120	2,570	0,100

Рис. 1 и 2 демонстрируют изменение остатка на ситах с размером отверстий 55 и 93 мкм со временем при исходном и новом режимах помола.

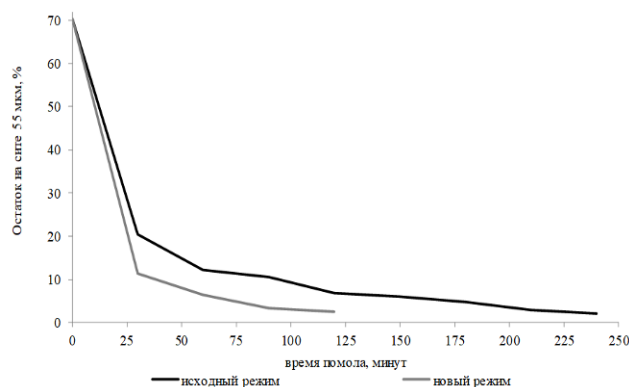


Рис. 1. Диаграмма изменения доли частиц размером более 55 мкм

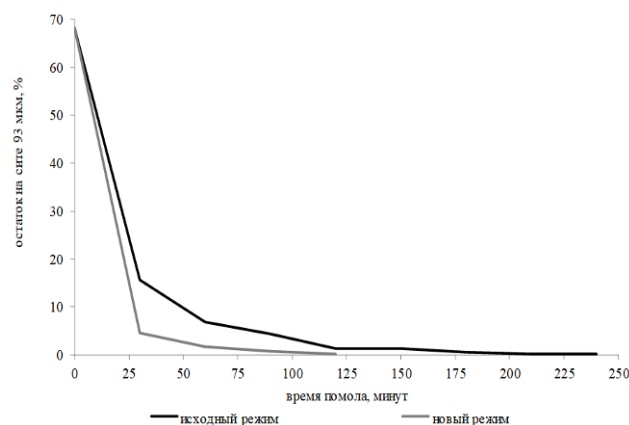


Рис. 2. Диаграмма изменения доли частиц размером более 93 мкм

При применении нового режима помола остаток на ситах снижается гораздо быстрее. Уже через два часа порошок цемента соответствует установленным требованиям по данному показателю. Вполне очевидно, что время технологической операции помола сокращается в два раза.

Степень дисперсности порошка формируются в процессе производства цинк-фосфатного цемента. Этот фактор оказывает значительное влияние на качество материала, а значит и на эффективность стоматологического лечения. Таким образом, процесс помола должен давать воспроизводимый результат и обеспечивать надежность производства готового продукта требуемого качества.

Образцы, полученные по исходному и новому режимам помола, были исследованы на лазерном анализаторе размера частиц Beckman Coulter LS 13 320. Результаты данного анализа представлены на рис. 3. И в табл. 3. Они показали, что исследуемые порошки по распределению частиц, а также их среднему размеру очень близки. Это говорит о том, что гранулометрический состав порошка цинк-фосфатного цемента при смене технологического режима помола существенно не изменился.

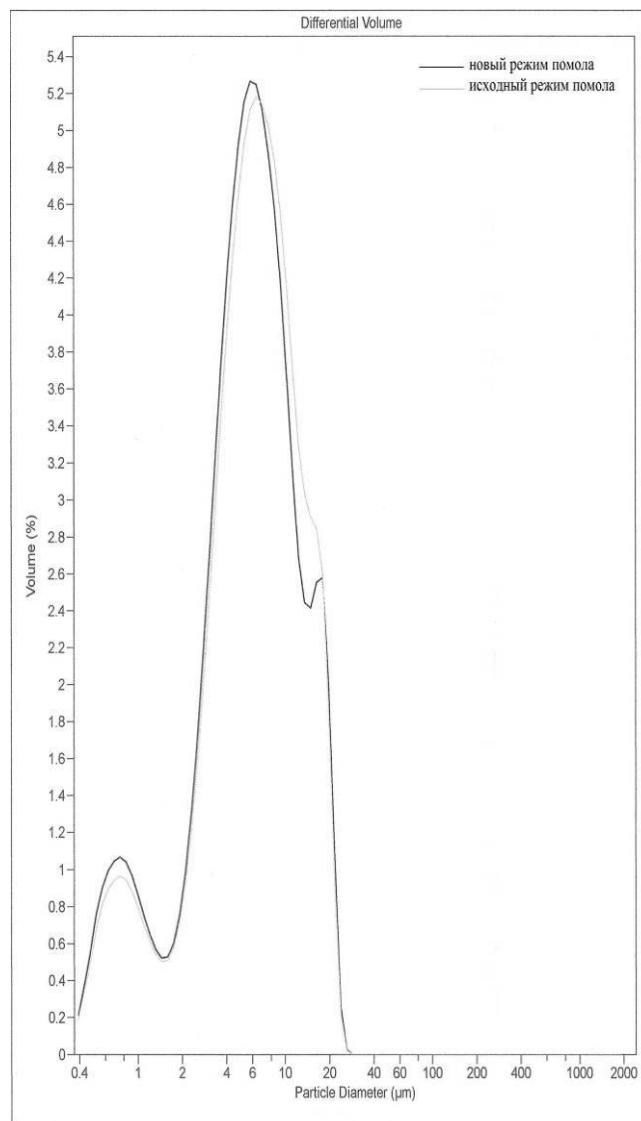


Рис. 3. Распределение частиц порошка цинк-фосфатного цемента по размерам

Таблица 1. Гранулометрический состав порошка цинк-фосфатного цемента.

Показатель анализа частиц	Исходный режим	Новый режим
Размер частиц, мкм с содержанием от общего объема:		
10%	≤ 1,441	≤ 1,230
25%	≤ 3,694	≤ 3,496
50%	≤ 6,202	≤ 5,836
75%	≤ 9,961	≤ 9,379
90%	≤ 14,920	≤ 14,790
объемный средний диаметр частиц, мкм	7,304	7,016
стандартное отклонение, мкм	4,974	4,996
коэффициент отклонения, %	68,1	71,2

Качество стоматологических цемента оценивается по их соответствию функциональным требованиям ГОСТ 31578–2012 «Цементы стоматологические на водной основе. Технические требования. Методы испытаний». Наиболее важные манипуляционные характеристики - рабочее время и время твердения. В затвердевшем виде данный вид цемента оценивается по прочности и толщине пленки.

Было проведено исследование свойств образцов цинк-фосфатного цемента, полученных путем помола при исходном и новом режимах. Результаты, представленные в табл. 2. Показано, что негативного влияния нового режима помола на качество цемента не наблюдается.

Таблица 2. Эксплуатационные свойства цинк-фосфатного цемента.

Режим помола	Соотношение порошок/жидкость	Толщина пленки, мкм	Прочность, МПа	Рабочее время, сек	Время твердения, сек	Соответствие НД
Исходный режим	2/1	-	111	100	300	соответствует
	1,5/1	21	97	185	450	соответствует
Новый режим	2/1	-	125	100	330	соответствует
	1,5/1	20	95	185	450	соответствует

В ходе проведенной ретроспективной валидации был проведен анализ технологических карт 14 серий цинк-фосфатного цемента, произведенных с применением нового режима помола и получено документальное подтверждение того, что полученный готовый продукт соответствует требованиям нормативной документации.

Вывод: замена одноразмерных мелющих тел на разноразмерные, а также подбор коэффициента их загрузки в мельницу позволили сократить время помола порошка цинк-фосфатного цемента в два раза, сохранив гранулометрический состав, обуславливающий его рабочие характеристики. Проведенная валидация подтвердила, что помол, выполняемый в рамках новых параметров, осуществляется эффективно, воспроизводимо и приводит к производству медицинского изделия, соответствующего заранее установленным характеристикам качества при снижении энергозатрат вдвое.

Список литературы

1. *Материаловедение в стоматологии* / Под ред. А.И. Рыбакова. – М.: Медицина, 1984. – С.297–303.

2. Каширин, В.Н. *Зуботехническое материаловедение* / В.Н. Каширин. – М.: Медицина, 1973. – С.3–5.

3. Дешко Ю.И. *Измельчение материалов в цементной промышленности* / Ю.И. Дешко, Г.С. Крыхтин, М.Б. Креймер. – М.: Стройиздат, 1966. – С. 183.

4. Классен В. К. *Технология и оптимизация производства цемента: краткий курс лекций: учеб. пособие* / В. К. Классен. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2012. – С. 272-287.

5. Крыхтин Г.С. *Интенсификация работы мельниц* / Г.С. Крыхтин, Л.Н. Кузнецов. – Новосибирск: ВО «Наука» Сибирская издательская фирма. – 1993. – С. 3.

6. Андреев С.Е. *Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых* / С. Е. Андреев, В. А. Перов, В. В. Зверевич. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1980. – С. 345.

7. Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. *Химическая технология вяжущих: Учебник для вузов* / Под ред. Тимашева В.В. – М.: Высшая школа, 1980. – С. 307-318.

УДК 666.3.01

Йе Йинг Аунг, Макаров Н.А.

КОРУНДОВАЯ КЕРАМИКА С ДОБАВКОЙ ТИТАНАТА МАРГАНЦА

Йе Йинг Аунг* магистр 1 года кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва. *e-mail: yeuintaung29017@gmail.com

Макаров Николай Александрович, д.т.н. профессор, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Исследована спекшийся материал 20 мас. % частично-стабилизированного ZrO_2 в Al_2O_3 с добавкой в системе $MnO-TiO_2$ получен уже при температуре $1450^\circ C$, нулевую пористость достигается. Максимальная механическая прочность в случае введения обеих добавок наблюдается при температуре обжига, равной $1550^\circ C$. Средний предел прочности при трехточечном изгибе для керамики с титанатной добавкой составляет 560 ± 40 МПа.

Ключевые слова: оксид циркония, оксид алюминия, спекание, обжиг.

HIGHLY POROUS CELLULAR MATERIALS BASED ON ALUMINIUM OXIDE

Ye Yint Aung, Makarov N.A.

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

Investigated the sintered material 20 wt. % of partially stabilized ZrO_2 in Al_2O_3 with the addition of $MnO - TiO_2$ in the system was obtained already at a temperature of $1450^\circ C$, zero porosity is achieved. The maximum mechanical strength in the case of the introduction of both additives is observed at a firing temperature of $1550^\circ C$. The average tensile strength in three-point bending for ceramics with a titanate additive is 560 ± 40 MPa.

Key words: zirconium oxide, aluminum oxide, sintering, firing.

Корундовая керамика наиболее широко применяется во многих областях техники благодаря совокупности ценных физико-технических свойств. На основе корунда созданы материалы с мелкокристаллической структурой, пределом прочности при изгибе 300–800 МПа, хорошими электроизоляционными свойствами, высокой теплопроводностью, светопрозрачностью и радиационной стойкостью, химической стойкостью [1].

Оксид алюминия – соединение с ионно-ковалентным типом межатомной связи. Безводная форма Al_2O_3 существует в нескольких полиморфных модификациях. К устойчивым относятся α - Al_2O_3 и β - Al_2O_3 . α - Al_2O_3 представляет собой бесцветные кристаллы, имеющие гексагональную кристаллическую решетку. Твердость корунда по Моосу – 9, теоретическая плотность колеблется от 3,98 до 4,00 г/см³, температура плавления – 2050 °С, температура кипения при атмосферном давлении –

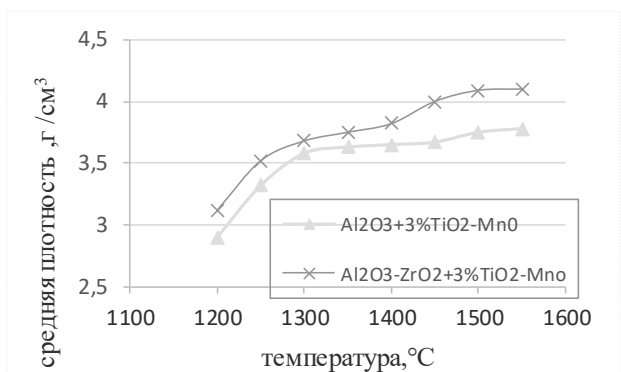
$2707 \pm 6^\circ C$. γ - Al_2O_3 имеет кубическую кристаллическую решетку. При нагревании до температур выше 1100 – 1200 °С γ - Al_2O_3 начинает необратимо переходить в корунд. Процесс завершается при 1400 – 1450 °С. Плотность хорошо закристаллизованного α - Al_2O_3 составляет 3,65 г/см³, поэтому переход в корунд сопровождается объемным сжатием на 14,3 % [1].

Диоксид циркония принадлежит к моноклинной сингонии. Он существует до 800 °С моноклинный (α) диоксид циркония при более высокой температуре превращается в тетрагональную (β) форму. Позднее при температурах выше 2000 °С у ZrO_2 доказано существование кубической (γ) формы. Все кристаллические формы диоксида циркония обратимо превращаются одна в другую по схеме $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$. Превращение тетрагональной модификации в моноклинную связано с увеличением объема на 7,7 – 9,0 % [3].

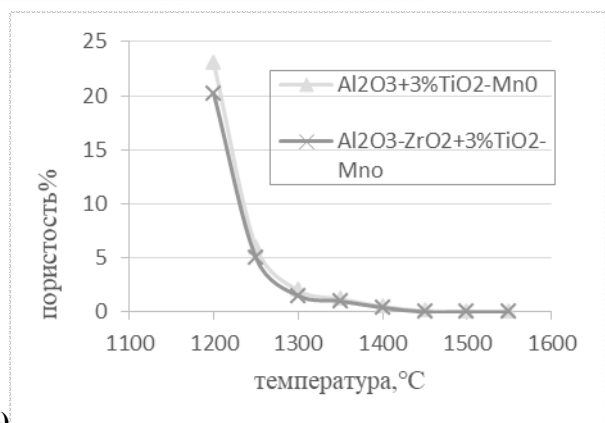
Таблица. Свойства образцов керамики на основе оксида алюминия с добавкой 3 мас. % $MnO-TiO_2$ и 20 мас. % ЧСДЦ

Температура обжига, °С	керамика на основе оксида алюминия с добавкой 20 мас. % ЧСДЦ			керамика на основе оксида алюминия с добавкой 3 мас. % $MnO-TiO_2$		
	Средняя плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Предел прочности при трехточечном изгибе, МПа	Средняя плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Предел прочности при трехточечном изгибе, МПа
1200	2,90	23,0	150±15	3,12	20,2	160±20
1250	3,32	6,0	200±20	3,52	6,0	210±15
1300	3,58	2,0	230±23	3,68	1,5	278±20
1350	3,63	1,2	250±25	3,75	1	365±30
1400	3,65	0,5	268±20	3,82	0,4	390±30
1450	3,67	0,1	300±25	4,00	0,0	465±35
1500	3,75	0,0	325±30	4,09	0,0	493±25
1550	3,78	0,0	340±25	4,10	0,0	560±40

(а)



(б)



(в)

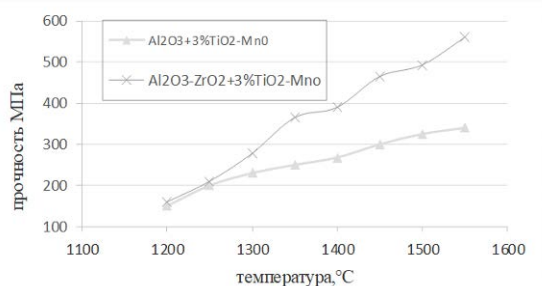


Рисунок. Зависимости средней плотности (а), пористости (б), прочности(в) при изгибе образцов корундовой керамики, обожженной при различных температурах 1200°C-1500°C и 1550°C с выдержкой 2 ч от концентрации добавки эвтектики 3% и давления прессования 100 МПа.

Из представленных данных следует, что для этого случая с увеличением температуры обжига наблюдается закономерный рост линейной усадки, средней плотности и прочности, а также уменьшение открытой пористости. Спекшийся материал в случае получен при температуре обжига 1500 °С. Однако необходимо отметить, что количество добавки MnO-TiO₂, необходимое для достижения нулевой пористости, составляет 3 мас %, Среднее значение предела прочности при изгибе для спекшихся материалов составляет: в случае добавки MnO-TiO₂ – 325 МПа. Как видно, для достижения нулевой пористости при одной и той же температуре необходимо разное количество добавок. Для повышения прочностных характеристик в состав керамики дополнительно вводили частично стабилизированный диоксид циркония в количестве 20 мас%.

Как видно из представленных данных, спекшийся материал в случае с добавкой в системе

MnO-TiO₂ получен уже при температуре 1450 °С, нулевую пористость достигается. Максимальная механическая прочность в случае введения обеих добавок наблюдается при температуре обжига, равной 1550 °С. Средний предел прочности при трехточечном изгибе для керамики с титанатной добавкой составляет 560±40 МПа.

Микроструктура керамики, содержащей титанатную добавку, характеризуется средним размером изометричных кристаллов корунда 2÷4 мкм. Диоксид титана и метатитанат марганца кристаллизуются по границам кристаллов оксида алюминия с размером до 1 мкм, в количестве до 5 %. Диоксид циркония представлен в виде тетрагонального (90 %) и моноклинного (10 %) твердых растворов. Размер частиц твердых растворов составляет менее 1 мкм. Закрытая пористость незначительная, размером до 1 мкм, в количестве 2 %. **ВЫВОДЫ**

1. Показано, что методический подход к выбору составов, разработанный для корундовой керамики. Выявлены закономерности управления процессом спекания материалов на основе системы ZrO₂ – Al₂O₃ при использовании добавки эвтектических составов (эвтектических добавок), которые позволили снизить температуру спекания до 1400 – 1500 °С.

2. Для систем, содержащих выбранные эвтектические добавки, как между зернами Al₂O₃, так и ZrO₂ образуется прямая связь, что позволяет реализовать образование прямосвязанных структур. Срастание осуществляется за счет диффузии вакансий от границы к свободной поверхности частиц. Происходящие процессы аналогичны приповерхностной самодиффузии при твердофазовом спекании.

3. На основе диоксида циркония посредством введения добавок эвтектического состава в системах MnO-TiO₂ а также 20 %мас Al₂O₃ разработана технология керамики, обладающей мелкокристаллическим строением, средним пределом прочности при трехточечном изгибе от 800 до 900 МПа, имеющей температуру спекания 1500 °С, перспективной для применения в качестве конструкционной.

Список литературы

1. Третьяков Ю. Д. Керамика в прошлом, настоящем и будущем // Соросовский образовательный журнал / Химия. – 1998. – № 6. – С. 53.
2. Мэттьюз Ф, Ролингс Р. Композиционные материалы. Механика и технология. Пер. с англ. – М.: Техносфера, 2004 – 408 с.
3. Новые методы исследования текстуры поликристаллических материалов: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1985. – 312 с.
4. 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.

УДК 616.314, 666.266

Каримова К.Х., Савинков В.И., Сигаев В.Н.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА СТЕКОЛ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В СТЕКЛОИОНОМЕРНЫХ ЦЕМЕНТАХ ДЛЯ СТОМАТОЛОГИИ

Каримова Камила Харисовна – студентка 4 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва,

email: k.karimova97@yandex.ru;

Савинков Виталий Иванович - к.т.н., Главный специалист Международного центра лазерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

Сигаев Владимир Николаевич - д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов 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

Проведен анализ материалов на основе стекла в стронциевоалюмосиликатной (САС) системе, используемых в качестве полифункциональных наполнителей полимерных пломбировочных материалов (стеклоиономерных цементов), которые являются приоритетными материалами современной стоматологии. Показаны результаты синтеза и исследованы свойства фторсодержащих САС стекол.

Ключевые слова: стронциевоалюмосиликатная система, стекло, физико-химические свойства стекол, наполнитель, стеклоиономерный цемент, стоматология

FEATURES OF GLASS SYNTHESIS AS FILLERS IN GLASS IONOMER CEMENTS FOR DENTISTRY

Каримова К.К., Savinkov V.I, Sigaev V.N.

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

The analysis of materials on the basis of glass in the strontium-aluminosilicate (SAS) system, providing quality as polyfunctional fillers of polymeric filling materials (glass ionomer cements), which are priorities for modern dentistry. The results of the synthesis and the properties of fluorinated SAS glasses are investigated.

Keywords: strontium aluminosilicate system, glass, physicochemical properties of glasses, filler, glass ionomer cement, dentistry

Стеклоиономерный цемент – относительно новый и активно внедряемый материал в стоматологическую практику. Он состоит из двух компонентов: порошка стекла в качестве наполнителя и кополимерной кислоты в роли матрицы [1,2]. Стеклоиономерный цемент должен быть приближен по основным характеристикам (ТКЛР, прочность на сжатие и диаметральное растяжение, теплопроводность, модуль эластичности, показатель преломления) к естественной ткани зуба для образования ионообменного слоя между ними.

При использовании пломбировочных материалов без наполнителей, таких как стекло, основным недостатком является большая усадка, которая достигает 20%. На величину полимеризационной усадки влияют модуль эластичности материала, степень наполнения матрицы и масса вносимого пломбировочного материала. Чем ниже модуль эластичности, тем больше усадка материала. В зависимости от степени наполнения матрицы, усадка меняется: чем больше содержания неорганических частиц в композите, тем она меньше. С введением неорганического наполнителя в полимер величина усадки снижается,

но полностью устранить эту проблему невозможно [3].

Основные ограничения применения стеклоиономерных цементов возникают из-за длительного времени окончательного затвердевания пломбы при малом рабочем времени, чувствительности к влаге во время отвердевания; низкого значения рН в течение длительного времени, которое влияет на пульпу, а также в течение первых суток из-за высокой водорастворимости; появлении микротрещин при пересушивании, из-за образования «кислотной мины» с пролонгированным действием на пульпу, повышенной чувствительности зуба после пломбирования; а также из-за недостаточно хороших адгезивных свойств вследствие просачивания жидкости из дентинных канальцев (перед помещением цемента дентин обработан специальными очистительными средствами или растворами кислот), высокой хрупкости и низкой прочности; недостаточных эстетических свойств [3].

В качестве матрицы стеклоиономерного цемента применяются комбинация ненасыщенных карбоновых кислот: акриловой, итаконовой и малеиновой, так как именно из-за обладания

наибольшего количества карбоксильных групп происходит сшивание цепочек полимера и адгезия к твердым тканям зуба. Также в составе жидкости содержится около 5% винной кислоты, которая увеличивает длительность обработки и способствует более быстрому схватыванию цемента [4].

Основные требования, которые предъявляются к стеклам в качестве наполнителей: биосовместимость с тканями зуба, рентгеноконтрастность, показатель преломления 1,53-1,54, а также содержание важнейшего компонента фтора в интервале 5-10 масс.% [5]. Фтор в составе стекла снижает температуру плавления, а также уменьшает показатель преломления до значений близких к показателю преломления полимерной матрицы (в пределах 1,47-1,56) для увеличения степени прозрачности композиционного пломбирочного материала и улучшения его эстетических свойств. Также фтор обладает высоким кариес-статическим эффектом пролонгированного действия, образует хелатные связи с дентином и эмалью [4,7]. В оксифторидных стеклах основной проблемой является потеря фтора во время улетучивания, которая составляет примерно 1/3 от введенного в шихту. В основном в форме фторидов, HF и F₂, а главное SiF₄ [6]. Такой металл как стронций в составе стекла делает стоматологический материал рентгеноконтрастным. Большое (>40%) содержание SiO₂ придает стеклу высокую степень прозрачности, но замедляет процесс схватывания цемента, удлиняет время его затвердевания и рабочее время, несколько снижает прочность отвержденного пломбирочного материала. Высокое содержание оксида алюминия, как и его фосфат делает материал непрозрачным, повышает температуру синтеза наполнителя, но увеличивает прочность стеклоиономерного цемента, кислотоустойчивость, уменьшает рабочее время и время отвердевания. Экспериментальное выявление точных соотношений между компонентами позволит решить задачу оптимизации перечисленных свойств (прочности, ТКЛР, показателя преломления и др.) [4].

Затвердевание стеклоиономерного цемента обусловлено образованием сложной комбинированной матрицы, состоящей из полиакрилатной и силикатной матриц. Процесс застывания цемента происходит поэтапно из-за неравномерности выделения различных ионов из стекла и образования солевой матрицы. Поэтому процесс отвердевания стеклоиономерного цемента подразделяют на три этапа:

- 1) Растворения (гидратация, выделение, выщелачивания ионов);
- 2) Загустевания (первичного гелеобразования, начального, нестабильного отвердевания);
- 3) Отвердевания (дегидратации, созревания, окончательного отвердевания)

В конечном итоге заключительной структурой отвержденного цемента являются стеклянные частицы, окруженных силикагелем и расположенных в матрице из поперечно связанных молекул поликислот (рис. 1). Силикагель играет

роль связующего между матрицей и поверхностью непрореагировавших частиц стекла [4].

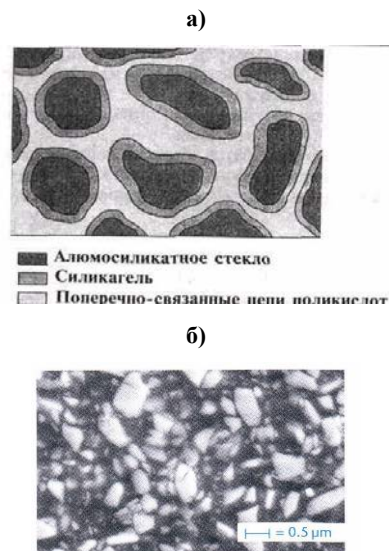


Рис. 1. Структура отвержденного стеклоиономерного цемента: а) схема структуры [4]; б) изображение сканирующей электронной микроскопии [7]

В данной работе проведен цикл исследований условий синтеза и свойств фторсодержащего стронциевоалюмосиликатного стекла. Его основными компонентами являются оксиды SiO₂, Al₂O₃, SrO, P₂O₅ и фторид алюминия AlF₃.

На начальном этапе при 1500-1600°C синтезированы стекла в корундовых тиглях из шихты, содержащей минеральный компонент (каолин) с временем выдержки 1-2 ч. Обнаружены существенные непровары, стекла имели желто-коричневый цвет, полностью непрозрачные. Ввиду технологической и экономической нецелесообразности повышения температуры нами часть оксида алюминия была заменена на диоксид кремния (в расчете также и на повышение прозрачности стекла).

Установлено, что прозрачное стекло получается при мольном соотношении компонентов Al₂O₃/SiO₂ примерно 0,45, однако исследование химического анализа прозрачного образца этого стекла показало полное отсутствие ионов фтора в его составе. Для удержания в стекле фтора потребовалось изменить технологические параметры синтеза (скорость подъема температуры, температура загрузки шихты, температура осветления, длительность выдержки, температура выработки). При температуре 1500°C получены прозрачные отливки с небольшими включениями глушеного стекла. При этом вязкость расплава остается низкой даже при температуре выработки. При температуре 1450°C получены полупрозрачные стекла, а при 1400°C получена белая, глушенная отливка стекла. Вязкость расплава остается низкой, что позволяет полностью выработать стекло из тигля. Время выдержки всех синтезов составляло 0,5- 1 час. Состав стекла: SiO₂ – 27-29, Al₂O₃ – 23-25, SrO – 23-25, P₂O₅ – 11-13, AlF₃ – 12-15 масс.%. Достигнуты физико-химические свойства стекла, рекомендованного для

промышленного освоения: $n_D=1,525$; $\rho=2,9$ г/см³; $TKLP=53 \times 10^{-7}$ К⁻¹; $T_g=620^\circ\text{C}$; микротвердость=560-610 кГ/мм², полное отсутствие кристаллизации при термообработке в градиентной печи; содержание фтора: 6,4-8,4 масс. %.

По результатам атомно-эмиссионной спектроскопии отобранных проб из стекловаренной электрической печи при 1450°C и 1475°C через каждые 5-10 минут были построены графики динамики улета фтора из стекла (рис. 2).

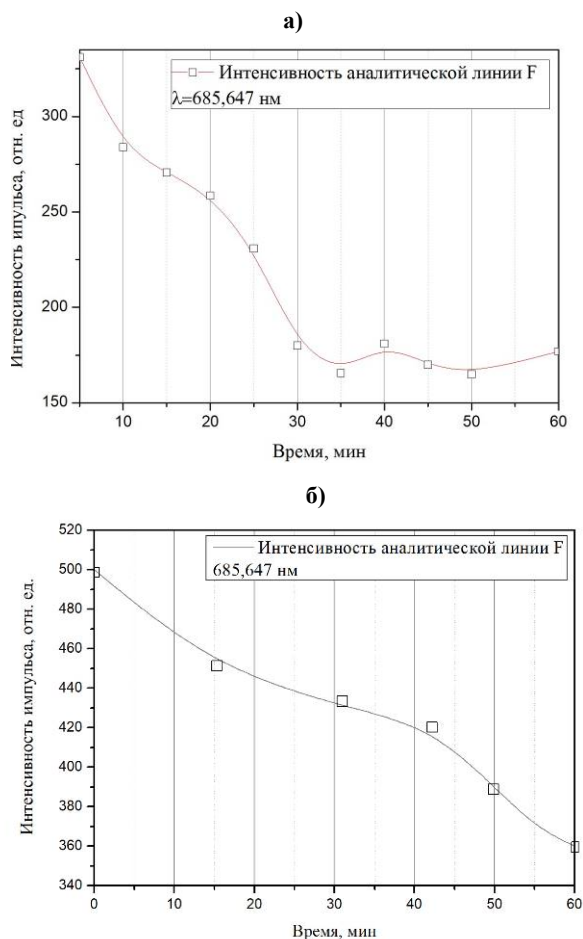


Рис. 2. Зависимость интенсивности аналитической линии фтора от длительности выдержки стекломассы при температуре: а) 1450°C; б) 1475°C

Интенсивность улетучивания фтора из образцов с ростом времени выдержки уменьшается. В первые 20 минут улет наиболее активный. В дальнейшем для получения стекол в качестве наполнителей для стеклоиономерных цементов можно будет регулировать содержание фтора, варьируя температурный режим варки стекол.

Для промышленного освоения разрабатываемых наполнителей для стеклоиономерного цемента необходимо синтезировать стекла в больших объемах. С этой целью проведена серия варок в газовой горшковой печи и получены стекла, приближающиеся по физико-химическим свойствам к стеклам, сваренным в лабораторной электрической печи.

Список литературы

1. Боровский Е.В. Терапевтическая стоматология. – 2011. – 840 с.
2. Jones J.R., Clare A.G. Bio-Glasses. 2012. 160-173.
3. Маслов В.В., Ткаченко Т.Б., Орлова Н.А., под редакцией Боброва А.П. Стоматологические пломбировочные материалы. 2006 г. – 46 с.
4. Биденко Н.В. Стеклоиономерные цементы в стоматологии// Киев: Книга плюс, 1999. – 120 с.
5. Шалухов Н.М., Сахар Г.Г., Сушкевич А.В. Получение наполнителя стоматологического композиционного материала химического отверждения, Белорусский государственный технологический университет.
6. Аппен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1970 г. – 351 с.
7. SCHOTT. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.schott.com/epackaging/english/glass/dental/index.html>, свободный.

УДК 66.017

Романенко А.А., Бузов А.А.

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ЦИНК-ФОСФАТНОГО ЦЕМЕНТА ОТ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТИ ЗАТВОРЕНИЯ

Романенко Анастасия Андреевна, инженер-химик;

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

АО «Опытно-экспериментальный завод «ВладМиВа», Белгород, Россия. neanas@mail.ru

В статье представлены данные, являющиеся результатом изучения влияния плотности жидкости затворения на свойства цинк-фосфатного цемента. Показано, что существует интервал плотности, обеспечивающий оптимальные манипуляционные и прочностные характеристики одного из основных видов стоматологических цементов на водной основе.

Ключевые слова: цинк-фосфатный цемент, стоматологический цемент, фосфатное вяжущее, цемент на водной основе, ортофосфорная кислота, жидкость затворения, двухкомпонентный цемент.

DEPENDENCE OF THE PROPERTIES OF ZINC-PHOSPHATE CEMENT ON THE MIXING FLUID DENSITY.

Anastasia Romanenko, Chemical engineer;

Andrey Buzov, Candidate of Engineering Sciences, Chief technical officer

JSC "Experimental Plant "VladMiVa", Belgorod, Russia

The data, presented in this article is a result of researching the influence of mixing fluid density on properties of zinc-phosphate cement. It shows that there is a density interval, insuring optimal manipulation and strength characteristics one of the dental water-based main types of cement.

Key words: zinc-phosphate cement, dental cement, phosphate binder, water-based cement, phosphoric acid, grouting fluid, two-component cement.

В настоящее время стоматология в нашей стране развивается ускоренными темпами. В связи с этим перед материаловедением ставятся задачи создания новых более эффективных материалов, изучения их свойств и изменений, происходящих в процессе их использования по назначению. Важно, что достигнутые успехи не умаляют положительных качеств большинства ранее разработанных материалов [1]. Несмотря на появление новых, более современных материалов, интерес практических врачей-стоматологов к цинк-фосфатным цементам сохраняется.

Удобство обращения с данным видом цемента при зубохирургических работах определяется его сроками схватывания. Это обусловлено тем, что процесс пломбирования зуба необходимо успеть завершить до начала формирования цементного камня. Для дальнейших медицинских манипуляций как для стоматолога, так и для пациента принципиально важен момент, к которому цемент, характеризуется достаточной прочностью.

На время схватывания цинк-фосфатной цементной массы влияет плотность жидкости затворения, которая представляет собой частично нейтрализованный водный раствор ортофосфорной кислоты. Показатель плотности формируются в процессе производства цинк-фосфатного цемента и регулируется путем изменения количества вводимой воды. Он колеблется в пределах 1,65—1,80 г/см³ согласно ТУ 9391-064-45814830-2001 «Цемент

стоматологический цинк-фосфатный двухкомпонентный бактерицидный, трехцветный "Уницем"».

Схватывание и отверждение цинк-фосфатных зубных цементов обусловлено образованием фосфата цинка [2]. Оно происходит в результате реакции между основным компонентом порошка - окисью цинка и фосфорной кислотой, содержащейся в жидкости затворения [3]. Таким образом, плотность жидкости затворения оказывает влияние также на прочность цементного камня.

Для выявления зависимости между плотностью жидкости затворения и свойствами цинк-фосфатного цемента были исследованы образцы, полученные путем замешивания порошка с жидкостями затворения различной плотности. Сравнение образцов проводилось по основным для стоматологического цемента показателям: рабочему времени, времени твердения и прочности при сжатии.

Изготовление и испытание образцов проводилось в соответствии ГОСТ 31578–2012 «Цементы стоматологические на водной основе. Технические требования. Методы испытаний». Условия проведения испытаний характеризовались стабильной температурой 23 ± 1 °С и относительной влажностью воздуха не менее 30 %. Цемент замешивался в соответствии с инструкцией изготовителя. Для испытаний смешивали цементный порошок с жидкостью в соотношении 2:1.

Рабочее время исследуемых образцов определялось как интервал времени от начала смешивания до момента, когда цементное тесто при дальнейшем манипулировании теряет свою пластичность.

Для определения времени твердения цементным тестом заполнялась металлическая форма, которая через минуту после окончания смешивания помещалась в термостат при 37 ± 1 °С. В образец вертикально опускалась игла. С этой целью использовался прибор Вика. Фиксировался момент, когда игла при погружении прекращает оставлять четкий полный отпечаток. Время твердения - интервал от момента завершения замешивания цемента до момента исчезновения отпечатка иглы на поверхности цементного образца.

Таблица 1. Свойства цинк-фосфатного цемента

Плотность жидкости затворения, г/см ³	Рабочее время, секунд	Время твердения, секунд	Прочность при сжатии, МПа
1,670	115	330	124,284
1,680	110	330	131,847
1,690	110	330	133,578
1,700	110	330	146,903
1,710	110	300	133,481
1,720	105	300	127,309

Анализ полученных данных позволил установить четкую зависимость рабочего времени от плотности используемой при затворении жидкости. Отмечено плавное снижение рабочего времени с ростом плотности жидкости цинк-фосфатного цемента, что представлено на рисунке 1. На графике зависимости рабочего времени цинк-фосфатного цемента от плотности жидкости затворения наблюдается интервал значений плотности от 1,680 до 1,710 г/см³, при которых цемент обладает стабильным рабочим временем.

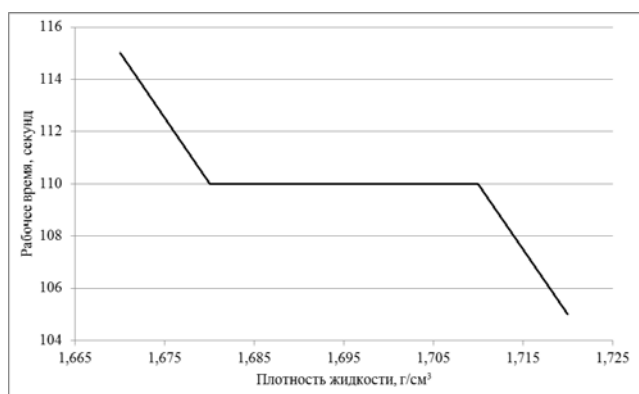


Рисунок 1. Зависимость рабочего времени цинк-фосфатного цемента от плотности жидкости затворения.

При приготовления образцов для исследования на прочность форму заполняли цементным тестом, уплотняя шпателем, и помещали ее в термостат на один час. Образцы извлекали из формы и помещали в емкости с дистиллированной водой в термостат при температуре 37 ± 1 °С. Через 24 часа после окончания смешивания образцы исследовались на прочность путем прикладывания к ним сжимающей нагрузки в направлении продольной оси. Применялась испытательная машина «ИР5057-50» с датчиком на 5 кН. Фиксировали значение нагрузки, при которой произошло разрушение образца.

Результаты проведенных исследований представлены в таблице 1.

На рисунке 2 представлена зависимость времени твердения цинк-фосфатного цемента от плотности жидкости затворения. В диапазоне плотности жидкости от 1,700 до 1,710 г/см³ наблюдали сокращение времени структурирования цементного камня на с 330 до 300 секунд. До и после указанного интервала время твердения характеризовалось постоянными значениями.

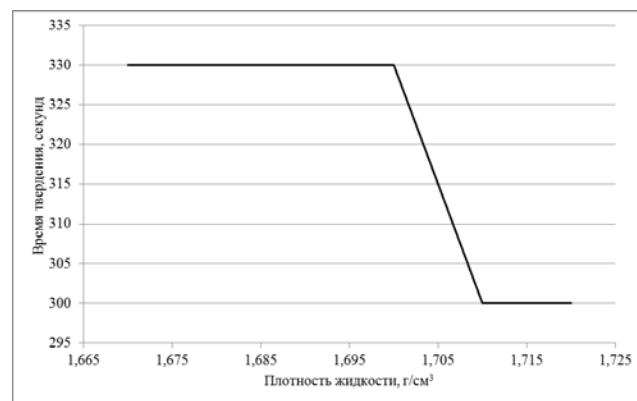


Рисунок 2. Зависимость времени твердения цинк-фосфатного цемента от плотности жидкости затворения.

На рисунке 3 представлена зависимость прочности при сжатии цинк-фосфатного цемента от

плотности жидкости затворения. При достижении значения плотности жидкости от 1,69 до 1,71 г/см³ наблюдается максимальное значение прочности.

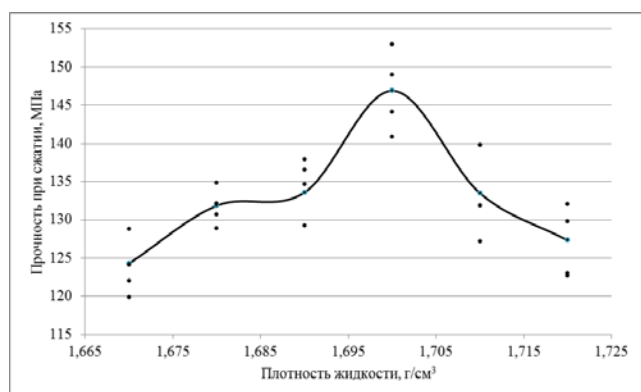


Рисунок 3. Зависимость прочности при сжатии цинк-фосфатного цемента от плотности жидкости затворения.

Обобщение представленных зависимостей позволило сделать заключение о том, что оптимальные свойства цинк-фосфатного цемента, установленные нормативной документацией, обеспечиваются при применении жидкости с плотностью в интервале от 1,69 до 1,71 г/см³.

Выявленные зависимости между свойствами цинк-фосфатного цемента и плотностью жидкости

затворения могут быть использованы для регулирования показателей качества в процессе производства. Практическое применение результатов настоящего исследования привело к разработке рекомендаций по уточнению требований к плотности жидкости цинк-фосфатного цемента по ТУ 9391-064-45814830-2001 «Цемент стоматологический цинк-фосфатный двухкомпонентный бактерицидный, трехцветный "Уницем"».

Список литературы

1. Смирнов Б.А. Зуботехническое дело в стоматологии: учебно-методическое пособие / Б.А. Смирнов, А.С. Щербако. – М.: АНМИ, 2002. – С.3-4.
2. Трезубов В.Н. Ортопедическая стоматология. Прикладное материаловедение: Учеб. для мед. вузов/ Трезубов В.Н., Штейнгарт М.З., Миншнев Л.М.; Под ред. проф. Трезубова В.Н. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: СпецЛит, 2001. – С. 193–197.
3. Максимовская Л.Н. Лекарственные средства в стоматологии: справочник / Л.Н. Максимовская, П.И. Рощина – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Медицина, 2000. – С.42–43.

УДК 666.11.11

Козлова Е.О., Тарбаева Н.А., Игнат`ева Е.С., Голубев Н.В., Сигаев В.Н.

ВЛИЯНИЕ Al_2O_3 НА ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АКТИВИРОВАННЫХ Ni^{2+} СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $Li_2O-Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2-GeO_2$ **Козлова Елена Олеговна**, аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов;**Тарбаева Наталья Алексеевна**, студент 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;**Игнат`ева Елена Сергеевна**, к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
e-mail: elena_ign85@mail.ru**Голубев Никита Владиславович**, к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;**Сигаев Владимир Николаевич**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов;Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20

Получены допированные Ni^{2+} стеклокристаллические материалы в системе $Li_2O-Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2-GeO_2$. Показано, что частичная замена Ga_2O_3 на Al_2O_3 позволяет расширить температурную область получения прозрачных стеклокристаллических материалов, а также увеличить силу кристаллического поля, что, как ожидается, приведет к повышению эффективности люминесценции стеклокерамики в ближней ИК области.

Ключевые слова: фазовое разделение; $\gamma-Ga_2O_3$; широкополосная ИК люминесценция; прозрачный стеклокристаллический материал

EFFECT OF Al_2O_3 ON OPTICAL PROPERTIES OF Ni^{2+} -DOPED GLASSES IN $Li_2O-Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2-GeO_2$ SYSTEM

Kozlova E.O., Tarbaeva N.A., Ignat`eva E.S., Golubev N.V., Sigaev V.N.

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

Ni^{2+} -doped glass-ceramic materials in the $Li_2O-Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2-GeO_2$ system were obtained. It was shown that partial replacement of Ga_2O_3 with Al_2O_3 leads to expanded temperature range of transparent glass-ceramic fabrication as well as to the increase of crystal field strength that, as expected, result in increasing of luminescence efficiency of glass-ceramics in the near IR region.

Keywords: phase separation; $\gamma-Ga_2O_3$; broadband IR luminescence; transparent glass-ceramics

Прозрачные стеклокристаллические материалы, активированные ионами переходных металлов, давно привлекают внимание исследователей благодаря сочетанию в них уникальных оптических характеристик, присущим кристаллическим средам, с возможностью изготовления изделий разной формы, в том числе волокна [1]. Основная идея создания таких гибридных материалов заключается в подборе состава стекла, в объеме которого возможно выделение нанокристаллов с подходящим окружением для ионов-активаторов с целью эффективной реализации их оптических свойств.

Стеклокристаллические материалы (СКМ), активированные Ni^{2+} , перспективны для разработки на их основе волоконных широкополосных оптических усилителей и перестраиваемых по длине волны лазеров. К таким материалам потенциально относятся, например, термообработанные стекла в системе $Li_2O-Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2-GeO_2$, демонстрирующие широкополосную люминесценцию в ближней ИК области [2]. В то же время, относительно низкий квантовый выход обуславливает необходимость оптимизации их состава и условий термообработки.

Одним из способов повышения эффективности люминесценции малощелочных

галлиевосиликогерманатных стекол является повышение силы кристаллического поля окружения, в котором находятся ионы активатора. Известно, что повышение силы кристаллического поля (D_q) приводит к увеличению времени жизни люминесценции [3, 4]. Поскольку ион галлия может быть замещен ионом алюминия, обладающим большей силой поля катиона, ожидается, что частичная замена Ga_2O_3 на Al_2O_3 приведет к увеличению D_q , что позволит снизить вероятность безызлучательных процессов и, следовательно, повысить эффективность ИК люминесценции Ni^{2+} в получаемых СКМ.

В качестве исходных компонентов для варки стекла использовали Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , Ga_2O_3 , NiO марки «х.ч.», GeO_2 , SiO_2 марки «ос.ч.» и $Al(OH)_3$ квалификации «ч.д.а.», которые взвешивали на аналитических весах с точностью 0,001 г из расчета на 30 г стекла. Варку стекол проводили в платиновых тиглях на воздухе при температуре 1480°C в течение 40 мин в лабораторной электрической печи с карбидокремниевыми нагревателями. Расчетные составы приведены в таблице 1.

Таблица 1. Составы синтезированных стекол, допированных 0,1 мол.% NiO

Обозначение состава	Содержание, мол.%						
	Li ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	SiO ₂	GeO ₂	NiO сверх 100%
0Al-20Ga	7,5	2,5	-	20,0	35,0	35,0	0,1
1Al-19Ga	7,5	2,5	1,0	19,0	35,0	35,0	0,1
5Al-15Ga	7,5	2,5	5,0	15,0	35,0	35,0	0,1

Неизотермическая кристаллизация стекол изучена методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Кривые ДСК получали для монолита стекла массой $25,5 \pm 0,5$ мг. Измерения выполнены в платиновых тиглях в токе Ar с помощью высокотемпературного термоанализатора STA-449 F3 (Netzsch) в режиме равномерного подъема температуры со скоростью 10 град/мин до 800°C. Значения температур стеклования T_g определяли методом касательных. С целью получения СКМ образцы стекол выдерживали в течение 15 мин при соответствующих температурах, выбранных по данным ДСК. Образцы обрабатывали в печи Vario 200 (Zubler) с минимальным по рабочей камере градиентом температур. Спектры поглощения в спектральном диапазоне 250-2300 нм измеряли на сканирующем двулучевом спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu).

Варочные свойства стекол существенно не изменились, хотя с увеличением содержания Al₂O₃ наблюдалось некоторое повышение вязкости. Согласно данным ДСК введение Al₂O₃ привело к увеличению T_g и небольшому снижению кристаллизационной способности.

На спектрах поглощения исходных стекол видно, что введение Al₂O₃ приводит к смещению края оптического поглощения в сторону больших энергий (рис. 1).

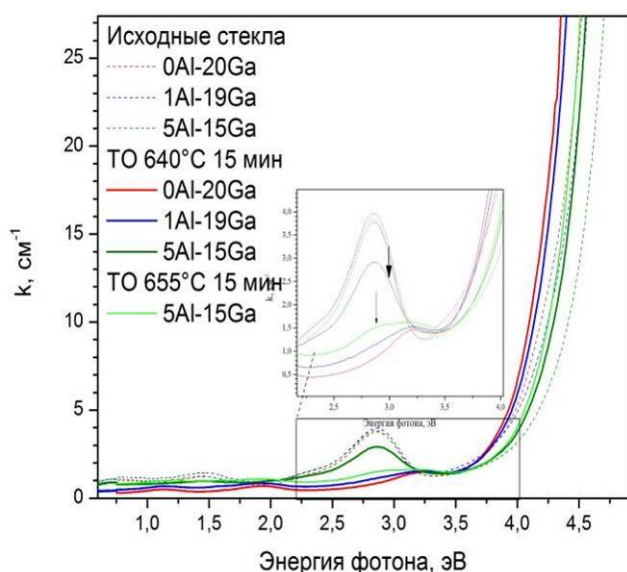


Рисунок 1. Спектры поглощения исходных стекол и термообработанных (при указанных условиях) стекол. На вставке представлено увеличенное изображение спектров в области от 2,2 до 4 эВ.

Краевое поглощение исходных стекол вызвано областями неоднородности, обогащенными Ga₂O₃, поэтому вхождение в их структуру Al₂O₃, с большей шириной запрещенной зоны, очевидно, вызывает, наблюдаемое смещение. В пользу этого свидетельствуют также измерения показателя преломления, который, согласно уравнению Даффи, связан с шириной запрещенной зоны следующим уравнением

$$E_g \propto \left[1 - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right],$$

где E_g – ширина запрещенной зоны, n – показатель преломления. Если E_g растет, то значение n должно уменьшаться, что экспериментально и наблюдается (табл. 2).

Таблица 2. Значение показателя преломления (n_D) исследуемых стекол

Состав	0Al-20Ga	1Al-19Ga	5Al-15Ga
n_D	1,620	1,612	1,604

Смещение края поглощения термообработанных стекол с Al₂O₃ в сторону больших энергий по сравнению со стеклом без Al₂O₃ также указывает на вхождение Al³⁺ в структуру выделяющихся при термообработке нанокристаллов γ -Ga₂O₃ [5]. При этом полосы поглощения Ni²⁺ на спектрах поглощения смещаются в сторону больших энергий, что свидетельствует о возрастании силы кристаллического поля. Наличие на спектрах поглощения (рис. 1) термообработанных (640 и 655°C) стеклов 5Al-15Ga только полос, обусловленных ионами Ni²⁺ в пятикоординированном окружении, или плечика при ~ 430 нм (вставка, рис. 1), указывает на то, что часть ионов Ni²⁺ осталась в матрице стекла в результате снижения его кристаллизационной способности. Данный вывод подтверждается результатами ДСК, согласно которым с увеличением содержания Al₂O₃ экзотермический пик смещается в сторону больших температур.

Термообработка при более высокой температуре (670°C) приводит к преимущественному вхождению ионов Ni²⁺ в октаэдрические позиции в структуре выделяющихся кристаллов во всех синтезированных стеклах. Об этом свидетельствует отсутствие полос поглощения, обусловленных Ni²⁺ с координационным числом равным 4 и 5 (рис. 2). Стоит отметить, что при подобной термообработке наблюдается сильное рассеяние для термообработанных стекол 0Al-20Ga и 1Al-19Ga, заметно снижая их светопропускание в УФ области.

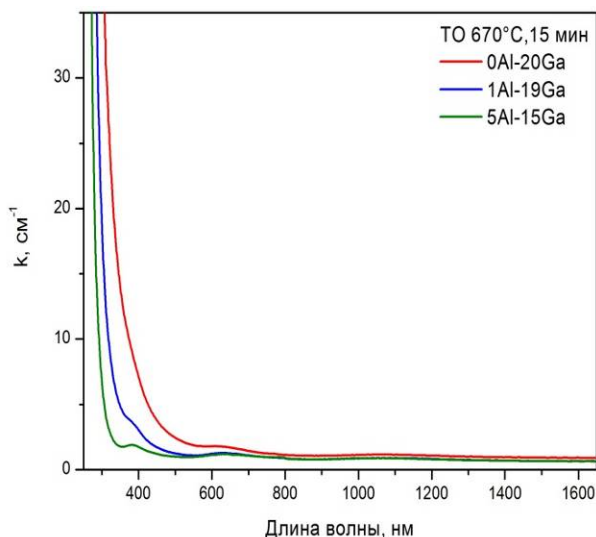


Рисунок 2. Спектры поглощения термообработанных (670°C, 15 мин) стекол.

Результаты расчета D_q ионов Ni^{2+} в синтезированных образцах СКМ с использованием уравнений, полученных при решении матрицы Танабе-Сугано, сведены в таблицу 3.

Таблица 3. Сила кристаллического поля ионов Ni^{2+} в синтезированной стеклокерамике

Образец	0Al-20Ga (640°C)	1Al-19Ga (640°C)	5Al-15Ga (655°C)
$D_q, \text{см}^{-1}$	914	925	940
Образец	0Al-20Ga (670°C)	1Al-19Ga (670°C)	5Al-15Ga (670°C)
$D_q, \text{см}^{-1}$	940	936	943

Значение D_q с введением Al_2O_3 возрастает с 914 до 943 см^{-1} при сохранении прозрачности образцов СКМ. Более высокие значения D_q обуславливают снижение вероятности безызлучательных процессов и рост времени жизни люминесценции ионов Ni^{2+} , что позволит получить СКМ с повышенной эффективностью ИК люминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта Г023-2018.

Список литературы

1. Teng Y. et al. Glass-ceramics for photonic devices // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2012. – Т. 120. – №. 1407. – С. 458-466.
2. Sigaev V. N., Golubev N. V., Ignat'eva E. S. et al. Nickel-assisted growth and selective doping of spinel-like gallium oxide nanocrystals in germanosilicate glasses for infrared broadband light emission // Nanotechnology. – 2012. – V. 23. – P. 015708.
3. Golubev N. V. et al. Pre-crystallization heat treatment and infrared luminescence enhancement in Ni^{2+} -doped transparent glass-ceramics // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2019. – Т. 515. – P. 42-49.
4. J. Qiu. Controlling the Metastable States of Glasses by External Fields // International Journal of Applied Glass Science. – 2016. – P. 1–15.
5. Tianshi Wang, Wei Li, Chaoying Ni, and Anderson Janotti Band gap and band offset of Ga_2O_3 and $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ alloys // Phys. Rev. Applied. – 2018. – 10, 011003.

УДК 666.3:535.345

Козлова С.М., Файков П.П., Копылов Ю.Л.

ТВЕРДОФАЗОВЫЙ СИНТЕЗ Yb:LuYAG

Файков Павел Петрович к.т.н., доцент кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Козлова Светлана Михайловна студентка кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Копылов Юрий Леонидович канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, зав. лабораторией ФИРЭ им. В.А.Котельникова РАН, г. Фрязино Московской обл.

* e-mail: faikov_p@inbox.ru

Актуальность работы заключается в том, что прозрачная керамика на основе комбинированной матрицы является одной из перспективных для создания активных лазерных элементов. Она обладает лучшей теплопроводностью в сравнении с иттрий–алюминиевым гранатом, что позволяет её использовать в лазерах высокой мощности, а так же её производство требует меньшего количества оксида лутеция, что делает её производство менее затратным, чем производство керамики на основе лутеций–алюминиевого граната. Были получены спектры люминесценции, спектры пропускания и РФА.

Ключевые слова: прозрачная керамика, лазерная керамика, LuYAG, лутеций– иттрий–алюминиевый гранат.

SOLID – PHASE SYNTHESIS Yb:LuYAG

Faykov Pavel Petrovich Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Technology of Crystals of the MUCTR D.I. Mendeleev, Moscow, Russia

Kozlova Svetlana Mikhailovna student of the Department of Chemistry and Technology of Crystals of the MUCTR D.I. Mendeleev, Moscow, Russia

Kopylov Yuriy Leonidovich candidate of physical and mathematical Sciences, senior researcher, head of the laboratory FIRE. V. A. Kotelnikov of RAS, Fryazino Moscow reg.

The relevance of the work lies in the fact that transparent ceramics based on a combined matrix is one of the most promising for the creation of active laser elements. It has better thermal conductivity in comparison with yttrium–aluminum garnet, which allows its use in high-power lasers, as well as its production requires less lutetium oxide, which makes its production less expensive than the production of ceramics based on lutetium–aluminum garnet. Luminescence spectra, transmission spectra and x-ray phase analysis were obtained.

Keywords: transparent ceramics, laser ceramics, LuYAG, lutetium– yttrium–aluminum garnet.

В настоящее время одним из самых перспективных материалов для твердотельных лазеров является прозрачная керамика с комбинированной матрицей лутеций - иттрий алюминиевого граната LuYAG, легированной ионами лантаноидов. Такие лазеры способны работать как в непрерывном, так и в импульсном режиме. Прозрачная керамика (ПК) с такой матрицей обладает лучшей теплопроводностью в сравнении с YAG (иттрий - алюминиевым гранатом) [1 - 3]. С другой стороны, производство LuAG (лутеций - алюминиевого граната) имеет несколько существенных недостатков: высокая стоимость порошка оксида лутеция Lu₂O₃ категории ОСЧ и высокая температура плавления, подразумевающая использование специального оборудования. LuYAG обладает хорошими термомеханическими свойствами, подобными LuAG или Lu₂O₃, но его изготовление дешевле поскольку

требуется меньшее количество Lu₂O₃, а также не требует сложного оборудования ввиду более низкой температуры плавления. На данный момент разработано получение ПК с LuYAG – матрицей, которая пригодна для изготовления активных элементов для твердотельных лазеров нового поколения высокой мощности. Стандартная схема получения ПК включает несколько последовательных технологических этапов: синтез порошкообразного материала, компактирование, спекание, отжиг, шлифовка. Важным этапом в процессе изготовления ПК является получение порошков с заданными характеристиками (сферическая форма частиц, монодисперсность, отсутствие прочных агломератов, однородность химического состава, размер частиц до нескольких сотен нм), высокая чистота по лимитирующим примесям [4].

Для приготовления шихты в качестве исходных оксидов были взяты оксиды лютеция Lu_2O_3 , иттрия Y_2O_3 , алюминия Al_2O_3 и иттербия Yb_2O_3 . Мольная доля Yb_2O_3 составила 5%, соотношение $\text{Lu}:\text{Y} = 1:1$. В качестве спекающих добавок вводились тетраэтоксисилан TEOS (1,35% мол.), борная кислота H_3BO_3 (1% мол.), оксид магния MgO (0,04% мол.). Дисперсная среда – изопропиловый спирт. Навески оксидов в дальнейшем были помещены в контейнеры из капролона, к ним были добавлены спекающие добавки, дисперсная среда и шары для помола из высокочистого оксида алюминия диаметром 5 мм. Далее приготовленная суспензия подвергалась помолу в планетарной мельнице в течение 17 часов. После помола контейнер с суспензией помещался в сушильный шкаф. Сушка происходила при температуре 60°C в течение суток. Следующий этап – измельчение шихты с использованием протирочных сит в два этапа: 1) измельчение порошка с целью деагломерации частиц и отделения порошка от шаров через сито с крупным размером ячейки (более 200 меш – 76 мкм); 2) измельчение через сито с размером ячейки 200 меш (76 мкм) с целью грануляции. После грануляции шихта отжигается в течение 6 часов при температуре $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ для удаления органических примесей, попавших в неё в процессе измельчения.

На данном этапе использовались две цилиндрические пресс-формы $\text{Ø}10$ мм и $\text{Ø}27$ мм для придания порошку формы шайбы и пресс-испытательный гидравлический МС-2000. Для того, чтобы избежать неравномерного прессования образцов, прессование проводилось в два этапа: сначала одноосное прессование при давлении 125 МПа, а затем в камере изостатического прессования при комнатной температуре при давлении 200–250 МПа. После прессования проводили выжигание технологической связки в муфельной печи SNOL 7,2/1300 в воздушной среде при температуре $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ в течение 6 часов.

Полученные компакты спекали в вакуумной установке СШВЭ – 1,2,5/25И2 при остаточном вакууме $6 \cdot 10^{-3}$ Па в течение 5–20 часов при температуре $1750\text{--}1880^\circ\text{C}$. После спекания образцы подвергались осветлительному обжигу в воздушной среде в муфельной печи SNOL 7,2/1300 при температуре $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ в течение 30 часов. Далее спеченные и отожженные образцы были отшлифованы и отполированы с помощью различных абразивов для придания окончательной формы и желаемой чистоты поверхности.

На рисунке 1 представлены керамические образцы, содержащие 5 ат.% Yb, до окислительного отжига (слева) и после отжига (справа). Даже через образец, не подвергнутый отжигу, можно увидеть линии на бумажной подложке.

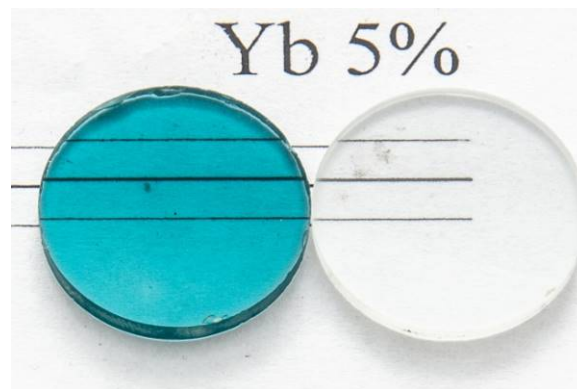


Рис. 1. Фотография прозрачных керамических образцов $\text{Yb}:\text{LuYAG}$ до (слева) и после (справа) окислительного отжига.

Данные РФА показали, что в результате спекания порошка получился $\text{Yb}:\text{LuYAG}$. Полученная дифрактограмма сравнивалась с дифрактограммой из статьи [5]

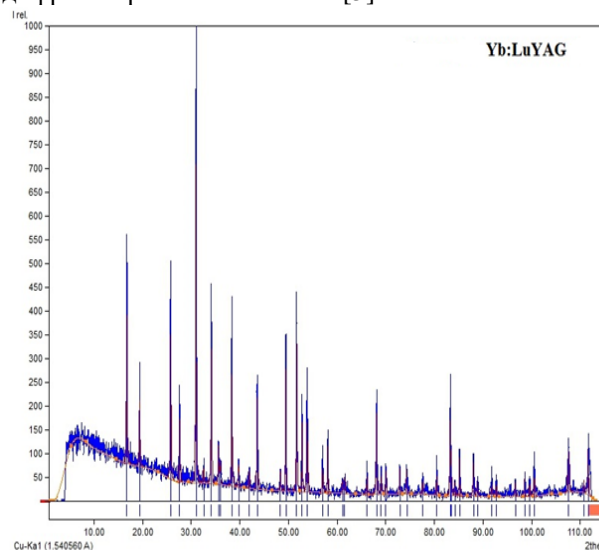


Рис.2. Дифрактограмма $\text{Yb}:\text{LuYAG}$

Рисунок 3 и рисунок 4 – спектры оптического пропускания для одного и того же образца до (рисунок 3) и после (рисунок 4) окислительного отжига. Образец, не подвергнутый окислительному отжигу, в видимой области длин волн имеет полосы поглощения, вероятно связанные с наличием в образце Yb^{2+} . Образец, подвергнутый отжигу, полос поглощения в видимой области спектра не имеет и имеет лучшие показатели по пропусканию.

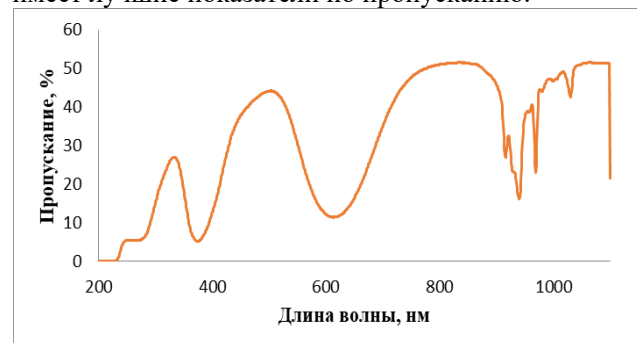


Рис. 3. Спектр оптического пропускания $\text{Yb}:\text{LuYAG}$, не подвергнутого окислительному отжигу.

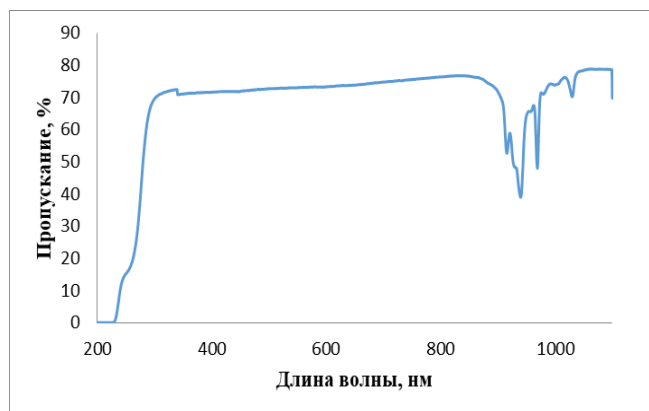


Рис. 4. Спектр оптического пропускания Yb:LuYAG, подвергнутого окислительному отжигу при температуре 1300°C в течение 30 часов.

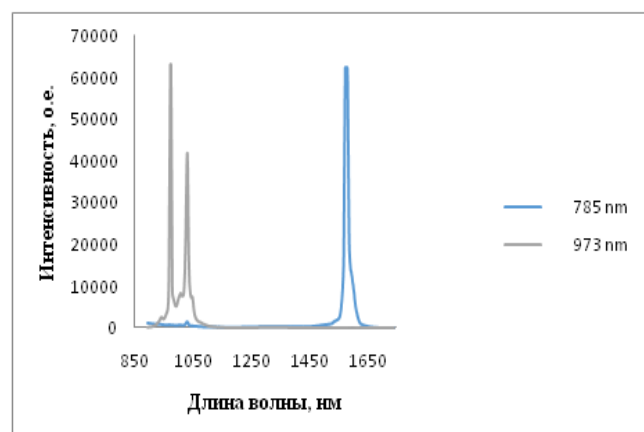


Рис. 5. Спектры люминесценции при различной длине волны возбуждающего света для образца Yb:LuYAG, не подвергнутого окислительному отжигу.

Из спектров люминесценции для образца Yb:LuYAG (рисунок 5) видно, что при различной длине волны возбуждающего света спектры не идентичны. При возбуждающей длине волны 785 нм наблюдается один излучательный переход на длине волны 1572 нм. При длине волны возбуждения 973 нм наблюдается два излучательных перехода с меньшей интенсивностью и при меньших длинах волн излучения: 972 нм и 1029,5 нм. Это может быть связано с различным механизмом перехода

легирующей примеси из возбужденного состояния в основное.

Таким образом, в ходе работы были получены и исследованы образцы прозрачной керамики на основе лютеций–иттрий–алюминиевого граната, легированного иттербием. Из спектров оптического пропускания можно сделать вывод о том, что образец, подвергнутый окислительному отжигу, имеет хорошее пропускание в видимой области света, что является одной из основных характеристик прозрачных керамических материалов.

Авторы выражают благодарность за помощь в синтезе полученных образцов сотрудникам 21 отдела ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН Лопухина Кирилла Валерьевича и Балашова Владимира Владимировича.

Список литературы

1. High efficiency laser action in mildly doped Yb:LuYAG ceramics/ Tengfei Xie, Vladimir Babin, Angela Pirri, Guido Toci, Jiang Li, Yubai Pan, Alena Beitlerova, Martin Nikl, Matteo Vannini, *Optical Materials*, Volume 73, pp 312-318
2. Spectroscopic and laser characterization of Yb_{0.15}:(Lu_xY_{1-x})₃Al₅O₁₂ ceramics with different Lu/Y balance/ Angela Pirri, Guido Toci, Jiang Li, Tengfei Xie, Yubai Pan, Vladimir Babin, Alena Beitlerova, Martin Nikl, and Matteo Vannini, Vol. 24, Issue 16 pp. 17832-17842 (2016)
3. Efficient Er:LuYAG laser operating at 1648 and 1620 nm/ X.F. Yang, Y. Wang, D.Y. Shen, T. Zhao, X.D. Xu, D.H. Zhou and J. Xu, *Laser Physics Letters*, vol: 9, num: 2, 131–134, published: 16 February 2011
4. Получение нанопорошка иттрий–алюминиевого граната как основы прозрачной керамики для лазерной техники/ Д.И. Аксенов, Е.В. Жариков, П.П. Файков, *Успехи в химии и химической технологии*, Том 29, 2015, №7, стр. 7–9
5. CW and tunable performances of Yb³⁺:LuAG transparent ceramics with different doping concentrations/ Chaoyang Ma, Jiangfeng Zhu, Kai Liu, Zicheng Wen, Ran Ma, Jiaqi Long, Xuanyi Yuan, Yongge Cao/ *Optical Materials* 69 (2017), p. 190–195

УДК 666.9-4

Корчунов И.В., Перепелицына С.Е., Потапова Е.Н.

ВЛИЯНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЦЕМЕНТНОЙ МАТРИЦЫ

Корчунов Иван Васильевич, аспирант кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов korchunov94@bk.ru;

Перепелицына Светлана Евгеньевна, студентка 4 курса, кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

Потапова Екатерина Николаевна, д.т.н., 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

В данной статье рассмотрена возможность использования шлаков для повышения структурных характеристик цементного камня. Установлена оптимальная дозировка предложенного шлака. Изучены фазовые превращения цементной матрицы в условиях как нормального твердения, так и при попеременном замораживании/оттаивании. Описан механизм разрушения цементных материалов при действии отрицательных температур в среде NaCl. Полученные результаты доказывают целесообразность использования шлаков до 10-20% по массе вяжущего для повышения морозостойкости.

Ключевые слова: твердение, отрицательные температуры, морозостойкость, шлак, фазовый состав цемента,

PHASE TRANSFORMATIONS IN CEMENT MATRIX AT LOW TEMPERATURES

Korchunov I.V., Perepelitsyna S.E., Potapova E.N.*

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

This article discusses the slag using to improve the structural characteristics of cement. The optimal dosage of the proposed slag is established. The phase transformations of the cement matrix under conditions of both normal hardening and alternating freezing/thawing were studied. The mechanism of destruction of cement materials under the action of negative temperatures in the NaCl medium is described. The results prove the feasibility of slag using up to 10-20% (by weight of the binder) to improve frost resistance.

Keywords: slag, cement's phase composition, frost resistance, X-Ray analysis, picnometry

Введение. Свидетельство о законодательно подкрепленной заботе о надежности строительных сооружений относится к 1700 г. до н.э., когда король Хаммурапи Вавилонский распорядился высечь текст закона о правах вавилонян на колонне из диорита высотой 2,25 м. Эта колонна была обнаружена в 1902 году в Сузы и в настоящее время находится в Лувре в Париже. В своде законов, так называемом Кодексе Хаммурапи, были изложены строгие правила, касающиеся качества строительного сооружения [1]. Качество строительства регулировалось угрозой строгих наказаний. Например, за некачественное строительство в параграфе 229 подразумевалась следующая мера наказания: "...если зодчий построил для человека дом и сделал свое сооружение недостаточно прочным, так что дом, который он построил обрушился, и хозяин дома погиб, то этот зодчий должен умереть. Если обрушившийся дом стал причиной смерти сына хозяина дома, то должен быть убит сын зодчего..." [1].

В положении, действующим в Мюнхене в 1300 г., можно прочитать, что тот кто строит из непригодных строительных материалов, должен быть сначала вымазан смолой и посыпан перьями, затем поставлен к позорному столбу и выгнан из

города. Сейчас же время эффективного и безопасного использования строений из бетона в различных странах регламентировано и варьируется от 50 до 150 лет в зависимости от материала и условий эксплуатации. Создание морозостойких материалов является вечно актуальной для науки задачей.

Кроме того, в высокоразвитых странах уже давно остро стоит вопрос сокращения объемов вредоносных отходов различных производств. Что делает рациональным использовать побочные продукты в качестве топлива или компонента сырьевой смеси без ущерба для качества продукции. Активно используемым компонентом цементных смесей является доменный гранулированный шлак [2], использование которого призвано не только удешевить процесс производства цемента, но и предать особые свойства вяжущему, о которых мы поговорим позднее. Сочетание двух обозначенных проблем, позволило остановиться на минеральной добавке – шлаке (производство «Косогорский металлургический завод»), как компоненте сырьевой смеси с целью предотвращения деструктивных процессов при попеременном замораживании/оттаивании вяжущего. В работе использовали цемент ЦЕМ I 42,5 Н производства

ООО «ХайдельбергЦементРус» в пос. Новогуровский (далее ЦЕМО).

Испытанию подвергались бездобавочный состав ЦЕМО и составы с 10 % и 20 % содержанием шлака (ЦЕМ10 и ЦЕМ20 соответственно).

Экспериментальная часть. В данном исследовании основной интерес заключался в изучении фазового состава цементного камня при попеременном замораживании и оттаивании. Перед испытанием на морозостойкость образцы твердели в камере нормального твердения при +20 °С, после чего в течении трех суток насыщались в 5 % растворе NaCl. Только после этого образцы извлекались из раствора и помещались в морозильную камеру при температуре -18°С на 3 часа. Один цикл представлял собой трехчасовое замораживание и трехчасовое оттаивание в растворе NaCl. Совместное воздействие хлоридов и перепадов температур способно довольно быстро подействовать на образец уже через 5-10 циклов (рис.1).

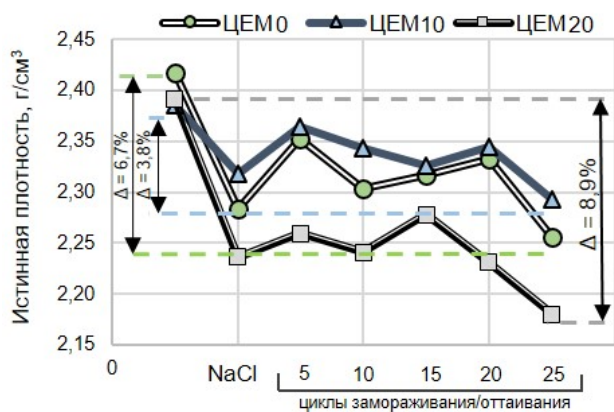


Рис. 1. Структура цементного камня при замораживании/оттаивании в растворе NaCl

На рис. 1 представлены данные по изменению истинной плотности образцов, определенных методом гелиевой пикнометрии. Видно, что плотность цементного камня то падает, то вырастает. По нашему мнению, это объясняется внутренними фазовыми превращениями, происходящими в цементной матрице. К примеру, исследуемый цементный камень (ЦЕМО) после 28 сут. твердения характеризовался плотностью 2,42 г/см³, алюминатная фаза представлена моногидросульфалюминатом кальция, имеющим плотность 1,95 г/см³. При наложении циклов попеременного замораживания и оттаивания происходит частичная перекристаллизация моносульфата в трисульфат (этtringит), обладающего меньшей плотностью 1,75 г/см³ и большим в 2,4 раза объемом. Проходит данная реакция через образование промежуточных соединений – солей Фриделя. Хлорид ионы сначала довольно быстро замещают ионы SO₄²⁻ образуя такие соединения как гидромонохлорид алюмината кальция 3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂O (дифракционные отражения по данным РФА: 7,3142 3,8857 2,3245 2,1898 и 2,0966 Å) и гидросихлорид кальция CaCl₂·3Ca(OH)₂·12H₂O (9,7895 8,3535 3,0419 2,7767

Å). Плотность таких соединений меньше плотности первоначальной фазы на 7-8 %. В результате такого превращения образуются пустоты и трещины, увеличивающие площадь контакта гидратных фаз с агрессивным раствором NaCl. В конце концов, при накоплении избытка соединения SO₃ в поровом растворе реакция начинает идти в обратном направлении. Сначала образуется моносульфоалюминат (3,8857 2,8897 2,4537 1,6883 Å), а затем и этtringит (9,8060 5,6762 4,9457 3,8854 2,7799 2,6348 2,1919 1,6600 Å). Данные превращения не однократны, а периодичны, о чем свидетельствуют полученные данные [3, 4]. Вероятно, именно из-за них и происходит расшатывание и разрушение цементного камня с падением конечной плотности. Стоит отметить, что при перепадах температур состав с 10 % шлака более стабилен чем остальные. Изменения плотности лежат в пределе 3,8 %, тогда как для ЦЕМО они почти вдвое больше. Подробная схема превращений зафиксирована на рис. 2 [5,6].

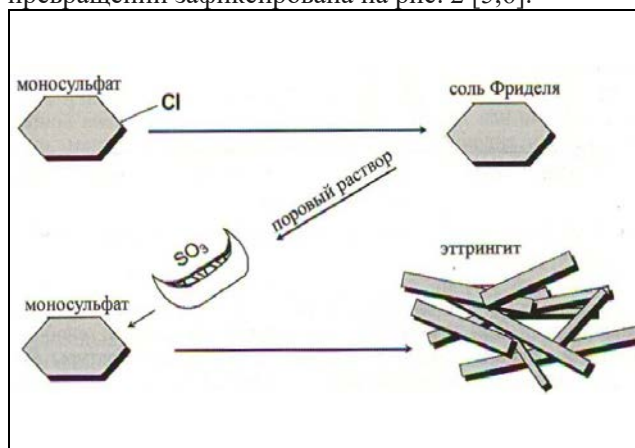


Рис. 2. Фазовые превращения гидратных фаз цемента при замораживании/оттаивании в растворе NaCl

Итак, в результате данных превращений возникает градиент внутренних напряжений, приводящий к расшатыванию и постепенному разрушению структуры. Чем больше циклов замораживания/оттаивания – тем больше таких превращений может произойти. Морозостойкость составов, содержащих доменный гранулированный шлак повышается только при условии, что содержания шлака не более 10 % по массе вяжущего. Сверх этой цифры шлак оказывает негативное воздействие на морозостойкость образцов.

Как уже отмечалось ранее – наиболее интенсивными в ходе исследования были превращения гидроалюминатных фаз цемента, или их перекристаллизация. В общем случае местом образованием кристаллов этtringита (размером до 5 мкм) были макро- и мезопоры, но так же данные фазы наблюдаются и в трещинах или в местах плотного контакта с другими гидратными фазами. Пластинчатые кристаллы моносульфата более плотные и практически в 3 раза меньше по размеру. На рис. 3 представлены снимки электронной микроскопии, на которых идентифицированы данные фазы.

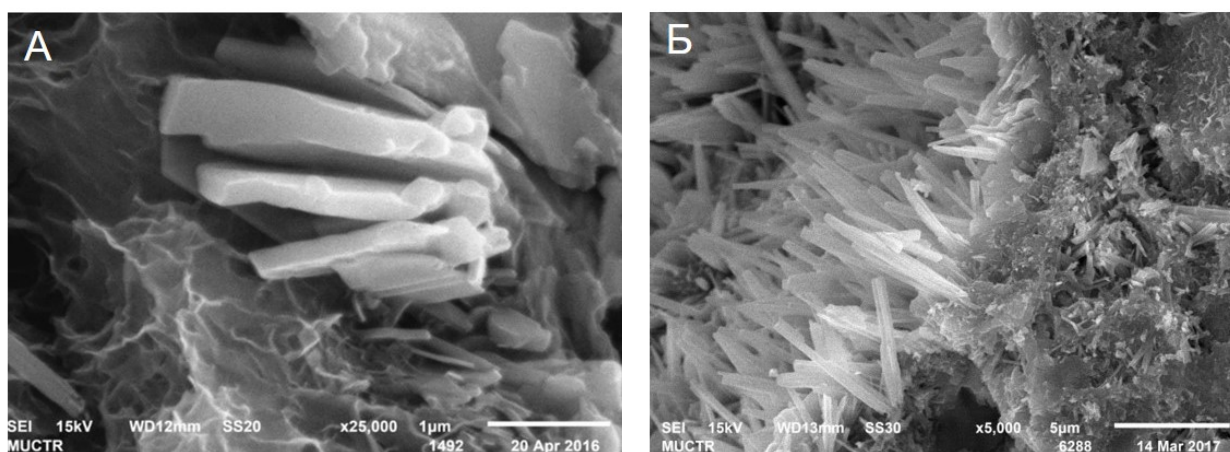


Рис. 3. Структура цемента ЦЕМ0
А - моносульфоалюминат кальция; Б – трисульфалюминат кальция

Выводы. В ходе проведенной работе продемонстрировано положительное влияние минерального шлака на морозостойкость вяжущего. Полученные результаты позволили рекомендовать минеральные добавки дозировкой до 10 %, которые стабилизируют переходы алюминатных фаз, что приводит к повышению морозостойкости цемента и бетона на его основе. Изучение фазового состава и структуры цементного камня дало возможность описания механизма разрушения изделий на основе цемента при переменном замораживании и оттаивании.

Разрушение цемента вследствие замерзания и оттаивания происходит по двум причинам. По физическим причинам – это чередующееся изменения объема порового раствора из-за замораживания и оттаивания и химические изменения – изменение фазового состава кристаллических гидратов затвердевшего цемента. Это подтверждается тремя независимыми методами определения: методом гелевой пиктометрии, рентгеновской дифракцией и электронно-сканирующей микроскопией.

В ходе реакций превращения моносульфата в эттрингит и обратно из-за попеременного замораживания и оттаивания объем гидратированных фаз периодически то увеличивается, то уменьшается. Эти процессы вызывают некоторые внутренние напряжения в структуре цементного камня и приводят к его разрушению.

Присутствие в цементе доменного гранулированного шлака до 20% по массе вяжущего

стабилизирует алюминатные фазы цемента, в результате чего внутренние объемные изменения при фазовых превращениях не превышают 3,8 %, в то время как для бездобавочного ЦЕМ0 состава данные изменения почти вдвое больше – 6,7 %

Список литературы

1. Штарк Й., Вихт Б. Долговечность бетона / Пер. с нем. – А.Тулаганова. Под ред. П. Кривенко. – Киев: Оранта; 2004. – 301 с.
2. Sidney Diamond Very high strength cement-based materials-a prospective//ed. J. Francis Young. Materials Research Society. Pittsburgh. 1985. Vol. 42. P 233–243. Research Society. Pittsburgh. 1985. Vol. 42. P 233–243.
3. Potapova E., Sivkov S., Korchunov I. Effect of hardening conditions on the structure of cement//ACI Special Publication, American Concrete Institute 2018.№ 326 P. 821-829.
4. Potapova E., Korchunov I., Perepelicina S. Influence of plasticizing additives on the properties of cement// 20.International Baustofftagung, Bauhaus Universitat Weimar. 2018. Part 2. P. 2527-2534.
5. Plank, J. Concrete admixtures – Where are we now and what can we expect in the future?//19.International Baustofftagung. 16-18.Septembr 2015. Weimar, Tagungsbericht, 1, 2015, P.1-27/1-42.
6. Bartoshevskaya V. V., Mirsoyanov V. N., Mirsoyanov R. V. Investigation of the stress state in the cement and concrete at low temperatures //the Potential of modern science. – 2016. – № 5. – P. 5-7.

УДК 666.3.017

Лвин Аунг Сатт, Беляков А.В.

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ ЯЧЕЙСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Лвин Аунг Сатт* магистр 1 года кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва. *e-mail: lwinsatt57@gmail.com

Беляков Алексей Васильевич д.х.н., профессор РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

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

Был получен высокопористый ячейстый материал из оксида алюминия для носителей катализаторов. В качестве наполнителя был использован Глинозем ГН-1, в качестве упрочняющего наполнителя, формирующего при обжиге связку, использовали фарфор марки ЛТ-1. Образцы изготавливались путем пропитки керамическим шликером пенополиуретана (ППУ) с последующей сушкой и обжигом при 1350°C, 1450°C, 1550°C.

Ключевые слова: Пенополиуретан(ППУ), оксид алюминия, спекание, обжиг.

HIGHLY POROUS CELLULAR MATERIALS BASED ON ALUMINIUM OXIDE

Lwin Aung Satt, Belyakov A.V.

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

There was obtained a highly porous cellular material of alumina carriers for catalysts. The filler used was Alumina GN-1, as a reinforcing filler, forming on firing a bundle used porcelain mark LT-1. The samples were prepared by impregnating the ceramic slurry polyurethane foam (PUF), followed by drying and firing at 1350°C, 1450°C, 1550°C.

Key words: Polyurethane foam(PUF), aluminum oxide, sintering, firing.

Керамические пористые материалы являются частью класса неорганических теплоизоляционных и проницаемых материалов. Условно пористые керамические материалы подразделяются на две группы: огнеупорные, используемые при относительно невысоких температурах для теплоизоляции (сыпучие наполнители и изделия на основе керамзита, вспученных перлита и вермикулита, природных диатомита и трепела); и огнеупорные, применяемые в основном для теплоизоляции высокотемпературных тепловых агрегатов (классифицируются по огнеупорности и температуре применения, химическому составу, методу порообразования, месту расположения в кладке тепловых агрегатов. поровому строению, использованию) [1].

Пористые материалы широко используются в качестве носителей катализаторов в процессах окисления, гидрирования и дегидрирования при высоких температурах, переработки сырья в коррозионно-агрессивных условиях, при эндо- и экзотермических реакциях, для очистки выхлопных газов автомобилей от соединений свинца и для дожигания оксида углерода. В частности, для этой цели используются различного рода корундовые материалы, обладающие высокой химической инертностью. Благодаря использованию катализаторов химические реакции ускоряются или замедляются.

Для получения необходимых свойств, высокопористых ячейстых материалов следует оптимизировать состав и структуру материалов путем выбора исходных компонентов и применения различных технологических приемов (например,

выбором гранулометрического состава сырья, технологии формования, режима термообработки. специальной обработки). В то же время теоретическая оценка взаимосвязи структуры и состава материала может позволить создавать материалы с заранее заданными свойствами и сократить затраты на проведение исследований.

Свойства пористой керамики зависят от химического состава, пористости и весьма существенно, так же и от строения, под которым понимают характер геометрического распределения и расположения структурных элементов пористого тела-зёрен, контактов между зёрнами и пор. Структура пористого тела может быть описана только статистически. Для численного определения используются различные методики. Основными структурными характеристиками являются: пористость (общая, закрытая, открытая), проницаемость, величина пор и их распределение по размерам, средний эффективный диаметр капилляров, удельная поверхность.

Строение пористых изделий определяется методом их изготовления. По типу структуры пористые материалы можно классифицировать следующим образом:

1. Ячейстая со спекшимся каркасом. Имеются беспористые спекшиеся перемычки и сферические пустоты.

2. Ячейстая, не имеющая спекшегося каркаса; сферические пустоты окружены пористыми перемычками. Ячейстая керамика относится к структурам с непрерывной твёрдой и прерывистой газовой фазами.

3. Зернистая, облачающая каркасом, создаваемым частицами наполнителя, цементированного керамической связкой. Имеются преимущественно открытые поры весьма сложной нерегулярной конфигурации. Зернистая керамика относится к структурам с непрерывной газовой и прерывистой твердой фазами.

Пористые материалы благодаря высокой пористости и своеобразной структуре обладают специфическими свойствами, резко отличающимися от свойств соответствующих, по химическому составу плотных материалов [2]. Главными определяющими свойствами пористых материалов являются пористость и обуславливаемая ею - плотность.

Цель настоящей работы - получение высокопористой (не менее 90% пор) ячеистой керамики для носителей катализаторов на основе оксида алюминия. Температура обжига не должна превышать 1550°C. Керамика должна иметь высокую механическую прочность для данного типа изделий.

В ходе эксперимента были использованы следующие компоненты:

- Глинозем ГН-1, ГОСТ 6912-84, с размером зерна 40 - 60 мкм.
- Поливиниловый спирт, марка 8/2, ГОСТ 10749-69.
- Пенополиуретан (ППУ) ретикулированный, ГОСТ 30732-2001.
- Фарфор марки ЛТ-1

Несмотря на появление новых способов активации молекул, катализ остаётся основой химического производства и относительная доля каталитических процессов составляет 80 - 90% [2]. Вместе с тем, в условиях ужесточающихся требований по контролю загрязнения атмосферы различными вредными примесями, всё большую роль в процессах очистки отходящих дымовых и

производственных газов играют технологии с использованием катализаторов.

Пористые, огнеупорные материалы играют важную роль в современной технике и применяются в двух главных направлениях. Первым является теплоизоляция и теплозащита. Требования, которым отвечают пористые материалы, используемые в качестве пористой теплоизоляции и теплозащиты, свойственны им благодаря высокой пористости, и значительно меньшей теплоемкости, температуропроводности, чем у плотных материалов.

Высокопористые проницаемые ячеистые материалы благодаря арочно-лабиринтной макроструктуре обладают высоким коэффициентом внешнего массообмена, продвижению реакционной смеси практически не оказывается сопротивления, при этом развивается турбулентный режим течения со скоростью до 1 м/с. Катализаторы, подученные на основе ВПЯМ, обладают исключительно высокой эффективностью и достаточно высокой прочностью. Простота конструкции и удобство эксплуатации данных катализаторов предоставляют возможность для организации продолжительных процессов с высокой производительностью. А возможность многократного использования и регенерации, делают эти носители для катализаторов максимально привлекательными для потенциального потребителя.

Список литературы:

1. Гузман И.Я. Высокоогнеупорная пористая керамика. - М.: Металлургия, 1971. - 283с.
2. Леонов А.Н., Сморгыо О.Л., Ромашко А.Н., Дечко М.М., Кетов А.А., Новиков Л.А., Танкович В.С. Сравнительная оценка свойств блочных носителей сотового и ячеистого строения с точки зрения использования в процессах каталитической очистки газов. /Кинетика и катализ. 1998.Т.39.№25. С .691-700.

УДК 666.266.6:66.047.72:620.22

Михайлов А.А., Федотов С.С., Степко А.А., Пиянзина К.И., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНОПОРИСТОГО СТЕКЛА НА ЛАЗЕРНУЮ ЗАПИСЬ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В ОБЪЕМЕ СТЕКЛА

Михайлов Антон Александрович - студент 2 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, email: mikhaylov@muctr.ru;

Федотов Сергей Сергеевич - к.х.н., инженер Международного центра лазерных технологий, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

Степко Александр Александрович - начальник сектора лаборатории разработки и исследования стеклокомпозитов на основе неорганических связующих, АО "Композит", Россия, Королёв

Пиянзина Ксения Ивановна - студентка 2 курса аспирантуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва,

Лотарев Сергей Викторович - к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

Сигаев Владимир Николаевич - д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

В данной работе изучено влияние условий синтеза нанопористого стекла на формирование двулучепреломляющих микрообластей под действием фемтосекундного лазерного излучения. Определен оптимальный режим ликвационной термообработки натриевоборосиликатного стекла для получения нанопористого стекла с наиболее подходящей пористостью для записи и хранения оптической памяти. Определены режимы лазерного модифицирования стекла, вызывающие образование поляризационно-зависимых двулучепреломляющих микроструктур.

Ключевые слова: нанопористое стекло, лазерное модифицирование, ФС лазер, двулучепреломление, оптическая память.

INFLUENCE OF NANOPOROUS GLASS SYNTHESIS CONDITIONS ON LASER WRITING OF BIREFRINGENCE INSIDE GLASS

Mikhaylov A.A., Fedotov S.S., Stepko A.A., Piyanzina K.I., Lotarev S.V., Sigaev V.N.

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

In present study, the influence of nanoporous glass synthesis conditions on birefringent microstructures inscription via femtosecond laser pulses was investigated. Optimal liquation temperature of sodiumborosilicate glass to obtain nanoporous glass with the most convenient porosity for optical data storage was found. Optimum laser writing regimes for inscription of polarization-dependent birefringent microstructures are determined

Key words: nanoporous glass, laser modification, FS laser, birefringence, optical memories.

С древних времен человечество стремится сохранить достижения своего развития и культуры для будущих поколений. За все это время носители информации принимали самые различные виды: от стен пещер до миниатюрных флеш-накопителей. Основной проблемой носителей информации является их недолговечность и чувствительность по отношению к внешним условиям. Одним из наиболее перспективных материалов для записи и долговременного хранения информации является стекло. Это связано с его высокой термической стабильностью, оптическими характеристиками и химической стойкостью. Работы в данном направлении ведутся последние 20 лет. За это время был предложен ряд подходов к записи информации на основе создания областей с измененным показателем преломления, люминесцирующих областей, формируемых в объеме стекла с помощью фемтосекундного (фс) лазера. Революционным подходом стало использование в качестве единиц хранения информации двулучепреломляющих структур, величина двулучепреломления которых, определяемая как фазовый сдвиг в проходящем

через них свете, и ориентация медленной оси зависят от параметров лазерного излучения и направления плоскости поляризации пучка света. Варьируя данные параметры, можно управлять параметрами двулучепреломления, таким образом, записывая в одной точке несколько бит информации, что существенно повышает плотность записи данных. Основным объектом этих исследований служило кварцевое стекло, ставшее первым материалом, в котором были записаны нанопериодические микрообласти с управляемым двулучепреломлением (нанорешетки) [1]. Однако, на формирование в кварцевом стекле одной двулучепреломляющей области требуется не менее 20-30 фс импульсов, что принципиально ограничивает скорость записи. Исследование процессов формирования двулучепреломления в нанопористом высококремнеземистом стекле показали, что в нем также возможна запись областей с управляемым двулучепреломлением, но минимальное количество импульсов, необходимое для этого, может быть снижено до 3-4 [2], а воздействие фс импульса, разложенного в короткую

последовательность импульсов с интервалами ~100 нс (гребенку) позволяет уменьшить это число до 1 [3]. Открытым вопросом остается влияние теплового прошлого, количества и размера нанопор на величину двулучепреломления и его статистические параметры. Изучению данного аспекта посвящена настоящая работа.

В данной работе была синтезирована серия образцов нанопористого стекла (НПС) с различной пористостью. В качестве исходного материала использовалось стекло натриевоборосиликатной системы с молярным составом 68% SiO₂, 27% B₂O₃, 4% Na₂O, 1% Al₂O₃. Данный состав лежит в области метастабильной ликвации [4], что позволяет получить путём ликвационной термообработки фазово-разделённое стекло со взаимопроникающей ликвационной структурой, состоящее из высококремнеземистой и натриевоборатной фаз. Основным параметром, влияющим на конечную пористость, является температура ликвационной обработки. Серия образцов натриевоборосиликатного стекла была термообработана в интервале 500-550°C. Выдержка ликвировавшего стекла в растворе кислот позволяет селективно вытравить натриевоборатную фазу и получить высококремнеземистый материал с открытой канальной пористостью, НПС.

Для экспериментов по лазерному модифицированию использовался фемтосекундный лазер Pharos SP. Лазерное излучением фокусировалось объективом Olympus 50X (N.A. = 0.65) в объёме образца на глубине 100 мкм. Частота следования импульсов составляла 250 кГц, а длительность импульса – 180 фс. Энергия импульса варьировалась в пределах 20-420 нДж, с шагом 20 нДж, а число импульсов на точку – от 2 до 1000000, в интервале от 2 до 10 с шагом в 2, а в интервале 10-1000000 с множителем 10. В каждом режиме было записано три точки с поляризацией лазерного пучка поляризациях 0° 45° 90°. Измерение параметров двулучепреломления модифицированных областей проводилось с помощью поляризационного оптического микроскопа Olympus VX61 с приставкой Abrio для количественного микроанализа двулучепреломления.

После обработки результатов измерения были построены тепловые карты зависимости величины фазового сдвига от энергии и количества импульсов. Представленные на рисунке 1 значения фазового сдвига были получены усреднением фазового сдвига по трем точкам, записанным с различной поляризацией.

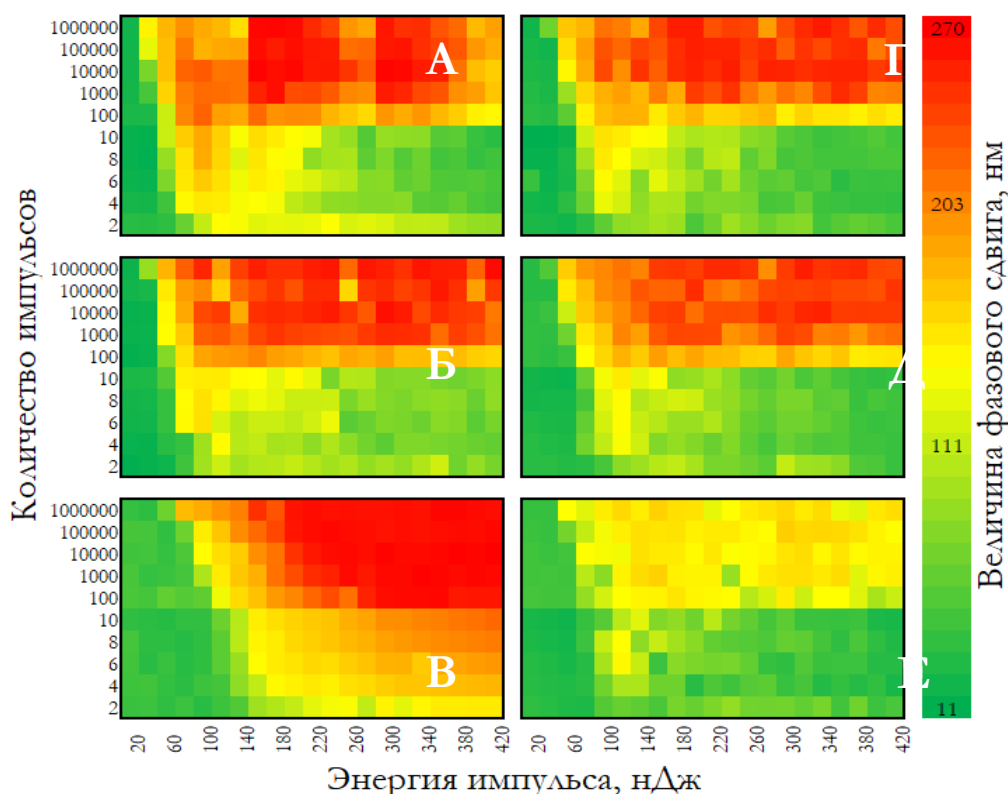


Рисунок 1. Тепловые карты величины фазового сдвига для образцов НПС, полученных из стекла с ликвационной термообработкой при А) 500°C, Б) 515°C, В) 520°C, Г) 525°C, Д) 530°C, Е) 550°C.

Анализ полученных зависимостей показал, что максимальный фазовый сдвиг немонотонно зависит от температуры ликвационной термообработки исходного стекла и принимает максимальное значение 270 нм в случае термообработки при 520°C. Для образца НПС-520 максимальное двулучепреломление достигается при меньшем

числе записывающих импульсов, чем для остальных образцов. Таким образом, полученная поровая структура в данном образце лучше всего подходит для формирования двулучепреломляющих структур. При дальнейшем повышении температуры наблюдается постепенное снижение фазового сдвига, вплоть до максимального значения в 94 нм,

что втрое меньше, чем для образца НПС-520. Также наблюдается неравномерность зависимости фазового сдвига от параметров лазерного модифицирования. Для всех исследованных образцов нанопористого стекла удалось найти режимы модифицирования, при которых двулучепреломляющая структура образуется уже под действием двух фемтосекундных импульсов.

Для применения в оптической памяти с многоуровневым кодированием ключевой особенностью является зависимость ориентации

двулучепреломления от ориентации плоскости поляризации лазерного пучка. Для выявления оптимальных режимов записи двулучепреломления анализировалось отклонение между направлением медленной оси полученных микрообластей и поляризацией записывающего лазерного пучка. Критерием приемлемого режима было выбрано отклонение не более чем на 10° от заданного. Режимы модифицирования, при которых было выполнено это условие, соответствуют светлым областям на рис. 2.

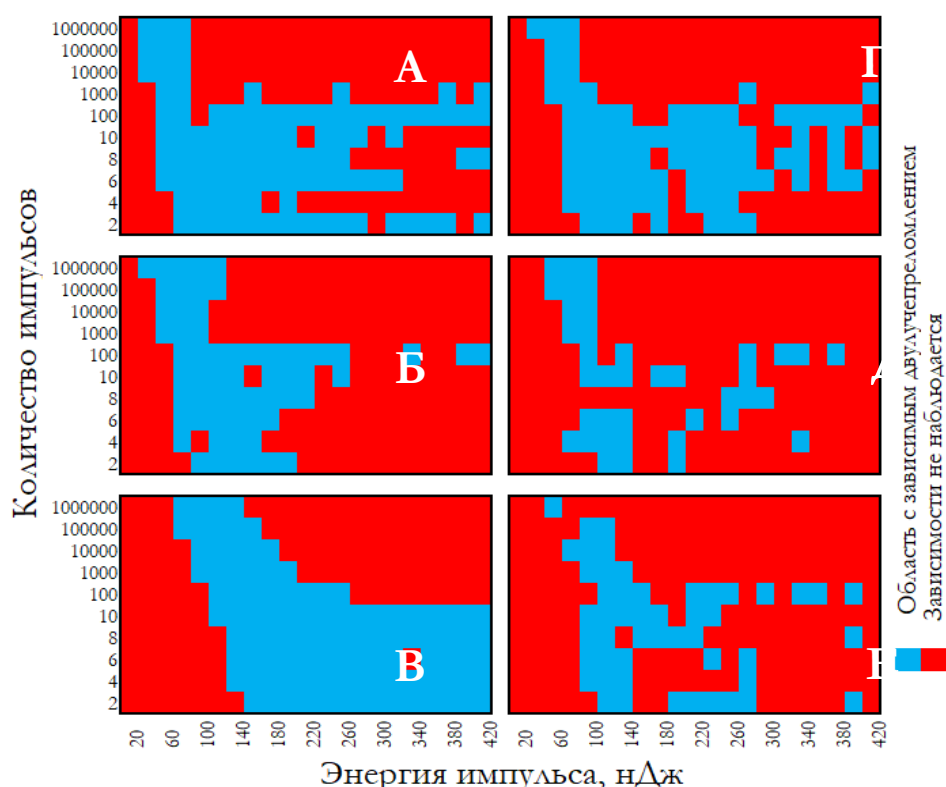


Рисунок 2. Карты режимов лазерного модифицирования НПС 500-550 с зависимой ориентацией медленной оси образованных двулучепреломляющих микроструктур, где температура ликвационной обработки составила А) 500°C , Б) 515°C , В) 520°C , Г) 525°C , Д) 530°C , Е) 550°C .

Для образцов с ликвационной обработкой при 520°C наблюдается самый широкий интервал параметров записи, позволяющий управление ориентацией медленной оси двулучепреломления образованных наноструктур с заданной точностью. При увеличении температуры ликвационной термообработки наблюдается резкое увеличение разброса ориентации медленной оси.

Таким образом, в данной работе получены данные о формировании двулучепреломляющей структур в объеме НПС, прошедших ликвационную термообработку при различных температурах. Показано, что оптимальной средой для записи информации является НПС, прошедшее термообработку при 520°C , как с точки зрения скорости формирования двулучепреломления, так и с точки зрения отклонения угла медленной оси двулучепреломления от заданного. В дальнейшем планируется проведение работ по подбору оптимальных режимов записи с минимальным

стандартным отклонением параметров записываемых микроструктур от заданных, что обеспечит надежность считывания информации.

Список литературы

1. Zhang J. et al. Seemingly unlimited lifetime data storage in nanostructured glass //Physical review letters. – 2014. – Т. 112. – №. 3. – С. 033901.
2. Lipatiev A. S. et al. Multilevel data writing in nanoporous glass by a few femtosecond laser pulses //Applied optics. – 2018. – Т. 57. – №. 4. – С. 978-982.
3. Fedotov S. S. et al. 3-bit writing of information in nanoporous glass by a single sub-microsecond burst of femtosecond pulses //Optics letters. – 2018. – Т. 43. – №. 4. – С. 851-854..
4. Полякова И.Г. Нижняя и верхняя границы области метастабильной несмешиваемости в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // Физика и химия стекла. – 1997. – Т.23, №1. – С. 68-84.

УДК 666.266.6:66.047.72:620.22

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

ОБРАТИМАЯ ЛАЗЕРНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ
ЛИТИЕВОНИОБИЕВОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА**Наумов Андрей Сергеевич** - студент 2 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, email: andreynaum13@mail.ru;**Липатьев Алексей Сергеевич** - к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;**Лотарев Сергей Викторович** - к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;**Савинков Виталий Иванович** - к.т.н., с.н.с. Международного центра лазерных технологий;**Сигаев Владимир Николаевич** - д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева;

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

Работа посвящена изучению процессов кристаллизации литиевоиобиевосиликатного стекла фемтосекундным лазерным пучком с целью оптимизации роста кристаллических треков LiNbO_3 . Установлены оптимальные параметры фокусировки лазерного пучка, позволяющие сформировать протяженные нанопериодических кристаллических структур LiNbO_3 . Впервые продемонстрирован метод аморфизации кристаллов ниобата лития фемтосекундным лазерным пучком в литиевоиобиевосиликатном стекле, позволяющий достичь полного расплавления участка кристаллического трека LiNbO_3 , а также показана возможность его перезаписи.

Ключевые слова: литиевоиобиевосиликатное стекло, лазерная кристаллизация, ниобат лития, LiNbO_3 , ФС лазер.

REVERSIBLE LASER CRYSTALLIZATION OF LITHIEVONI BIOSILICATIC GLASS

Naumov A.S., Lipatiev A.S., Lotarev S.V., Savinkov V.I., Sigaev V.N.

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

The work is devoted to the study of the processes of crystallization of lithium niobosilicate glass by a femtosecond laser beam in order to optimize the growth of the LiNbO_3 crystal tracks. The optimal focusing parameters of the laser beam, leading to the growth of extended nanopericodic LiNbO_3 crystalline tracks, have been established. The method of amorphizing lithium niobate crystals by a femtosecond laser beam in lithium niobiumsilicate glass was demonstrated for the first time, which allows to achieve complete melting of a region of the LiNbO_3 crystal track, and also shows the possibility of its rewriting.

Key words: lithium niobium silicate glass, laser crystallization, lithium niobate, LiNbO_3 crystal, fs-laser.

Развитие цифровых технологий, оптоэлектроники, волоконной и интегральной оптики определяет актуальность получения материалов с высокими нелинейно-оптическими характеристиками. В силу дороговизны и сложности получения сегнетоэлектрических монокристаллов высокого качества в последние годы стремительно развиваются методы выделения нелинейно-оптических фаз в объеме стекла. Новейшим направлением в данной области является лазерная обработка, позволяющая формировать микро- и наноразмерные структуры с отличным от стекломатрицы показателем преломления [1]. Создание гибридных материалов посредством лазерной обработки, сочетающих свойства стекла и кристаллов, может стать инновационным направлением развития современных оптических технологий.

Анализ уже исследованных стеклообразующих систем и современных работ по лазерной кристаллизации показывает, что с точки зрения физико-химических, технологических и кристаллизационных особенностей, большой интерес представляют литиевоиобиевосиликатные (ЛНС) стекла. В них возможно выделение кристалла LiNbO_3 , обладающего выдающимися нелинейно-оптическими свойствами [2,3]. Ккристаллы ниобата лития легко выделяются как на поверхности, так и в объеме стекла в качестве единственной кристаллической фазы. Однако, несмотря на перспективы использования

устройств, состоящих из сегнетоэлектрических кристаллов LiNbO_3 , выделенных в объеме стекла, задача формирования протяженного однородного кристаллического канала, обладающего волноводными свойствами, на сегодняшний день так и не решена. До сих пор еще не демонстрировались возможности применения нелинейно-оптических свойств кристаллических волноводов, что повышает актуальность данного направления исследований. Работа посвящена изучению процессов кристаллизации ЛНС стекла ФС лазерным пучком с целью оптимизации роста кристаллических треков LiNbO_3 и повышения их однородности.

В рамках исследований синтезированы стекла ЛНС системы, содержащие от 25 до 34 мол.% SiO_2 при эквимолярном соотношении оксидов Li_2O к Nb_2O_5 , что соответствует стехиометрическому составу кристалла LiNbO_3 . Синтез стекла производился из сырьевых материалов марки «ОСЧ» в платиновом тигле емкостью 50 мл. Расплав выдерживали в течение 1 ч при максимальной температуре 1400 °С. Выработка стекла производилась методом прессования расплава между двумя холодными стальными плитами.

Для экспериментов по лазерному модифицированию стекла использовался ФС лазер Pharos SP в режиме генерации импульсов длительностью 180 фс с частотой следования 200 кГц. Полученные кристаллические структуры были изучены при помощи поляризационного оптического

микроскопа Olympus BX61 с приставкой для количественного микроанализа двулучепреломления Abrio. Информация о составе и ориентации сформированных кристаллических структур получена методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), с использованием конфокального КРС-микроспектрометра «ИНТЕГРА Спектра».

Ранее в работе [4] была показана возможность кристаллизации ЛНС стекла состава $33\text{Li}_2\text{O} \cdot 33\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 34\text{SiO}_2$ (здесь и далее мол.%) ФС лазерным пучком, сфокусированным через объектив Olympus 20X (NA = 0,45). В ходе работы были получены результаты, позволяющие говорить о том, что использование перетяжки лазерного пучка с эллиптическим сечением повышает однородность формируемых, но зернистость и поликристалличность структуры при этом сохраняется, что снижает их практическую значимость. Однако таким образом были получены кристаллические треки, центральная часть которых имеет ориентацию медленной оси двулучепреломления, зависящую от ориентации плоскости поляризации лазерного излучения и всегда составляющую с ней прямой угол. Аналогичный результат был получен ранее в работе [5], где лазерным пучком проводилась кристаллизация ЛНС стекла, и были получены нанопериодические кристаллические структуры. Учитывая, что авторы [5] в экспериментах использовали объектив с числовой апертурой 0,6, было принято решение перейти к более жёстким условиям фокусировки лазерного пучка.

В настоящей работе лазерный пучок фокусировали при помощи объектива Olympus 50X (NA = 0,65). Увеличение плотности фокусировки позволило снизить пороговую величину энергии лазерного излучения, обеспечивающую стабильный рост кристаллических треков, до 150 нДж (при скорости сканирования лазерным пучком 70 мкм/с) и повысить скорость роста кристаллов до 400 мкм/с (при энергии импульсов 400 нДж). Микроанализ ориентации медленной оси двулучепреломления сформированных кристаллических треков позволяет утверждать, что повышение плотности фокусировки лазерного пучка приводит к повышению их однородности в сравнении с результатами, полученными ранее [4]. Вместе с тем зависимость ориентации медленной оси двулучепреломления от направления поляризации

лазерного излучения говорит о нанопериодичности сформированных структур [5] и доказывает возможность управляемого вращения полярной оси c в кристаллических дорожках, состоящих из сегнетоэлектрического LiNbO_3 [2]. Полученные результаты позволяют сделать вывод об определяющей роли параметров фокусировки лазерного пучка в процессе кристаллизации ЛНС стекла.

Недавно для лантаноборогерманатного стекла, близкого по составу к выделяющейся в нем сегнетоэлектрической фазе LaBGeO_5 , была предложена методика локальной «аморфизации» сформированных кристаллических треков за счет их плавления быстро перемещающимся ФС лазерным пучком с высокой частотой следования импульсов [6]. Развивая этот подход для треков, состоящих из кристаллов нестеклообразующего состава, мы применили эту методику к кристаллическим трекам LiNbO_3 и исследовали влияние параметров ФС лазерного пучка на процесс их аморфизации [7]. Существенно, что исследования проводились на кристаллических дорожках с зернистой поликристаллической структурой. Как известно, в отличие от LaBGeO_5 ниобат лития не обладает стеклообразующей способностью и не позволяет получать стекло без введения стеклообразователя. В связи с этим лазерный пучок с частотой следования импульсов свыше 200 кГц не позволил локально расплавить участок кристаллического трека ниобата лития выращенного лазерным излучением, сфокусированным объективом Olympus 20X [7]. В настоящей работе была предпринята попытка осуществить лазерную аморфизацию кристаллических треков, сформированных в объеме стекла пучком, сфокусированным объективом Olympus 50X. Для экспериментов по лазерной аморфизации в стекле $33\text{Li}_2\text{O} \cdot 33\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 34\text{SiO}_2$ при скорости сканирования 30 мкм/с и энергией импульсов 380 нДж были получены кристаллические треки с поляризационно-зависимой ориентацией медленной оси двулучепреломления (рис. 1,а), что свидетельствует о наличии в их структуре прослоек, близких по составу SiO_2 [5]. Это повышает их стеклообразующую способность и должно благоприятно повлиять на процесс лазерной аморфизации.

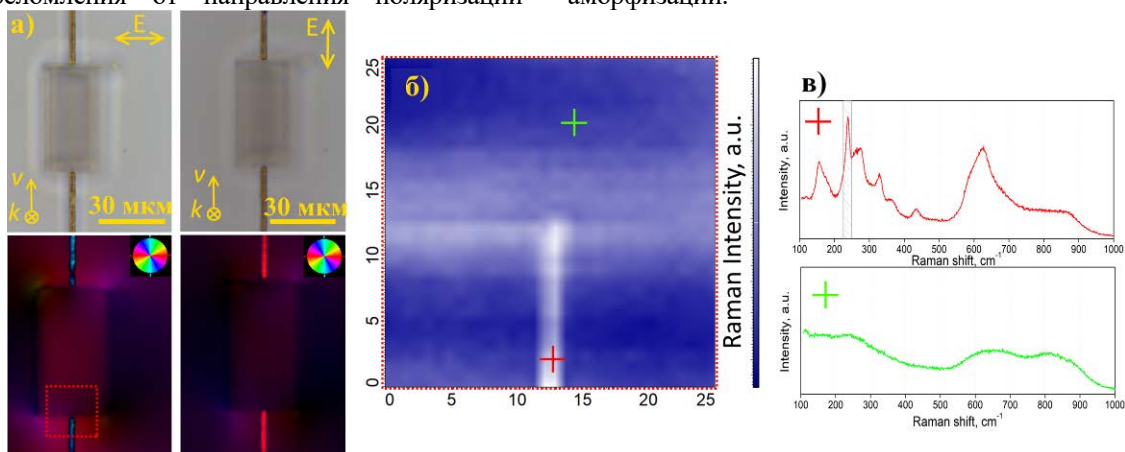


Рис.1. Результат аморфизации кристаллических треков ФС лазерным излучением: а) оптические фотографии (сверху) и псевдоцветовая карта ориентации медленной оси двулучепреломления (снизу) аморфизированной области; б) карта и спектры КРС выделенной области на изображении (а).

В ходе работы был определен оптимальный режим лазерной аморфизации при энергии импульсов в диапазоне 300-400 нДж, позволяющий полностью расплавить заданный участок кристаллических треков, состоящий из кристаллов LiNbO_3 (рис.1,а). Карта спектров КРС (рис.1,б) области в диапазоне 225-250 см^{-1} , включающей пик монокристалла LiNbO_3 (рис.1,в), связанный с деформацией каркаса Nb-O [8], подтверждает

полную аморфизацию кристаллического трека. Верхняя граница диапазона энергии импульса, обеспечивающих аморфизацию кристаллического трека, обусловлена появлением кристаллической фазы на краях спиральной траектории движения лазерного пучка (рис.2,б). Нижняя граница соответствует неполному расплавлению кристаллического трека, что требует многократного прохода (рис.2,а).

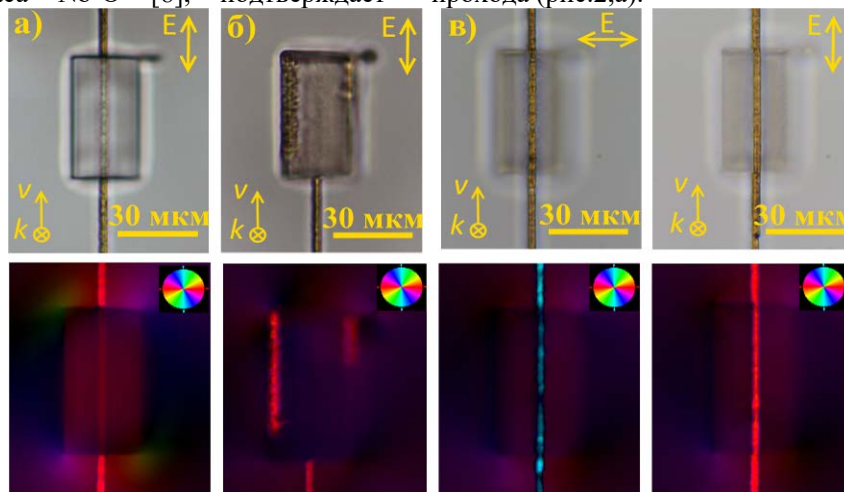


Рис.2. Оптические снимки (сверху) и псевдоцветовая карта ориентации медленной оси двулучепреломления (снизу): а) неполная аморфизация кристаллических треков при недостаточной энергии импульса; б) побочная кристаллизация на границе области стирания при избыточной энергии импульса; в) «перезапись» кристаллической дорожки лазерным излучением.

Таким образом, аморфизация кристалла LiNbO_3 стала возможной благодаря сочетанию нескольких факторов. Первый – фокусировка лазерного пучка при помощи объектива Olympus 50X, который обеспечивает рост более тонкого кристаллического трека, что уменьшает рассеяние лазерного луча, используемого при аморфизации. Вторым фактором является наличие стеклообразователя в нанопериодической структуре кристаллического трека. Кроме того более плотная фокусировка дает в четыре раза меньшую площадь перетяжки лазерного луча, обеспечивая более строгую зону лазерного нагрева, в которой стекло быстро охлаждается, исключая последующую перекристаллизацию.

С практической точки зрения локальная аморфизация имеет смысл, если целостность кристаллического трека может быть восстановлена. Для процесса рекристаллизации «стертой» части ФС лазерным пучком оставшаяся его часть служила затравочным кристаллом. В работе показана возможность перезаписи «стертых» участков кристаллических треков, состоящих из нестеклообразующего LiNbO_3 (рис.2,в), и восстановления их целостности, как это было заявлено ранее для LaBGeO_5 [6]. и таким образом продемонстрирована обратимость процесса лазерной кристаллизации ЛНС стекла сфокусированным фемтосекундным лазерным пучком. Процесс аморфизации не накладывает принципиальных ограничений на повторный рост кристаллических треков на стертых участках и может использоваться в качестве дополнения к процессу записи кристаллических структур состоящих из сегнетоэлектрического ниобата лития.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 17-73-20324).

Список литературы

1. Komatsu T., et al. Laser patterning and growth mechanism of orientation designed crystals in oxide glasses: A review //Journal of Solid State Chemistry. – 2019. – Т. 275. – С. 210-222.
2. Veenhuizen K. et al. Ferroelectric domain engineering of lithium niobate single crystal confined in glass //MRS Communications. – 2019. – С. 1-6.
3. Cao J. et al. Femtosecond Laser-Induced Crystallization in Glasses: Growth Dynamics for Orientable Nanostructure and Nanocrystallization //Crystal Growth & Design. – 2019.
4. Наумов А. С. и др. Формирование кристаллических каналов ниобата лития фемтосекундным лазерным пучком //Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – №. 3 (184).
5. Cao J. et al. Pulse energy dependence of refractive index change in lithium niobium silicate glass during femtosecond laser direct writing //Optics express. – 2018. – Т. 26. – №. 6. – С. 7460-7474.
6. Lipatiev A. S. et al. Crystal-in-glass architecture engineering: writing, erasing and rewriting by a femtosecond laser beam //CrystEngComm. – 2018. – Т. 20. – №. 22. – С. 3011-3015.
7. Наумов А. С. и др. Лазерное формирование кристаллических структур сложной геометрии в литиево-ниобиево-силикатном стекле //Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – №. 2 (198). – С. 131-133.
8. Sanna S. et al. Raman scattering efficiency in LiTaO_3 and LiNbO_3 crystals //Physical Review B. – 2015. – Т. 91. – №. 22. – С. 224302.

УДК 666.112.2

Павлова А.Д., Лотарев С.В., Липатьев А.С., Сигаев В.Н.

ФЕМТОСЕКУНДНОЕ ЛАЗЕРНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ СВИНЦОВОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА С87-2

Павлова Алина Дмитриевна, студент кафедры химической технологии стекла и ситаллов alina-pavlova99@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

Сигаев Владимир Николаевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов

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

125480, Москва, ул.Героев Панфиловцев, д. 20

В работе описываются эксперименты по фемтосекундному лазерному модифицированию многокомпонентного свинцовосиликатного стекла марки С87-2, применяющегося в производстве микроканальных пластин. Исследован характер модифицирования при различных значениях энергии и частоты следования лазерных импульсов и скорости перемещения пучка. Данные конфокальной КР-спектроскопии указывают на возможное повышение содержания катионов свинца в центре модифицированной области.

Ключевые слова: микроканальные пластины, свинцово-силикатное стекло, фемтосекундная лазерная модификация, локальная перестройка, спектры комбинационного рассеяния

FEMTOSECOND LASER-INDUCED MODIFICATION OF S87-2 LEAD SILICATE GLASS

Pavlova A.D., Lotarev S.V., Lipatiev A.S., Sigaev V.N.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russian, Moscow, Russia

The paper describes experiments on femtosecond laser-induced modification of multicomponent lead silicate glass S87-2 used in the production of microchannel plates. The character of the modification at different values of the energy and repetition rate of laser pulses and the beam scanning speed was investigated. Confocal Raman spectroscopy indicates a possible increase in the content of lead cations in the center of the modified region.

Keywords: microchannel plates, lead silicate glass, femtosecond laser modification, local restructuring, Raman spectra

Один из важных компонентов современной оптоэлектронной техники, имеющих в своей основе стекло – это микроканальные пластины (МКП), применяемые в составе многоканальных электронно-оптических преобразователей и усилителей в приборах ночного видения. Такие пластины представляет собой стеклянные призму или цилиндр, состоящий из двух частей, одна из которых – вставка с сотовой структурой, вторая – монолитное обрамление. Микроканальные вставки образованы большим количеством (500-1000) шестиугольных стеклянных сот, спеченных вместе, каждая из которых состоит из плотно спеченных между собой трубчатых отверстий с типичным диаметром от 5 до 15 мкм. Микроканальные вставки в МКП отечественного производства изготавливаются из стекла марки С87-2. Использование обусловлено наличием в составе оксида свинца, восстановление которого до чистого металла приводит к образованию резистивно-эмиссионного слоя на внутренней поверхности каналов. Процесс производства МКП включает в себя большое количество технологических стадий, что обуславливает высокие энергозатраты и длительность процесса выпуска изделий. Это хорошо отработанная но очень ресурсозатратная технология с большой долей ручного труда. Это заставляет искать новые, более эффективные к формированию микроканалов в стекле С87-2.

В последние годы с появлением нового поколения фемтосекундных лазеров активно развиваются методы пространственно-селективного модифицирования структуры материалов путем микрообработки сфокусированным лазерным пучком. Микромодифицирование фемтосекундными лазерными импульсами за счет реализации поглощения по многофотонному механизму дает уникальную возможность изменять свойства прозрачного материала как на поверхности, так и в глубине его объема, с пространственным разрешением, приближающимся к дифракционному пределу, а иногда превышающим его. При воздействии фемтосекундных импульсов с частотой следования порядка 10^5 - 10^6 Гц и более реализуется тепловой эффект, который приводит к локальному нагреву материала и запускает процессы термодиффузии ионов в градиенте температур, приводящие к локальному изменению химического состава с соответствующим изменением структуры и свойств материала, что может быть использовано для формирования канальных волноводов, селективного травления модифицированных лазером микрообластей и т.д. [1].

В рамках задачи повышения эффективности технологии МКП представляет большой интерес исследование возможности использования фемтосекундного лазерного излучения для локального понижения химической стойкости,

которое позволило бы формировать массивы микроканалов путем селективного химического травления модифицированных лазером участков стекла. В данной работе были изучен характер локальных изменений в свинцовосиликатном стекле С87-2, имеющем химический состав (мол.%): 63,7 SiO₂; 17,5 PbO; 3,2 Al₂O₃; 4,4 BaO; 10,8 Na₂O; 0,2 Bi₂O₃; 0,2 As₂O₃, в зависимости от режима воздействия фемтосекундных лазерных импульсов.

Образцы стекла для экспериментов по лазерному модифицированию были выполнены в виде плоскопараллельных пластин с полированными поверхностями. Источником лазерного излучения фемтосекундный лазер Pharos SP (Light Conversion Ltd.), генерирующий импульсы длительностью 180 фс на длине волны 1030 нм, которую стекло С87-2 не поглощает. Лазерный пучок фокусировался в стекло на глубину около 170 мкм с помощью объектива с числовой апертурой 0,5. Частота следования импульсов изменялась от 10 кГц до 1 МГц, а энергия импульса варьировалась от 50 до 1000 нДж с шагом 50 нДж. В образце были записаны массивы линий пучком, перемещающимся в плоскости образца с заданной скоростью (1 мкм/с до 1 мм/с), и массивы точек неподвижным пучком с различным числом импульсов на точку (от 10 до 10⁶). С увеличением частоты следования импульсов размер области модифицирования резко возрастал (рис 1(б)) и при значениях 200 кГц и более размер области модифицирования оказывался существенно больше диаметра перетяжки лазерного пучка,

определяющего область непосредственного поглощения энергии пучка, что говорит о значительном тепловом эффекте лазерного воздействия. При больших энергиях импульса в ряде случаев в модифицированной области появились трещины, обусловленные возникновением в стекле вокруг нагретой области напряжений, превышающих предел его прочности. Как в точках, так и в линиях при наблюдении в оптическом микроскопе Olympus X51 в режиме светлого поля (на просвет) выделяются две характерные зоны модифицирования ширина (диаметр) которых отличались примерно в 2-2,5 раза (рис. 1(в)). Можно предположить, что границы внешней области модифицирования примерно соответствуют нагреву стекла до температуры стеклования T_g . Внутри этой области в ходе лазерного модифицирования температура превышала T_g , и структура и показатель преломления стекла, переходящего в пластичное состояние, необратимо изменялись под действием повышенного давления, возникающего в области, нагретой до высоких температур в постоянном объеме. Внутренняя область модифицирования предположительно обусловлена формированием расплава при лазерном модифицировании. Именно в этой зоне можно ожидать заметной термодиффузии и локального сдвига химического состава. В целом диаметр модифицированной области увеличивается в линейной пропорции к энергии импульсов при прочих равных условиях и в исследованном диапазоне энергий импульсов изменялся на порядок.

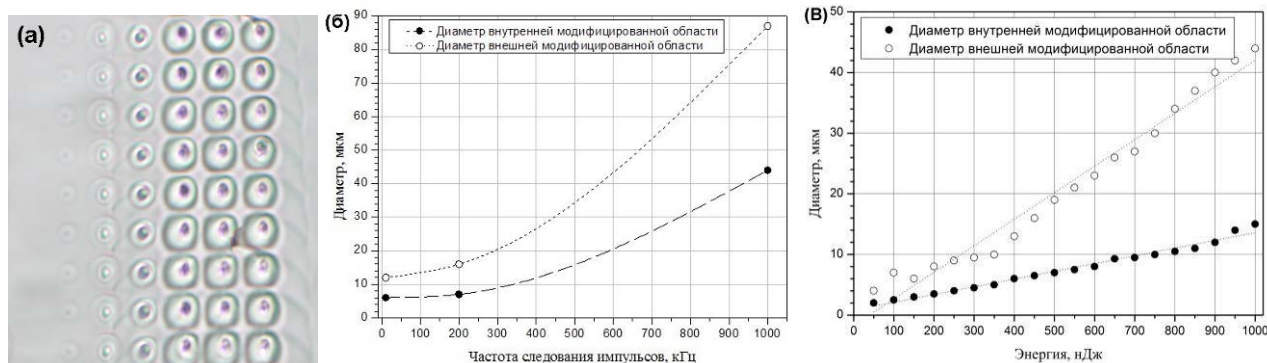


Рисунок 1 – Микрофотография точек, записанных неподвижным пучком с импульсами различной энергии (вид сверху, справа налево – 10, 10², 10³, 10⁴, 10⁵, 10⁶ импульсов) (а), зависимость диаметров внутренней и внешней области модифицирования от частоты следования импульсов с энергией 450 нДж (б) и от энергии импульса при частоте следования 200 кГц (в)

Для анализа изменений структуры и состава стекла в модифицированной области использовалась конфокальная спектроскопия КР. Спектры КР записывались с помощью КР-спектрометра Nanofinder в составе зондовой нанолaborатории «ИНТЕГРА Спектра» (НТ-МДТ) с возбуждением синей линией аргонового лазера (488 нм) с поперечным пространственным разрешением около 0,5 мкм. Для ряда линий были измерены спектры КР в различных точках поперечного сечения записанных линий. В линиях, записанных при высоких скоростях перемещения пучка (десятки мкм/с и выше) заметных изменений в спектрах КР по сравнению со спектром исходного стекла выявить

не удалось. В линиях, записанных при малых скоростях перемещения наблюдалось изменение формы пиков спектра КР. Так, для линии, записанной импульсами с энергией 400 нДж и частотой следования 1 МГц при скорости перемещения пучка 1 мкм/с были отмечены изменения в спектре КР в центре поперечного сечения модифицированной области по сравнению с периферийной зоной сечения (рис. 2) в диапазоне 700-1200 см⁻¹, где в спектрах КР силикатных, и в частности свинцовосиликатных стекол, находятся полосы, обусловленные колебаниями кремниевокислородных тетраэдров [SiO₄] с различным соотношением числа мостиковых и

немостиковых атомов кислорода [2,3]. Обращает на себя внимание изменение формы вершины пика, представляющего собой суперпозицию этих полос, в области $900-1060\text{ см}^{-1}$ (вставка на рис. 2), а именно уменьшение интенсивности в максимуме при $\sim 1050\text{ см}^{-1}$, обусловленном вкладом групповых колебаний тетраэдров Q^3 , содержащих три мостиковых атома кислорода, относительно плеча при $\sim 970\text{ см}^{-1}$, обусловленного колебаниями тетраэдров Q^2 , содержащих два мостиковых атома кислорода. Таким образом, в центре модифицированной области содержание немостиковых кремневокислородных связей возрастает, и связность стеклообразующего каркаса уменьшается, что требует увеличения содержания в этой области катионов-модификаторов. Однако на примере различных оксидных стекол известно, что щелочные и щелочноземельные катионы, наоборот, как правило, мигрируют на периферийную зону области модифицирования фемтосекундными лазерными импульсами, и их концентрация в центре модифицированной области понижается [1]. Следовательно, с учетом состава стекла С87-2 некоторое увеличение доли немостиковых кислородов в центре модифицированной области можно объяснить увеличением содержания катионов свинца.

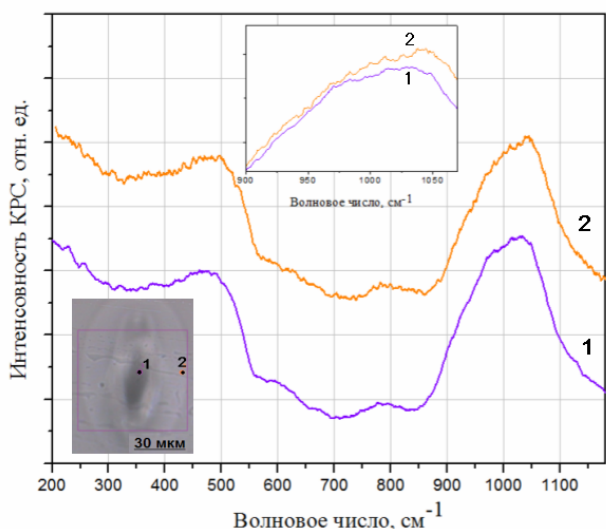


Рисунок 2 – Спектры КР записанные на поперечном сечении линии, сформированной пучком с частотой следования импульсов 1 МГц, энергией импульса 400 нДж и скоростью перемещения пучка 1 мкм/с в точках показанных на фотографии. На вставке приведен увеличенный фрагмент спектра в диапазоне $900-1060\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, была исследована морфология точек и линий, записанных фемтосекундным лазерным пучком в объеме свинцовосиликатного стекла С87-2, при разных режимах лазерного воздействия. Характер изменений спектров КР модифицированных областей, сформированных фемтосекундными лазерными импульсами в стекле С87-2 при низких скоростях сканирования и высокой частоте следования импульсов (1 МГц), обусловившей сильный тепловой эффект лазерного воздействия, указывает на возможное увеличение содержания катионов свинца в модифицированной области, тогда как при малых частотах следования импульса и высоких скоростях сканирования спектры КР идентичны по всему сечению записанных в стекле линий, и существенного изменения химического состава не происходит. Для непосредственного подтверждения и более детального анализа изменения химического состава в модифицированных областях необходимо проведение микроанализа элементного состава электронно-микроскопическими методами. Обнаруженное изменение химического состава стекла в центре модифицированной области создает основу для поиска реагентов и условий химического травления, которые позволят селективно вытравливать модифицированные лазерным пучком области и эффективно формировать в исследуемом стекле массивы микроканалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-03-01363).

Список литературы

1. T.T. Fernandez, *et al.* Bespoke photonic devices using ultrafast laser driven ion migration in glasses. *Progress Mater. Sci.* 2018, V.94, P.68-113.
2. D.V. Sampaioa, *et al.*, Raman scattering and molecular dynamics investigation of lead metasilicate glass and supercooled liquid structures // *J. Non-Cryst. Solids.* 2018. V. 499. P. 300-308.
3. I. Ben Kacem, *et al.*, Structure and properties of lead silicate glasses and melts// *Chem. Geol.* 2017. V. 461. P. 104-114.

УДК 549.212:542.943-92

Парамонова Н.Д., Вартанян М.А.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ (ОБЗОР)

Парамонова Надежда Дмитриевна, магистр кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, e-mail: paramonova-nd@mail.ru;

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

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

Рассмотрено применение углеродных нанотрубок для получения керамических композитов на основе оксида алюминия. Перечислены основные методы получения гомогенного распределения углеродных нанотрубок в керамической матрице.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, композиты, корунд, модифицирование.

MODIFICATION OF CARBON NANOSTRUCTURES FOR PRODUCTION CERAMIC COMPOSITES (REVIEW)

Paramonova N.D., Vartanyan M.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Russia, Moscow, 125047, Miusskaya square, 9.

The use of carbon nanotubes for the production of ceramic composites based on aluminum oxide is considered. The main methods for obtaining a homogeneous distribution of carbon nanotubes in a ceramic matrix are listed.

Key words: carbon nanotubes, composites, corundum, modification.

Современное развитие новых технологий требует создания конструкционных материалов, которые способны работать при высоких температурах, а также обладают высокой прочностью, твердостью, износостойкостью, термостойкостью, трещиностойкостью, низким коэффициентом трения. Основным недостатком керамических материалов является их хрупкость, низкая трещиностойкость, а также ненадежность при использовании в условиях ударных нагрузок. Таким образом, наиболее актуальной задачей на сегодняшний день является повышение механических и эксплуатационных свойств керамики за счет увеличения ее прочности и трещиностойкости.

Перспективным материалом для создания керамических композитов являются углеродные нанотрубки (УНТ). Они имеют высокие механические характеристики, высокий модуль упругости, химически инертны, а отношение их длины к диаметру может достигать нескольких сотен. Однако существует ряд проблем, ограничивающих использование углеродных нанотрубок при производстве керамики. Основной проблемой является сложность разделения пучков нанотрубок и их равномерного распределения по объему керамической матрицы. Влияние УНТ на процесс спекания и микроструктуру получаемого материала детально не изучено. Также углеродные нанотрубки подвергаются окислению на воздухе при температурах выше 600°C, что требует восстановительной среды при спекании таких керамических изделий для исключения выгорания нанотрубок [1].

Методы производства УНТ часто приводят к тому, что нанотрубки переплетаются между собой и образуют агломераты. В процессе роста также может происходить прилипание УНТ друг к другу или самопроизвольная агрегация. Например, однослойные УНТ как правило связываются в пучки, которые позволяют снизить поверхностную энергию отдельных нанотрубок. Использование таких переплетенных структур не эффективно для улучшения прочностных характеристик материалов. В большинстве случаев агломерация углеродных нанотрубок приводит к полной потере всех полезных свойств, а в некоторых случаях к ухудшению свойств конечных композиционных материалов.

Таким образом, изначально необходимо добиваться однородного распределения УНТ при приготовлении дисперсии. Существует два различных подхода к получению гомогенной дисперсии УНТ: механический и химический. Механические методы - это ультразвуковое воздействие и механическое измельчение. Химические методы, например, могут использовать поверхностно-активные вещества или присоединение функциональных групп к нанотрубкам для изменения их поверхностной энергии.

При воздействии ультразвуком, как правило, наблюдается разламывание нанотрубок, изгибы, волнистость, а также появление трещинообразных разломов, рваных краев внешних стенок и графитовых слоев многослойных УНТ. Разрушение многослойных УНТ начинается на внешних слоях и идет по направлению к центру. При таком

воздействии могут измениться свойства нанотрубок, например, снижается температура начала окисления от 600°C до 500°C для многослойных УНТ. Поэтому морфология диспергированных УНТ в суспензии и изначальная морфология могут сильно отличаться. Таким же сильно разрушающим методом является механическое измельчение в шаровых мельницах, поскольку при длительном воздействии происходит сильное разрушение внешних стенок УНТ. Это приводит к появлению большого количества аморфного углерода, присутствие которого снижает качество получаемого материала.

Одним из перспективных химических методов является функционализация, которая заключается во введении определенных функциональных групп на УНТ. Например, с помощью присоединения алкеновых групп к стенкам УНТ увеличивается растворимость в органических растворителях (тетрахлорфуран, хлороформ, диметилформамид). Самым распространенным химическим воздействием на УНТ является обработка различными кислотами (плавиковая, азотная, серная) в течение нескольких часов. При этом сначала удаляются металлические частицы катализатора, оставшиеся после синтеза УНТ, а затем удаляется аморфный углерод и другие нежелательные примеси. Однако кислотное воздействие утончает нанотрубки и ухудшает их прочность примерно на 15 %, поэтому его следует применять с осторожностью и непродолжительное время. Также можно использовать поверхностно-активные вещества, которые адсорбируются на поверхности УНТ, приводя к тому, что отталкивающие силы становятся преобладающими над силами притяжения. В качестве таких веществ могут применяться додецилсульфат натрия, поливиниловый спирт, додецилтриметиламмоний бромид, декстрин, гуммиарабик. Недостаток данного метода заключается в том, что поверхностно-активные вещества, как правило, являются нежелательными в конечном материале и должны быть удалены, но это не всегда удается. Еще один способ получения дисперсии УНТ состоит в том, чтобы попытаться вырастить их прямо на матрице упрочняемого материала. Однако для роста УНТ необходимо применение катализаторов, остатки которых трудно удаляются из готового порошка и могут сильно ухудшать прочностные характеристики получаемых материалов.

Еще один метод – декорирование УНТ. Под декорированием обычно понимают покрытие веществами, которые не образуют прочных химических связей с поверхностными атомами [5]. Однако в некоторых случаях может наблюдаться слабое химическое или электростатическое взаимодействие. Методы декорирования: физическое напыление, химическое осаждение из газовой фазы или из растворов, золь-гель метод и другие. Декорирование УНТ может быть проведено различными веществами (оксидами, карбидами металлов и т. д.).

Рассмотрим основные методы получения равномерного распределения УНТ в композите [3]: *Метод смешения на молекулярном уровне.* Этот способ получения равномерного распределения углеродных нанотрубок в объеме керамического композита – один из наиболее удачных методов. Однако этот метод требует функционализации УНТ, которая может привести к ухудшению их механических свойств. Модуль упругости УНТ постепенно уменьшается с увеличением степени функционализации. Также минусом использования этого метода является факт агломерации углеродных нанотрубок при использовании больших концентраций армирующих волокон (более чем 1,8 %об.).

Золь-гель метод. Это эффективный способ для получения гомогенной дисперсии углеродных нанотрубок в матрице оксида алюминия, позволяющий увеличить прочность керамического композита. Однако, как и смешение на молекулярном уровне, золь-гель метод может приводить к агрегации УНТ. Это приводит к снижению прочности из-за неоднородности распределения УНТ в композиционном материале. Также низкая прочность композита может объясняться тем, что золь-гель метод не обеспечивает достаточно прочное соединение между поверхностями нанотрубок и частиц оксида алюминия.

Метод гетерокоагуляции. Метод заключается в покрытии углеродных нанотрубок частицами оксида алюминия. При этом используются поверхностно-активные вещества, вызывающие электростатическую силу притяжения. При таком методе можно добиться равномерного распределения УНТ в матрице (2 %масс.) и улучшения прочности композита на 25 %. Минусом метода гетерокоагуляции является необходимость использования поверхностно-активных веществ, что вносит в материал дополнительные примеси и снижает прочностные свойства будущего композита.

Сушка при распылении. Также используется метод сушки распылением, чтобы рассеять углеродные нанотрубки с нанопорошком оксида алюминия для формирования композитного порошка с частицами сферической формы. Этот метод включает в себя предварительное смешивание керамического порошка и углеродных нанотрубок в водном растворе поливинилового спирта. Затем полученный шликер сушат с помощью горячего газового распыления в специальной камере. С помощью данного метода получается равномерное распределение УНТ как на поверхности, так и в объеме полученных сферических частиц. Минусом сушки при распылении является повышенная пористость полученных агломератов (30-40 %) и соответственно высокая остаточная пористость после спекания материала.

Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD). Метод химического осаждения из газовой фазы подразумевает получение композита при выращивании углеродных нанотрубок

непосредственно на поверхности порошка оксида алюминия. Данный метод позволяет получить равномерное распределение армирующих волокон в композите, но с низкой скоростью и малым выходом чистых нанотрубок. Прочность полученного композита на основе оксида алюминия может увеличиться на 11,6 % при содержании УНТ около 1,5% масс. Недостатком данного метода является наличие остатков металлического катализатора, использованного при химическом осаждении. Катализатор может приводить к появлению дефектов на стенках УНТ, а также оставаться на растущей углеродной нанотрубке. Также примеси катализатора не должны влиять на свойства полученного композита, поэтому необходима очистка УНТ от катализатора.

В работе [4] также предложен способ получения композиционных материалов на основе оксида алюминия и многостенных углеродных нанотрубок в сверхкритических флюидах, используя в качестве рабочей среды воду, гексан и их смесь. Такие материалы можно эффективно использовать в различных областях электроники, а также в качестве легирующих добавок. Для сравнения данные композиты были также получены гидротермальным и золь-гель методом. После синтеза очищенные углеродные нанотрубки кипятили 6 часов в концентрированном растворе азотной кислоты для их функционализации кислородсодержащими группами. В навеску из УНТ добавляли водный раствор нитрата алюминия и диспергировали 1 час в ультразвуковой ванне. Массовое соотношение углеродных нанотрубок к оксиду алюминия составило 1:1. После этого добавляли дистиллированную воду или гексан и выдерживали при постоянной температуре в предварительно нагретой печи. Охлаждение производилось таким образом, что полученный продукт оставался практически сухим, так как флюид конденсировался вне контейнера с углеродными нанотрубками. Затем полученный композит сушили в течение 3 часов.

В результате исследования наблюдалось равномерное покрытие углеродных нанотрубок частицами оксида алюминия по всей длине УНТ при использовании смеси гексан-вода. В водной среде оксид алюминия и углеродные нанотрубки не образуют единой структуры. Таким образом, использование смеси гексан-вода позволяет избежать продуктов карбонизации гексана за счет окисления их водой. Данный метод синтеза в сверхкритических флюидах реализуется в одну стадию, а также требует более мягких условий по сравнению с использованием чистой воды, что является технологически более выгодным. Если использовать отдельно гексан или воду, то не удастся достичь плотного покрытия углеродных нанотрубок оксидом алюминия, либо в композите наблюдаются примеси продуктов карбонизации гексана [4].

Таким образом, углеродные нанотрубки - это перспективный материал для получения прочных керамических композитов. Большое влияние

оказывает сила взаимодействия углеродных нанотрубок с матрицей исходного оксида. От силы сцепления углеродных нанотрубок с керамической матрицей зависит будущая прочность композиционного материала [6].

Углеродные нанотрубки имеют на поверхности различные функциональные группы, которые определяют их свойства. Для улучшения свойств будущих композитов необходимо использовать поверхностную модификацию углеродных нанотрубок различными методами, а также важным свойством УНТ является их химическая чистота, поскольку при получении УНТ используются различные катализаторы, которые загрязняют УНТ и могут впоследствии влиять на свойства полученного композиционного материала.

Углеродные нанотрубки благодаря своим уникальным свойствам считаются одним из важнейших достижений материаловедения. Больше перспективы имеет введение углеродных нанотрубок в тугоплавкие оксиды металлов, что придает керамическим композитам новые свойства – например, электропроводность и повышенную теплопроводность. Однако известные методы получения таких композитов немногочисленны и имеют существенные недостатки. Поиск новых, более совершенных методов является актуальной задачей.

Список литературы

- 1) Яковлев Г. И., Полянских И. С., Шайбадуллина А. В., Гордина А. Ф., Бочкарева Т. В., Зайцева Е. А. Перспективы наномодифицирования керамических материалов строительного назначения // Интеллектуальные системы в производстве. – 2013. – №1 (21). – С. 189-192.
- 2) Игнатенкова В. В., Беспалов А. В., Гаврилов Ю. В., Грунский В. Н., Новоселов А. С. Модифицирование поверхности высокопористых проницаемых ячеистых носителей катализатора (ВПЯН) активной подложкой из углеродных нанотрубок // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Том 26, №1. – С.123-125.
- 3) Федосова Н. А. Разработка и математическое моделирование процесса получения керамоматричного композита, армированного углеродными нанотрубками: диссертация ... кандидата технических наук: 05.17.08, 05.17.11 – РХТУ им. Д.И. Менделеева – Москва, 2016. 270 с.
- 4) Новоторцев Р. Ю., Черняк С. А., Савилов С. В., Лунин В. В. Синтез композитных материалов на основе углеродных нанотрубок и оксида алюминия в сверхкритических средах // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2016. – Том 11, №1. С. 16-24.
- 5) Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены: Учебное пособие. – М.: Университетская книга, Логос, 2006. – 376 с.
- 6) Раков Э. Г. Неорганические наноматериалы: Учебное пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 477 с.

УДК

Педченко М.С., Швецов А.А., Р.Б. Акаев, К.В. Ужегов, М.О. Сенина, Д.О. Лемешев

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ

Педченко Мария Сергеевна, магистрант кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, e-mail: mpedchenko@muctr.ru;

Швецов Алексей Анатольевич, магистрант кафедры химической технологии керамики и огнеупоров.

Акаев Раджаб Багавдинович, магистрант кафедры химической технологии керамики и огнеупоров.

Ужегов Кирилл Владимирович, магистрант кафедры химической технологии керамики и огнеупоров.

Сенина Марина Олеговна, аспирант кафедры химической технологии керамики и огнеупоров

Лемешев Дмитрий Олегович, к.т.н., доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, e-mail:

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

Рассмотрена возможность производства керамики из алюмомагниевого шпинели и зависимость её свойств от применения фтористого лития в качестве спекающей добавки. Подобраны оптимальная концентрация и способ введения спекающей добавки в исходный порошок алюмомагниевого шпинели.

Ключевые слова: алюмомагнезиальная шпинель, АМШ, спекающая добавка, фторид лития.

EFFECT OF THE METHOD OF INJECTION OF SINTERING ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF MAGNESIUM ALUMINATE SPINEL

M.S. Pedchenko, A.A. Shvetsov, R.B. Akayev, K.V. Uzhegov, M.O. Senina, D.O. Lemeshev

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Russia, Moscow, 125047, Miusskaya square, 9.

The possibility of production of ceramics from alumomagnesium spinel and the dependence of its properties on the use of lithium fluoride as a sintering additive are considered. The optimal concentration and method of injection of the sintering additive into the original powder of the magnesium aluminate spinel are found.

Key words: magnesium aluminate spinel, sintering additive, lithium fluoride.

Алюмомагнезиальная шпинель – бинарное термодинамически устойчивое соединение с кубической кристаллической структурой. Она имеет высокий уровень светопропускания в обширном диапазоне излучений с длиной волны от 180 до 5000 нм, который включает 3 области: ультрафиолетовую (180-400 нм); видимую (400-700 нм) и инфракрасную (740-5000 нм). Шпинель имеет заметное преимущество по сравнению с сапфиром и AlON в диапазоне 4500-5500 нм, области, которая имеет особое значение для поисковых систем и систем электрооптической визуализации. Также шпинель обладает высокой термостойкостью, химической стойкостью по отношению к агрессивным средам, температурой плавления выше 2100°C [1, 2]. Поликристаллическая структура алюмомагнезиальной шпинели оптически изотропна. Шпинель не претерпевает полиморфных превращений и, следовательно, лишена каких-либо термически индуцированных фазовых изменений.

Благодаря своей высокой прочности и отличным свойствам светопропускания шпинель является очень привлекательным материалом для производства оптических компонентов высокой производительности, таких как линзы, ИК-окна и купола. УФ- и ИК-прозрачность в сочетании с высокой твердостью и устойчивостью к эрозии

делают шпинель отличным материалом для защитных окон для ИК-датчиков летательных аппаратов, кораблей и подводных лодок, а также ракетных куполов. Шпинель также очень перспективна для применения в качестве окон или ветровых стекол для военных автомобилей, таких как большие и пуленепробиваемые окна, благодаря своим механическим и баллистическим свойствам [3].

Хорошо известно, что для получения керамики с требуемой микроструктурой и, следовательно, желаемыми свойствами, заготовки должны спекаться до высокоплотного состояния. Для достижения максимального светопропускания прозрачная керамика должна обладать практически нулевой пористостью. Процесс спекания определяется рядом параметров, регулируя которые можно получить заданную структуру материала.

Важным требованием для производства прозрачной керамики из алюмомагниевого шпинели является использование интенсифицирующих спекание добавок, а также высокая дисперсность порошков-прекурсоров. Высокодисперсные порошки совместно со спекающими добавками, такими как V_2O_5 , CaO и LiF, хорошо зарекомендовали себя при производстве прозрачной керамики из шпинели [4, 5]. Однородное

распределение этих компонентов оказывает существенное влияние на характеристики полученной керамики.

Для получения керамики из алюмомагнезиальной шпинели использовали следующие исходные материалы: магний азотнокислый 6-водный (ЧДА), алюминий азотнокислый 9-водный (ЧДА), литий фтористый (Ч), аммиак водный (ОСЧ), углерод четырёххлористый (ОСЧ), парафин (П-2).

Прекурсор алюмомагнезиальной шпинели получали методом обратного гетерофазного соосаждения, заключавшегося в приготовлении горячего насыщенного раствора солей (нитратов магния и алюминия), взятых в соответствии со стехиометрическим соотношением (в пересчете на оксиды: Al_2O_3 – 71,67 мас.%, MgO – 28,33 мас.%), с последующим распылением в раствор осадителя. Полученный порошок подвергали помолу сухим способом (соотношение материал : мелющие тела 1:3) в планетарной мельнице. Затем в порошок шпинели вводилась добавка 0,5; 1,5; 2,5 и 3,5 мас. % фторида лития. Порошок смешивали с добавкой в планетарной мельнице двумя способами: сухим в течение 30 минут (соотношение материал : мелющие тела 1:3), мокрым в среде этилового спирта в

течение 15 минут (соотношение материал : мелющие тела : спирт 1 : 3 : 2).

В качестве временной технологической связки при полусухом прессовании использовали парафин. Формование проводили на прессе П-50 одноступенчатым полусухим прессованием при давлении 100 МПа. Образцы сушили до влажности, соответствующей влажности воздуха в лаборатории, и выжигали временную технологическую связку. Для этого размещали заготовки на огнеупорной подложке и помещали в силитовую печь. Обжиг проходил при температуре 800 °С, время выдержки – 1 час. Затем проводили обжиг керамических образцов в вакууме при температурах 1650 °С в течение 15 часов с выдержкой при максимальной температуре 3 часа. Спекание в вакууме является более интенсивным по сравнению со спеканием на воздухе. Спекание шпинели в вакууме ускоряет процесс диффузии ионов магния и дефектообразования, позволяет улучшить удаление пор и, как следствие, получать более плотную керамику.

После обжига были определены открытая пористость и средняя плотность образцов в зависимости от концентрации спекающей добавки и способа ее введения. На рис. 1 и рис. 2 показаны результаты определения открытой пористости и средней плотности.

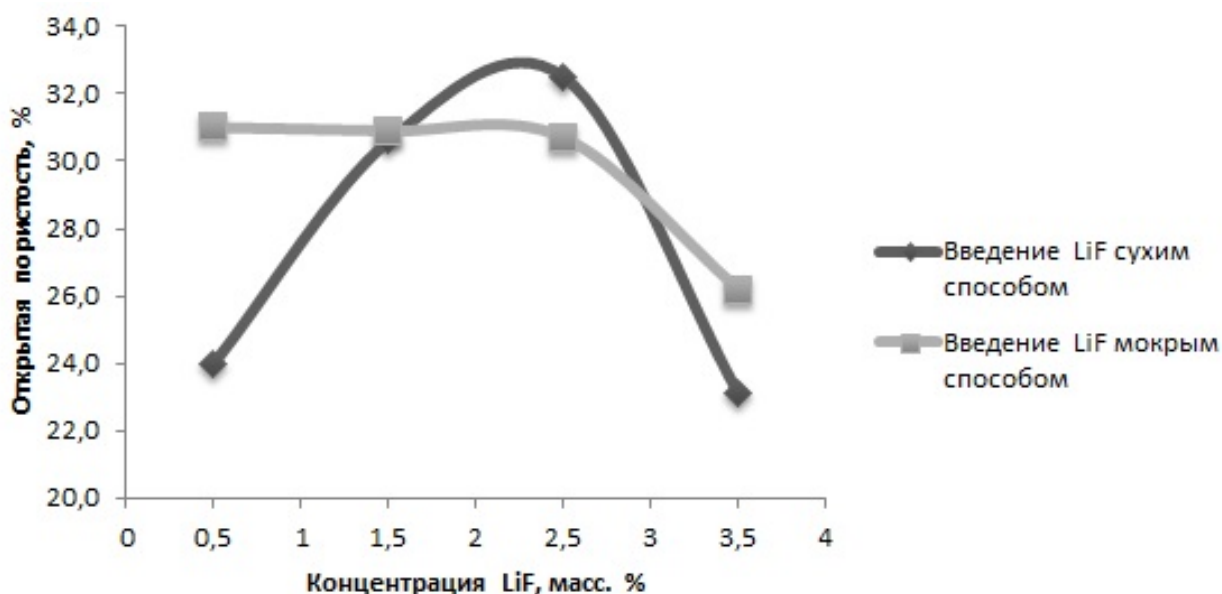


Рисунок 1 – Открытая пористость керамики со спекающей добавкой LiF, обожженной при 1650 °С.

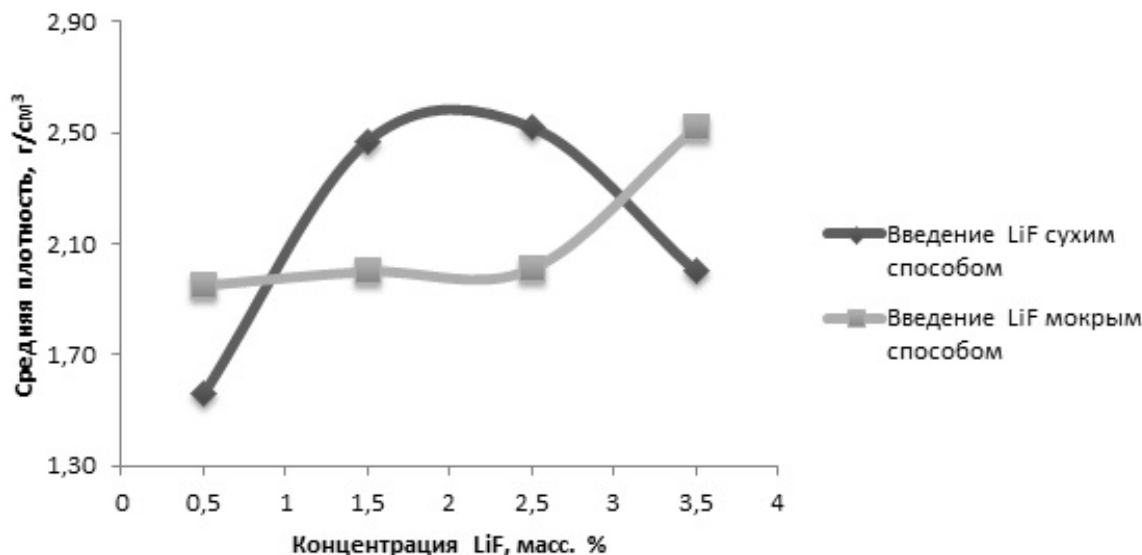


Рисунок 2 – Средняя плотность керамики со спекающей добавкой LiF, обожженной при 1650 °С.

Анализируя полученные графики, можно сделать следующие выводы. При введении фторида лития сухим способом не наблюдается четкой зависимости изменения свойств керамики с увеличением концентрации. Это можно объяснить тем, что при сухом способе введения не удается получить равномерного распределения добавки по всему объему порошка, что влечет за собой получение неравноплотности в материале. Данный вывод подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии (рис. 3). Микроструктура материала неоднородна, присутствуют крупные зерна размером до 20 мкм. Кроме того, наблюдается присутствие большого количества пор в керамике, что не позволяет достигать прозрачности. Введение же спекающей добавки мокрым способом способствует лучшему ее распределению и позволяет получать четкие зависимости пористости и плотности от концентрации LiF.

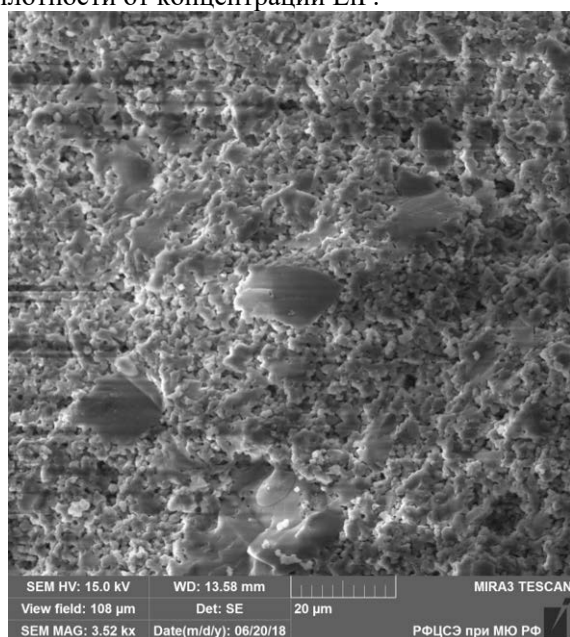


Рисунок 3 – Микроструктура образца, с добавкой, введенной сухим способом

Выводы:

Проведенная работа показала, что концентрация спекающей добавки и способ ее введения оказывают существенное влияние на свойства керамики из алюмомагнезиальной шпинели.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00507.

Список литературы

- 1) Л.Т. Павлюкова, Е.С. Лукин, Н.А. Попова. Прозрачная керамика из алюмомагнезиальной шпинели // Тезисы докладов «VII конкурс проектов молодых ученых». 2013. с. 28-29
- 2) Г.А. Выдрик, Т.В. Соловьева, Ф.Я. Харитонов. Прозрачная керамика // М.: Энергия. 1980. С. 97.
- 3) L. B. Kong, Y. Z. Huang, W. X. Que, T. S. Zhang, S. Li, J. Zhang, Z. L. Dong, D. Y. Tang auth. Transparent Ceramics. 2015.
- 4) Misawa T, Moriyoshi Y, Yajima Y, Takenouchi S, Ikegami T (1999) Effect of silica and boron oxide on transparency of magnesia ceramics. J Ceram Soc Jpn 107:343–348
- 5) M. R. du Merac, I. E. Reimanis, C. Smith, H.-J. Kleebe, M. M. Müller. Effect of impurities and LiF additive in hot-pressed transparent magnesium aluminate spinel. International Journal of Applied Ceramic Technology. 2013. №10. С. E33–E48.

УДК 666.112.2

Помигуева А.И., Федотов С.С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРЕШЕТОК В ОБЪЕМЕ НАТРИЕВОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ

Помигуева Алёна Игоревна, аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов alena_kurina@mail.ru**Федотов Сергей Сергеевич**, к.х.н., инженер Международного центра лазерных технологий**Лотарев Сергей Викторович**, к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов**Сигаев Владимир Николаевич**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов

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

125480, Москва, ул.Героев Панфиловцев, д. 20

В данной работе были исследованы условия формирования двулучепреломляющих нанорешеток в натриевогерманатных стеклах составов $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{GeO}_2$ ($x = 3; 6, 15, 19, 22$). Определены зависимости фазового сдвига в проходящем через нанорешетки свете от энергии и длительности импульсов при их записи. Показана зависимость пороговой пиковой мощности лазерного пучка, вызывающей образование нанорешеток от содержания Na_2O .

Ключевые слова: натриевогерманатные стекла, фемтосекундное лазерное модифицирование, поляризационно – зависимое двулучепреломление, нанорешетки.

FEATURES OF NANOGRATINGS INSCRIPTION IN THE VOLUME OF SODIUM GERMANATE GLASSES

Pomigueva A.I., Fedotov S.S., Lotarev S.V., Sigaev V.N.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russian, Moscow, Russia

In the present study conditions of formation of birefringent nanogratings in sodium germanate glasses of $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{GeO}_2$ ($x = 3; 6, 15, 19, 22$) composition were investigated. Dependence of nanograting retardance on pulse energy and duration was determined via quantitative birefringence microanalysis. Dependence of threshold peak intensity on sodium oxide content was revealed. According to atomic force microscopy data nanograting period was varied from 290 to 260 nm with increasing of number of pulses from $2 \cdot 10^4$ to 10^5 pulses per laser spot.

Keywords: sodium germanate glass, femtosecond laser modification, polarization-dependent birefringence, nanogratings.

В настоящее время в мире сохраняется тенденция к миниатюризации электронных и оптических устройств, созданию компьютеров и лабораторий «на чипе». Это требует разработки новых материалов и методов их модифицирования с целью получения заданного набора свойств и параметров. Источники световых импульсов фемтосекундной длительности уже занимают прочную позицию в качестве инструмента для микромодифицирования материалов, в том числе прозрачных диэлектриков. Процессы нелинейного поглощения, реализующиеся в ходе взаимодействия лазерного излучения со стеклом, позволяют модифицировать прозрачные материалы в глубине их объема с разрешением вплоть до субмикронного. Нанопериодические двулучепреломляющие структуры (нанорешетки) являются одним из наиболее интересных типов модифицирования стекла фемтосекундными импульсами. Нанорешетка представляет собой область с нанопериодическим изменением плотности, обусловленным наличием наноразмерных пор. Благодаря своему строению нанорешетки обладают двулучепреломлением формы, величина которого, определяемая по

фазовому сдвигу в проходящем свете, зависит от энергии, длительности, количества и частоты следования импульсов, а ориентация медленной оси двулучепреломления определяется направлением поляризации лазерного пучка и всегда перпендикулярна ей. Управляя данными параметрами можно создавать оптические элементы со сложным профилем двулучепреломления, оптическую память с многоуровневым кодированием, микроканальные структуры [1]. Образование нанорешеток показано во многих стеклах, включая кварцевое, титаносиликатное, щелочносиликатное, боросиликатные, германатные и др. Важными особенностями, выделяющими многокомпонентные щелочесодержащие стекла, является миграция катионов-модификаторов под действием поля лазера, а так же выделение кристаллической фазы [2,3].

Объектом настоящего исследования стали натриевогерманатные стекла составов $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{GeO}_2$, где $x = 3, 6, 15, 19, 22$ мол. %. Для их синтеза использовались GeO_2 и карбонат натрия категории хч. Варка проводилась в платиновом тигле по режимам, представленным в таблице 1.

Таблица 2. Режим синтеза и обработки исследуемых стекол.

Состав, мол. %	Температура варки, °С	Выход на режим, ч	Выдержка, ч	Общее время варки
3Na ₂ O*97GeO ₂	1300	4 ч 30 мин	1 ч 30 мин	6 ч
6Na ₂ O*94GeO ₂	1250	4 ч 10 мин	1 ч 30 мин	5 ч 40 мин
15Na ₂ O*82GeO ₂	1150	3 ч 50 мин	1 ч 30 мин	5 ч 20 мин
19Na ₂ O*81GeO ₂	1050	3 ч 20 мин	1 ч 30 мин	4 ч 50 мин
22Na ₂ O*78GeO ₂	1100	3 ч 40 мин	1 ч 30 мин	5 ч 10 мин

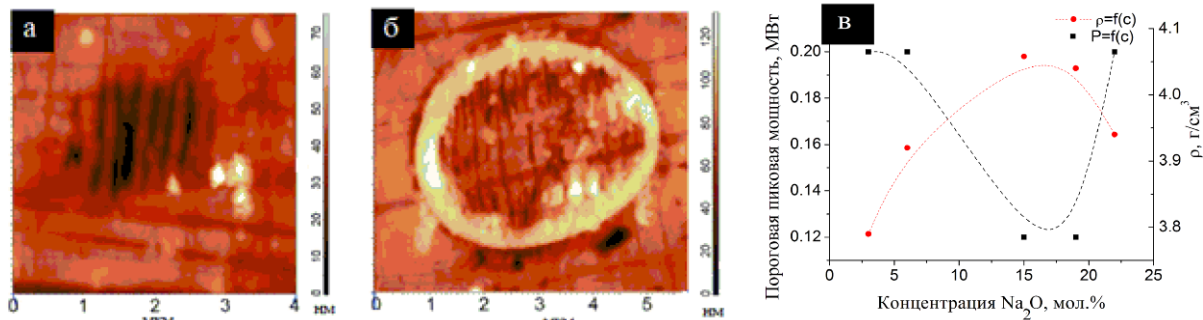
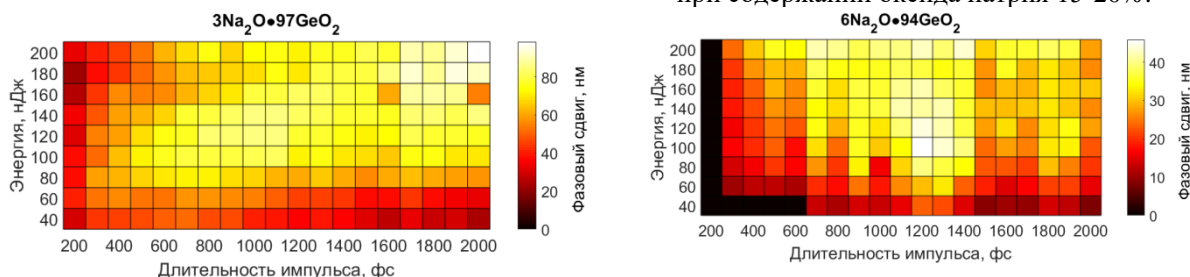


Рисунок 1. а, б - псевдоцветовая карта нанорешетки в стекле состава 22Na₂O*78GeO₂, полученная при помощи АСМ; в – зависимость пиковой мощности, при которой начинается образование нанорешеток, и плотности исследуемых стекол от концентрации оксида натрия.

Образцы для лазерного модифицирования были изготовлены в виде полированных плоскопараллельных пластин. В качестве источника лазерного излучения использовался фемтосекундный лазер Pharos SP (Light Conversion Ltd.) в режиме генерации импульсов с длительностью, меняющейся в диапазоне 200-2000 фс с шагом 100 фс, с частотой следования 200 кГц на длине волны 1030 нм. Энергия импульсов варьировалась в диапазоне от 40 до 2000 нДжс шагом 20 нДж. Количество импульсов, воздействующих на каждую точку, составило 10⁶. Ориентация плоскости поляризации пучка варьировалась с помощью полуволновой пластины. Лазерный пучок фокусировался в объем стекла на глубине 30 мкм от поверхности объективом с числовой апертурой 0,65. При записи треков, содержащих нанорешетки, образец перемещался относительно лазерного пучка с помощью прецизионного трансляционного стола Aerotech ABL1000. Анализ записанных треков проводился с помощью оптического микроскопа Olympus VX61 с приставкой для количественного микроанализа двулучепреломления CRi Abrio Microbirefringence.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) проводилась на установке NTEGRA Spectra.

В стеклах всех составов были получены нанорешетки, что подтверждается результатами измерений с помощью Abrio и данными АСМ (Рисунок 1а-б). На рисунке 2 приведены зависимости фазового сдвига от энергии и длительности импульсов в исследуемых стеклах. Из полученных данных следует, что минимальная энергия импульса, необходимая для образования нанорешеток, практически не зависит от состава стекла и составляет 40-60 нДж. С другой стороны, зависимость пороговой пиковой мощности лазерного излучения от концентрации оксида натрия в стекле носит экстремальный характер (Рисунок 1в). Минимальное значение пороговой пиковой мощности приходится на интервал 15-20 мол. % Na₂O, что соответствует экстремальной области многих свойств щелочногерманатных стекол, что получило название «германатной аномалии». Таким образом, величина пороговой интенсивности, при которой образуется нанорешетка, зависит от структуры стекла. Например, плотность и показатель преломления проходят через максимум при содержании оксида натрия 15-20%.



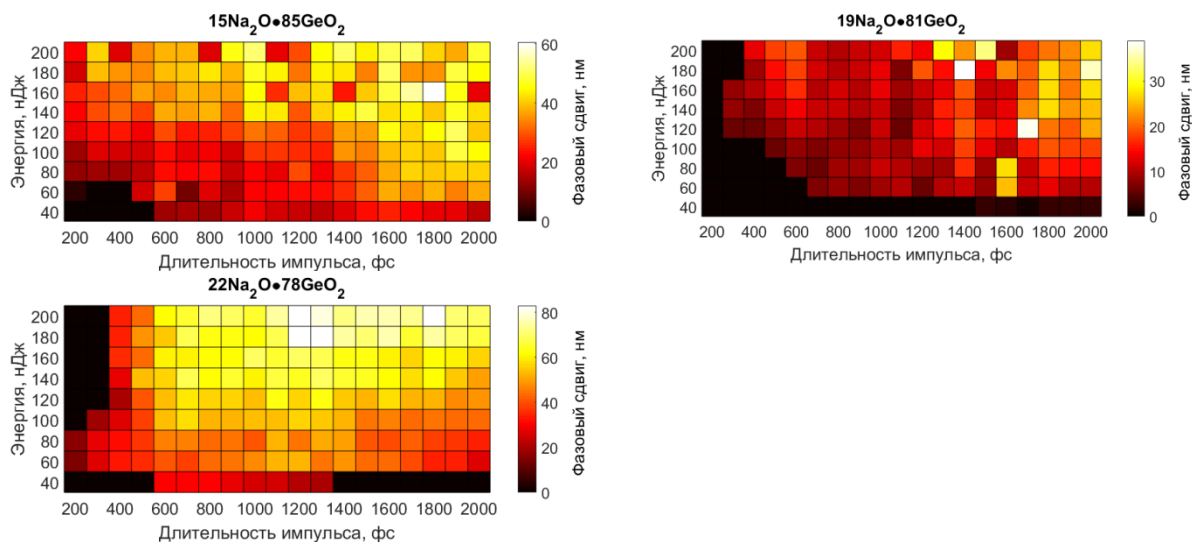


Рисунок 2. Зависимость фазового сдвига от энергии и числа импульсов щелочногерманатных стекол при различных значениях длительности и энергии импульса.

Стеклообразный оксид германия представляет собой сеть, содержащую пустоты, пустоты достаточно большие и сеть подвижна. При добавлении оксида натрия происходит структурное изменение сетки, пустоты заполняются ионами натрия – сеть становится жестче и коэффициенты диффузии кислорода и германия уменьшаются. Натрий более подвижен, поскольку не связан в сеть и имеет больше возможностей пространственного перемещения. При содержании оксида натрия около 20 % происходит насыщение, и при дальнейшем увеличении содержания натрия вместо перехода новых германиевокислородных полиэдров из тетраэдрической формы в октаэдрическую с повышением координационного числа германия по кислороду, начинают формироваться немостиковые германиево-кислородные связи. Уменьшение величины фазового сдвига с увеличением концентрации щелочного компонента можно объяснить упрочнением сетки, вследствие этого, уменьшением подвижности ионов натрия в новой структуре под действием лазерных импульсов.

В данной работе было продемонстрировано формирование двулучепреломляющих нанорешеток в широком диапазоне составов натриевогерманатных стекол. Обнаружено, что минимальная энергия, необходимая для образования

данных структур не зависит от концентрации оксида натрия. Так же было показано, что ход зависимости пороговой пиковой мощности от состава стекла совпадает с динамикой изменения физико-химических свойств натриевогерманатных стекол с минимумом 15-20 мол.%. Выдвинута гипотеза, объясняющая связь между процессом образования нанорешеток и возникающих в проходящем через них свете фазовым сдвигом со строением структурной сетки стекла.

Работа выполнена при поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева (проект 034-2018).

Список литературы

1. Zhang B. *et al.* Single femtosecond laser beam induced nanogratings in transparent media - Mechanisms and applications. *J. Materiomics*. 2019. V. 5. P. 1-14.
2. Lotarev S.V. *et al.* Light-driven nanoprototypical modulation of alkaline cation distribution inside sodium silicate glass, *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. V. 479. P. 49–54.
3. Lotarev S.V. *et al.* Ultrafast laser-induced nanogratings in sodium germanate glasses, *Opt. Lett.* 2019. V. 44. P. 1564-1567.

УДК 666.3.016:522.648.24:541

Россохина Л.А., Пашков О.Д., Вартанян М.А.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕЙСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ (ОБЗОР)

Россохина Людмила Анатольевна, студентка 1 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, e-mail: rossohina.lyudmila@mail.ru;

Пашков Олег Дмитриевич, студент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Вартанян Мария Александровна, к.т.н., доцент, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047 Москва, Миусская пл., 9

Исследование свойств и синтез керамических высокопористых ячеистых материалов являются многообещающими направлениями в области неорганического материаловедения. Рассмотрены основные методы получения данных материалов и их роль в качестве катализатора или их носителя.

Ключевые слова: керамические высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ), реологические свойства.

OBTAINING HIGHLY POROUS CELLULAR CERAMIC SUBSTRATES FOR CHEMICAL METALLIZATION (REVIEW)

Rossokhina L.A., Paramonova N.D., Vartanyan M.A.

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

Research of properties and synthesis of ceramic high-porous cellular materials are promising directions in the field of inorganic materials science. The main methods of obtaining these materials and their role as a catalyst or carrier are considered.

Keywords: ceramic high-porous cellular materials (HPCM), rheological properties.

Высокопористые ячеистые керамические материалы (ВПЯМ) используются в разных отраслях химической технологии, выполняя такие производственные цели, как распределение и выравнивание газовых потоков, очистка промышленных газов от примесей, передача тепла от одной среды к другой в процессе теплообмена и следует упомянуть создание композиционных материалов. Но в большинстве своем ВПЯМ интересуются именно в качестве катализатора или его носителя [1]. Для устранения недостатков в материале используют химическую металлизацию. Метод подразумевает нанесение слоя металлического покрытия на поверхность образца. Металлы из растворов локализуются на поверхности, где образуются зародыши металлического слоя из-за высокого значения энергии в дефектной области неоднородной поверхности. От области применения зависит какое именно будет наноситься покрытие, например, химическое серебрение [2]. Благодаря металлизации ВПЯМ сохраняет открытую пористость, не изменяя свои эксплуатационные свойства.

Существует несколько способов получения высокопористых ячеистых материалов:

1. Использование узкофракционных зерен наполнителя при минимальном содержании керамической связки;
2. Золь-гель процессы;

3. Получение материалов из волокон;
4. Введение в массу добавок, сохраняющие поры, с последующим их удалением (испарением, возгонкой, растворением, выжиганием);
5. Вовлечение воздуха в суспензию или расплав с дальнейшим закреплением образовавшихся пузырьков;
6. Образование в суспензии или расплаве пузырьков газа, полученные в результате химической реакции взаимодействия или разложения вводимых добавок;
7. Введение в исходную массу определенного пористого наполнителя природного или искусственного происхождения;
8. Вспучивание в ходе термической обработки всей массы или отдельных ее составляющих;
9. Фазаобразование в процессе спекания, связанное с увеличением пористости;
10. 3D-печать керамических изделий простой и сложной формы – воспроизведение макропористой структуры с помощью аддитивных технологий;
11. «Жертвенная» форма – метод применяется для изделий полимерных форм с поровой структурой с определенной геометрией технологией шликерного литья, в котором можно получить различные технологические элементы, создавая абсолютно неразъемную

жертвенную форму, с последующим ее удалением при обжиге или растворении.

Самый распространенный метод получения высокопористых ячеистых керамических материалов – метод дублирования полимерной матрицы. Метод заключается в приготовлении суспензии керамического порошка в водном растворе органического вещества, нанесение суспензии на подложку из пенополиуретана (ППУ), имеющий поровую структура с определенным размером ячеек, затем сушка заготовки с последующей термической обработкой при 160 – 180 °С и в заключении удаление органического вещества термодеструкцией и спекание образца (рис.1).

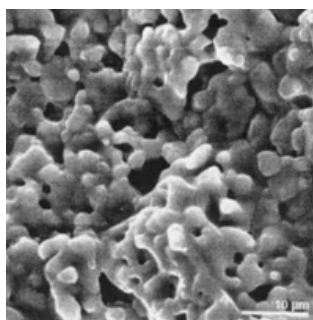
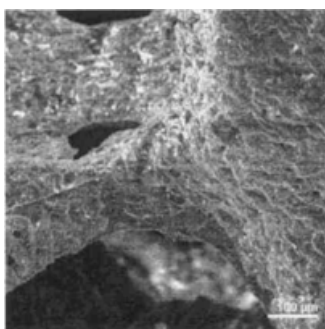
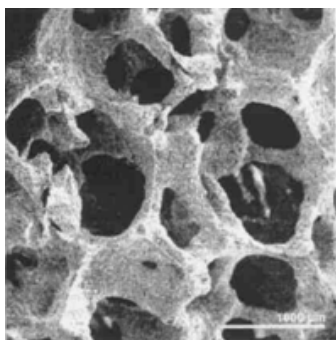


Рис.1. Микроструктура ячеистой керамики

Для основы (матрицы), на которую будет наноситься керамическая суспензия, идеально подходит пенополиуретан (рис.2), так как он обладает нужными свойствами для получения ВПЯМ, такими как: хорошие адгезионные свойства, стойкость в агрессивных средах и отсутствие набухания. Перед использованием ППУ обрабатывают с целью увеличения адгезии суспензии к матрице для образования равномерного слоя [3].



Рис.2. Внешний вид ППУ матрицы с диаметром ячейки 5 мм

Главное составляющее для получения ВПЯМ – это шликер, который формирует в готовом изделии каркас материала. Эта же стадия является наиболее уязвимой и несовершенной, из-за которой, в конечном итоге, появляется брак продукции. Даже небольшое отклонение от технологии приготовления шликера приведет к снижению прочности спеченного керамического материала. Для получения шликера, удовлетворяющий свойствам: устойчивость суспензии во времени, ее текучесть при максимальном содержании твердой фазы, - используют два вида суспензий: высоковязкие суспензии с ньютоновским характером течения; тиксотропные суспензии на основе реологических добавок с большим интервалом между максимальной и минимальной вязкостью.

Тиксотропную суспензию, образованную при смешивании водорастворимой связки и керамического порошка, с бингамовским характером течения можно равномерно нанести ячеистую заготовку, благодаря низкой вязкости и высокой текучести. Поэтому необходимо увеличивать вязкость с целью закрепления керамического пласта на матрице и получения прочного керамического каркаса [4]. При этом в процессе производства ВПЯМ очень важно достичь, как сохранение в готовом образце поровой структуры исходных ППУ-каркасов, так и набор прочности за счет спекания частиц. Отметим, что подбор вида и концентрации пластификатора, а также содержание твердой фазы в шликере тщательно исследованы в работе [5].

На заключительной стадии получения ВПЯМ необходимо проводить ступенчатый обжиг, чтобы удалялась связка и выжигалась пенополиуретановая матрица, обеспечивая получение материалов с необходимыми свойствами (высокая пористость и прочность) и структурой (сетчато-ячеистой, повторяющая исходную полиуретановую матрицу). В работах [6,7] детально и подробно показано, как получить высокопористую ячеистую керамику методом дублирования полимерной матрицы (рис.3):



Рис.3. Микроструктура ВПЯМ с увеличением в 30 раз при температуре обжига 1500 °С

Анализируя информацию выше, можно сделать вывод, что существует много методов получения высокопористых ячеистых керамических материалов. В зависимости от необходимых свойств и в каких отраслях производства они применимы, используют различные методы их получения. Соблюдая технологическую цепочку получения ВПЯМ, соотношения твердой фазы и связующего в приготовлении шликера, проводя обжиг с постепенным удалением связки и ППУ, можно добиться создания керамического материала с высоким показателем открытой пористости и механической прочности.

Список литературы

1. Анциферов В.Н., Порозова С.Е. Высокопористые проницаемые материалы на основе алюмосиликатов. Пермь: ПГТУ, 1996.207 с.

2. Вансовская К.М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом/ Под ред. П.М. Вячеслава – Л.: Машиностроение, Ленинградское отделение, 1985 – 103с.

3. Анциферов В.Н., Макаров А.М., Порозова С.Е. О применении катализаторов на основе высокопористых керамических материалов // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66. №2. С. 449-451.

4. Акиншин Д.В., Парамонова Н.Д., Россохина Л.А., Вартанян М.А., Яровая О.В. Реологические свойства концентрированных водных суспензий на основе оксида алюминия // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. №3. С. 7-9.

5. Игнатенкова В.В., Беспалов А.В., Грунский В.Н., Белова И.А. Реологические свойства корундового шликера для изготовления ячеистых материалов // Химическая промышленность сегодня. 2011. №1. С. 13-17.

6. Грунский В.Н., Беспалов А.В., Гаспарян М.Д. и др. Высокопористые проницаемые ячеистые керамические материалы с использованием шликера на основе алюмосиликатных связующих // Огнеупоры и техническая керамика. 2012. №4-5. С. 45-48

7. Грунский В.Н., Беспалов А.В., Гаспарян М.Д. и др. Каркасные и структурные характеристики высокопористых проницаемых ячеистых керамических материалов с использованием шликера на основе алюмосиликатных связующих // Огнеупоры и техническая керамика. 2012. №4-5. С. 8-12.

УДК 666.221.6

Сигаев В.Н., Савинков В.И., Клименко Н.Н., Шахгильдян Г.Ю.

ПРОЗРАЧНЫЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЛИТИЕВОАЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ С КОЭФФИЦИЕНТОМ ЛИНЕЙНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫМ ВБЛИЗИ НУЛЯ

Сигаев Владимир Николаевич д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов, vlad.sigaev@gmail.com;

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;

Шахгильдян Георгий Юрьевич к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Прозрачные стеклокристаллические материалы (ситаллы) с близким к нулю термическим коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) являются неотъемлемой частью оптических приборов высокой точности (телескопы, лазерные гироскопы). Несмотря на их активное промышленное применение, недостатком современных ситаллов является значительное изменение значений ТКЛР при переходе от отрицательных к положительным температурам окружающей среды, что ограничивает разработку новых оптических приборов, работающих в экстремальных условиях. В данной работе показана возможность создания прозрачного ситалла на основе стекла литиевоалюмосиликатной системы с ТКЛР, стабилизированным вблизи нуля в диапазоне температур от -100°C до $+200^{\circ}\text{C}$. Установлено, что температурная обработка стекла в интервале температур от 640°C до 710°C приводит к формированию в объеме стекла нанокристаллов эвкрипитита с размерами до 30 нм, что обеспечивает значения ТКЛР ситалла $(-1,5 \div 0,0) \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$.

Ключевые слова: оптический ситалл, кристаллизация стекла, нулевой коэффициент расширения

TRANSPARENT LITHIUM ALUMINOSILICATE GLASS-CERAMICS WITH THE NEAR ZERO STABILIZED COEFFICIENT OF LINEAR THERMAL EXPANSION

Sigaev V.N., Savinkov V.I., Klimenko N.N., Shahgildyan G.Y.

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

Transparent glass-ceramic with a near-zero coefficient of thermal expansion (CTE) are crucial part of high-precision optical instruments (telescopes, laser gyroscopes). Despite of their active industrial use, the disadvantage of commercially available glass-ceramics is a significant change in the CTE values during the transition from negative to positive ambient temperatures, which limits the development of new optical devices operating under extreme conditions. In this work we show the possibility for producing of a transparent glass-ceramics in lithium aluminosilicate system with the near zero stabilized CTE in the -100°C to $+200^{\circ}\text{C}$ temperature range. It was shown that annealing of glass in the 640°C to 710°C temperature range leads to the formation of eukriptit nanocrystals with sizes up to 30 nm and provides the thermal expansion coefficient of glass-ceramics in the $(-1,5 \div 0,0) \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$ range.

Keywords: optical glass-ceramics, glass crystallization, zero coefficient of thermal expansion

Развитие оптического приборостроения требует постоянного совершенствования оптических материалов, предъявляя все более жесткие требования к эксплуатационным характеристикам с сохранением относительного дешевого и технологичного способа их производства. Выбор материалов в этой связи ограничен оптическими полимерами, кристаллами и стеклами, каждый из которых обладает рядом преимуществ и недостатков. В то же время, ни один из этих материалов не может противостоять температурному воздействию, которое оказывает неизбежное влияние на физико-механические и оптические свойства материала, что негативно отражается на эксплуатационных характеристиках оптических приборов – от возникновения погрешностей в работе до полного выхода из строя.

Особое место среди оптических материалов занимают прозрачные стеклокристаллические

материалы (ситаллы) с термическим коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), близким к нулю. Такие ситаллы удается получать лишь в литиевоалюмосиликатной стеклообразующей системе благодаря особым свойствам выпадающих кристаллических фаз. Ситаллы с низким ТКЛР выпускаются ведущими производителями оптических материалов под марками CERAN[®], ZERODUR[®], ULE[®], CLEARCERAM[®], CO115M и др. [1-3]. Основными применениями для таких ситаллов является их использование в качестве зеркал телескопов, подложек для фотолитографии в глубоком УФ и сред лазерных кольцевых гироскопов [4]. Главными показателями для них являются близкое к нулю значение ТКЛР и высокая оптическая прозрачность. Однако в характеристиках всех выпускаемых в настоящее время марок прозрачных ситаллов отсутствует кривая расширения с аномальным ходом в области

отрицательных и повышенных температур (до 400-500°C). Такие материалы смогут обеспечивать более стабильные термические характеристики в прецизионных лазерно-оптических измерительных устройствах и позволят создавать новые оптические приборы, работающие в экстремальных температурных условиях.

В данной работе было синтезировано стекло, обозначенное кодом ЛБС, содержащее мас.% SiO₂ – 53, Al₂O₃ – 23,5, P₂O₅ – 10, Li₂O – 4,75, TiO₂+ZrO₂ – 4, оксидов щелочно-земельных металлов – 3,25 и Sb₂O₃ – 1. Оксид сурьмы был введен в качестве плавня и осветлителя. Синтез стекла проводился по стандартной методике варки из шихты, с использованием шахтной электрической печи. Расплав стекла вырабатывался в подогретую металлическую форму и затем отжигался в муфельной печи. Было установлено, что совместное использование аморфного кремнезёма и оксида сурьмы значительно снижает температуру появления жидкой фазы в шихте – до 1300°C, тогда как в составах без добавки оксида сурьмы ее следы обнаруживались только при 1400°C. Увеличение содержания оксида сурьмы меняет характер кристаллизации с объемной на поверхностную. Полученное стекло характеризовалось высокой однородностью и прозрачностью. Для исследования свойств стекла были использованы методики дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и оптической спектроскопии. ТКЛР стекла определялся в интервале температур от -100°C до +500°C с использованием дилатометра, с охлаждающей приставкой.

По результатам предварительных исследований кристаллизационных свойств стекол литиевоалюмосиликатной системы [5,6] с целью получения оптически прозрачных ситаллов был выбран двухстадийный режим кристаллизации стекла ЛБС с температурами первой стадии 640°C и второй - 710°C. Для первой стадии термообработки была выбрана температура вблизи T_g. Температура второй стадии входит в интервал между двумя пиками на кривой ДСК: эндотермическим пиком начала размягчения и экзотермическим пиком начала роста кристаллов. Время первой стадии – 4 часа (основываясь на результатах исследований, полученных ранее на кафедре химической технологии стекла и ситаллов), а время второй стадии варьируется – 5, 10, 20 и 40 ч.

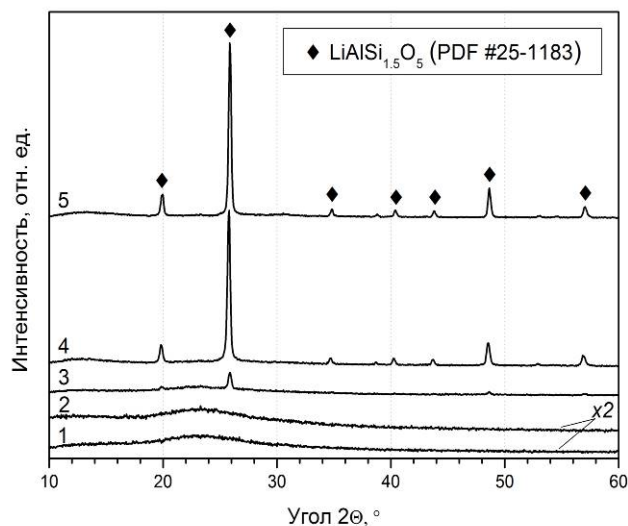


Рисунок 1. Рентгенограммы образцов стекла состава ЛБС до (1) и после термообработки при температуре 710°C в течение 5, 10, 20, 40 часов (2, 3, 4, 5).

На рисунке 1 приведены результаты РФА образцов стекла ЛБС после температурной обработки различной длительности. Исходное стекло, как и стекло, обработанное при 710°C в течение 5 часов, характеризуется полной рентгеноаморфностью. Термообработка стекла в течение 10 часов приводит к началу формирования кристаллической фазы эвкриптита (LiAlSi_{1.5}O₅, карточка PDF #25-1183), объем которой не превышает 10% по отношению к остаточной стеклофазе. Увеличение длительности обработки до 20 и 40 часов ведет к увеличению объема кристаллической фазы до 45% и 60% соответственно.

Для определения размера кристаллов, образующихся после двухстадийной термообработки, образцы стекла состава ЛБС были исследованы методом ПЭМ с использованием микроскопа LIBRA 200 (Carl Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 200 кВ. На снимках с ПЭМ (рисунок 2) видно, что стекло ЛБС до термообработки обладает однородной аморфной структурой без признаков кристаллических фаз. Температурная обработка образца стекла на второй стадии в течение 5 часов приводит к образованию нанوليкуции, вызванной фазовым разделением. Увеличение длительности температурной обработки до 10 часов ведет к появлению в образце стекла ЛБС равномерно распределенные кристаллы размером 4-5 нм (рисунок 2 в). Дальнейшее увеличение продолжительности выдержки приводит к постепенному увеличению размера и количества кристаллов, которые при выдержке в течение 40 часов достигают среднего размера порядка 30 нм.

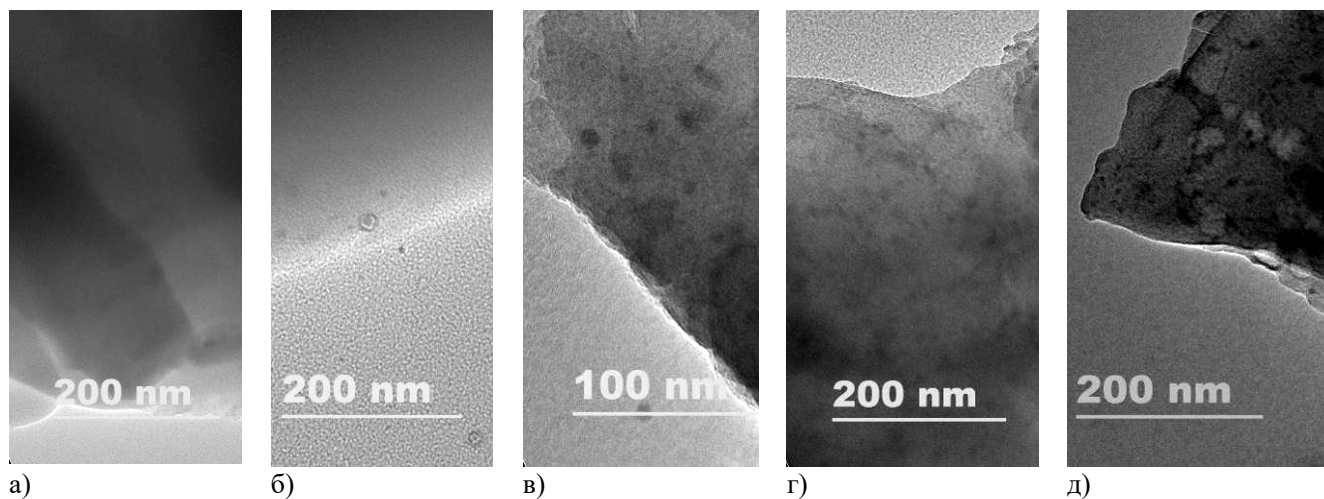


Рисунок 2. Изображения с просвечивающего электронного микроскопа образцов стекла состава ЛБС до (а) и после термообработки при температуре 710°C в течение 5, 10, 20, 40 часов (б, в, г, д).

Дилатометрический анализ образцов стекла, закристаллизованных по разработанному двухстадийному режиму, показал стабильность значений ТКЛР при изменении температуры окружающей среды от отрицательных к положительным. Так, значения ТКЛР, [$\alpha \cdot 10^{-7}$, °C⁻¹] для закристаллизованных образцов составили от – 1,5 до 0,0 в интервале температур от -100 до +200°C, от – 1,5 до + 1,5 в интервале температур от -+200 до +500 °C. Необходимо отметить, что измерение спектров пропускания полученных образцов показали высокую прозрачность разработанных стеклокристаллических материалов. Так, коэффициент пропускания в видимой области образца стекла ЛБС, закристаллизованного по двухстадийному режиму, составляет не менее 80 %, при толщине образца 10 мм, что соответствует показателям оптического пропускания для промышленных ситаллов.

Таким образом, в данной работе установлена принципиальная возможность получения стекол литиевоалюмосиликатной системы для производства стеклокристаллических материалов, с низким ТКЛР в широком интервале температур. Показано, что введение в состав стекла оксида сурьмы позволяет снижать температуру появления жидкой фазы расплава до 1300°C, при этом не влияет на фазовый состав после кристаллизации. Установлено, что кристаллизация стекла по разработанному двухстадийному режиму в интервале температур 640-710°C приводит к формированию в объеме стекла кристаллической фазы эвкрипита с размерами кристаллов в диапазоне 5-30 нм. Разработанные стеклокристаллические материалы характеризуются стабильными значениями ТКЛР в узком диапазоне (-

1,5 ÷ 0,0) · 10⁻⁷ °C⁻¹ при изменении окружающей температуры от -100°C до +200°C с сохранением высокой прозрачности (более 80%), что делает их перспективным материалом для конструирования прецизионных оптических приборов, в частности, кольцевых лазерных гироскопов нового поколения.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 19-19-00613).

Список литературы

1. W. Pannhorst, Overview, in: Low Thermal Expansion Glass Ceramics 2nd ed., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2005, pp. 1–12.
2. D. Krause and H. Bach Low Thermal Expansion Glass Ceramics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005, 248 P
3. Проспекты каталоги фирм производителей: «Corning Incorporated», «Schott AG», «Nippon Electric Glass», «OHARA Inc.», ОАО «Лыткаринский завод оптического стекла».
4. Kang, Myungkoo, et al. Optical Materials Express 8.9 (2018): 2722-2733; Musgraves, J. et al. Optical Materials Express 1.5 (2011): 921-935
5. В.Н. Сигаев и др. Стеклообразование и кристаллизация стекол литийалюмосиликатной системы: влияние вида сырьевых материалов на варочные и кристаллизационные свойства // Стекло и керамика. 2014, №7. Стр. 3-7.
6. В.Н. Сигаев и др. Стеклообразование и кристаллизация стекол литийалюмосиликатной системы: влияние оксидов фосфора, лития и бария на кристаллизационные свойства // Стекло и керамика. 2014 №10. Стр. 21-24.

УДК 620.1:691.3

Строкова Я.А., Клименко Н.Н.

КОМПЛЕКСНАЯ ЩЕЛОЧНО-ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО ДОМЕННОГО ШЛАКА

Строкова Яна Александровна, студентка 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: y-stroкова@mail.ru;

Клименко Наталия Николаевна – к.т.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им.

Д.И. Менделеева;

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В работе описан синтез и исследование физико-механических свойств щелочаktivированного материала на основе кварцевого песка Раменского ГОКа, доменного шлака ПАО «Тулачермет». Для повышения реакционной способности сырьевой смеси в качестве модифицирующих добавок использовали CaCO_3 и CaO . Определена оптимальная плотность жидкостекольного связующего (1400 кг/м^3) и концентрация пластификатора GLENIUM® 51 BASF (0,5 %), при которой удаётся получать повышенные физико-механические свойства: прочность на сжатие – 54 МПа, на изгиб – 25 МПа, водостойкость (коэффициент размягчения = 1), открытая пористость материала – 5 %, водопоглощение – 2,5 %. Установлена роль кальцийсодержащих добавок в процессе щелочной активации. Добавка CaO в количестве 5-10 % рекомендуется для повышения скорости и глубины протекания реакций. На основании полученных результатов даны рекомендации по направлениям использования щелочаktivированных материалов.

Ключевые слова: безобжиговые строительные материалы, высококремнеземистые материалы, кварцевый песок, доменный шлак, жидкое стекло, прочность.

COMPLEX ALKALINE-ALKALINE EARTH ACTIVATION OF GRANULATED BLAST FURNACE SLAG

Strokova Ya.A., Klimenko N.N.

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

The paper describes the synthesis and study of the physicomachanical properties of alkali-activated material based on quartz sand of the Ramensky GOK, blast furnace slag of PJSC Tulachermet. To increase the reactivity of the raw mix, CaCO_3 and CaO were used as modifying additives. The optimum density of the liquid binder (1400 kg / m^3) and the concentration of the plasticizer GLENIUM® 51 BASF (0.5%) were determined, at which it is possible to obtain improved physical and machanical properties: compressive strength - 54 MPa, bending - 25 MPa, water resistance (softening coefficient = 1), open porosity of the material - 5%, water absorption - 2.5%. The role of calcium-containing additives in the process of alkaline activation has been established. The addition of CaO in the amount of 5-10% is recommended to increase the speed and depth of reactions. Based on the obtained results, recommendations on the use of alkaline-activated materials are given.

Keywords: low-temperature curing building materials, high-silica materials, quartz sand, blast furnace slag, liquid glass, strength.

Проблема утилизации минеральных отходов и побочных продуктов промышленности, в частности металлургических (доменных) шлаков, в настоящее время приобретает особую актуальность, которая в дальнейшем будет только усиливаться. Причиной этому является не только накопление отходов, но и возрастающая значимость экологических проблем и, как результат, принятие на государственном уровне различных ограничений, касающихся хранения и утилизации отходов.

К крупномасштабным потребителям отходов относится, прежде всего, строительная индустрия [1]. В настоящее время существует три основных направления утилизации металлургических шлаков: глубокая переработка с извлечением ценных

металлов; прямое использование при строительстве различного вида насыпей; изготовление строительных материалов и изделий. Последний вариант представляет собой наиболее масштабный и эффективный в экономическом и экологическом отношении способ утилизации шлаков, поскольку позволяет снизить экологическую нагрузку от шлакоотвалов, компенсировать повышенную стоимость природного минерального сырья или затраты на его перевозку в случае регионального дефицита.

Традиционным потребителем отходов металлургических производств (доменных шлаков) является цементная промышленность: доменные шлаки используются в качестве наполнителя при

производстве шлакопортландцемента [2]. Однако при этом не удается в полной мере реализовать преимущества их активной аморфной природы. Роль шлака часто сводится к удешевлению цены конечного продукта за счет снижения расхода дорогостоящего портландцемента, вместе с тем могут заметно снижаться механические свойства материала и его морозостойкость.

Актуальным направлением утилизации отходов металлургии является создание новых ресурсо- и энергоэффективных материалов и технологий и их внедрение в промышленное производство [3]. Известно, что отходы металлургической промышленности, особенно гранулированные доменные шлаки, в силу кальцийсиликатного состава и аморфной природы могут обладать гидравлической активностью. Модифицирование сырьевой смеси на основе шлака активными добавками позволит усилить гидравлическую активность и ускорить процесс щелочной активации, что благоприятно сказывается на структуре и свойствах получаемых материалов [4]. Благодаря высокой эффективности и доступности особое место занимают кальцийсодержащие добавки, такие как соли (силикаты, сульфаты, хлориды, карбонаты), оксид, гидроксид кальция [5].

Цель настоящей работы - разработка ресурсоэффективных материалов строительного назначения на основе гранулированного доменного шлака и жидкостекольного связующего, отличающихся энерго- и ресурсоэффективностью и повышенными эксплуатационными свойствами. Исследования вели по следующим направлениям: 1) определение факторов, влияющих на плотность и прочность материалов на основе гранулированного доменного шлака и жидкостекольного связующего; 2) модифицирование кальцийсодержащими добавками составов для получения материалов строительного назначения на основе гранулированного доменного шлака и жидкостекольного связующего с заданным уровнем эксплуатационных характеристик; 3) анализ влияния вида и содержания кальцийсодержащих добавок, силикатного модуля жидкого стекла, а также технологических параметров синтеза на структуру и свойства разрабатываемых материалов с целью оптимизации составов и технологии получения ресурсоэффективных материалов строительного назначения. Объектом исследования являются щелочеактивированные материалы безобжигового твердения на основе природного кварцевого песка (Раменский ГОК; ГОСТ 8736-93), гранулированного доменного шлака (ПАО «Тулачермет»; ГОСТ 3476-74) и щелочного связующего – натриевого жидкого стекла (ООО «Быт Сервис Аква»; ГОСТ 13078-81), модифицированные кальцийсодержащими добавками (карбонат кальция, оксид кальция), синтезированные с использованием энергоэффективной безобжиговой технологии и комплексной активации сырьевых смесей (механической, химической, термической). С целью повышения технологических свойств сырьевой

смеси в качестве технологической добавки использовали пластификатор GLENIUM® 51 (BASF).

На первом этапе работы исследовали влияние плотности жидкостекольного связующего на свойства материала и установили, что увеличение его плотности с 1300 до 1400 кг/м³ влечет за собой повышение прочности (от 40 до 55 МПа) и водостойкости щелочеактивированных материалов. Однако дальнейшее повышение плотности жидкого стекла приводит к резкому снижению значений физико-механических свойств, что можно объяснить значительным возрастанием вязкости жидкого стекла, вследствие чего затрудняется равномерное распределение активатора в сырьевой смеси, а, следовательно, снижается однородность материала. Добавка пластификатора GLENIUM® 51 (0,5 мас. %) позволяет решить проблему плохого распределения щелочного связующего, несмотря на повышенную плотность и вязкость щелочного активатора, сохранить тренд повышения прочности материала ($\sigma_{сж}$ =70 МПа) и значительно улучшить показатели открытой пористости (6%) и водопоглощения (2,4%).

На втором этапе работы исследовали влияние модифицирования сырьевой смеси кальцийсодержащими добавками (CaCO₃, CaO) на структуру и свойства разрабатываемых материалов. Оценку влияние добавки на свойства щелочеактивированных материалов проводили по результатам физико-механических испытаний образцов, включающих определение предела прочности при сжатии и изгибе, водостойкости, средней плотности, открытой пористости и водопоглощения. Модифицирование добавкой CaCO₃ не привело к значительному улучшению свойств. Напротив, при увеличении концентрации добавки до 20 мас.% наблюдали деградация свойств, объясняющуюся низкой активностью мела. Модифицирование сырьевой смеси добавкой CaO при низких концентрациях (до 10%) способствует повышению прочности композиций (до 80 МПа). Однако дальнейшее увеличение содержания CaO в смеси приводит к снижению прочности материалов. Введение CaO значительно ускорило отверждение смеси, что вызвало трудности формования образцов методом прессования. Ухудшение технологичности смеси привело к вынужденному снижению давления прессования, что могло послужить причиной деградации прочности и пористости образцов. Однако снижение прочности наблюдается только при введении 20 % CaO и снижении давления прессования в 4 раза (от 100 до 25 МПа). Сохранение уровня прочности при введении 5 и 10 % CaO, несмотря на двукратное снижение давления прессования, свидетельствует о перспективности модифицирования разрабатываемых щелочеактивированных материалов добавкой CaO при условии, что будут предприняты меры по сохранению технологичности сырьевой смеси (замедление реакции на ранних этапах, замена метода прессования на метод виброуплотнения).

Предприняты попытки изучения процесса щелочной активации путём исследования отвержденных образцов методами РФА, СЭМ и ИК-спектроскопии. На всех рентгенограммах отмечается уширение аморфного гало в диапазоне углов 2θ [25-35] град. По изменению набора дифракционных максимумов на рентгенограммах можно судить о протекании реакций гидратации доменного шлака, однако продукты реакций сложно идентифицировать в силу их аморфной формы. Предположительно, на первых этапах твердения основным продуктом реакций гидратации является С-S-H-гель, образование которого косвенно подтверждают результаты ИК-спектроскопии, демонстрирующие появление полос поглощения на 3450 и 1640 см^{-1} , соответствующих валентным и деформационным колебаниям ОН-групп, что свидетельствует об образовании гидратных или гелевых фаз [6].

Таким образом, в ходе работы выполнен комплекс работ по синтезу и исследованию физико-механических свойств щелочеактивированных материалов на основе гранулированного доменного шлака, кварцевого песка и жидкостеклового связующего. Исследовано влияние кальцийсодержащих добавок на структуру и свойства материалов. Получены новые экспериментальные данные влияния плотности жидкостеклового связующего и концентрации пластификатора на физико-механические свойства щелочеактивированных материалов.

Благодаря использованию эффективной пластифицирующей добавки GLENIUM® 51 (BASF) и высокоплотного натриевого жидкого стекла ($M=3$, $\rho=1500$ $\text{кг}/\text{м}^3$) в качестве щелочного активатора удалось синтезировать материал с повышенной прочностью ($\sigma_{сж}=70$ МПа) и водостойкостью ($K_{разм}=1$; водопоглощение – 2%). Снижение силикатного модуля жидкого стекла с 3 до 1 при плотности 1400 $\text{кг}/\text{м}^3$ позволило повысить прочность до 80 МПа и получить водостойкий ($K_{разм}=1$; водопоглощение – 2,5%) и плотный (плотность – 2300 $\text{кг}/\text{м}^3$; открытая пористость – 6 %) материал.

Введение CaCO_3 в качестве модифицирующей добавки в небольших количествах (5 %) незначительно влияет на прочность полученного материала, а при повышенных концентрациях (20 %) приводит к деградации прочности, вероятно, из-за низкой активности CaCO_3 , что подтверждается его присутствием в фазовом составе щелочеактивированного материала, определенным методом РФА.

Введение CaO значительно ускорило отверждение смеси, что вызывает трудности формования образцов методом прессования. Ухудшение технологичности смеси приводит к

вынужденному снижению давления прессования, что может вызывать деградацию прочности и пористости образцов. Однако по экспериментальным данным снижение прочности наблюдается только при введении 20 % CaO и снижении давления прессования в 4 раза (от 100 до 25 МПа). Сохранение уровня прочности (74-77 МПа) при введении 5 и 10 % CaO , несмотря на двукратное снижение давления прессования, свидетельствует о перспективности модифицирования разрабатываемых щелочеактивированных материалов добавкой CaO при условии, что будут предприняты меры по сохранению технологичности сырьевой смеси (замедление реакции на ранних этапах, замена метода прессования на метод виброуплотнения).

На основе полученных физико-механических данных, по значениям прочности, водопоглощения и открытой пористости рекомендовано направление использования щелочеактивированных материалов в качестве тротуарной плитки или бордюрного камня.

Исследования выполнены на оборудовании кафедры химической технологии стекла и силикатов и Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 027-2019.

Список литературы

1. Бобков А.Л. Инновации и повышение конкурентоспособности промышленности России: монография / А.Л. Бобков, Л.В. Бобков. – М.: Дашков и К°, 2010. – 132 с.
2. Коровяков В.Ф. Расширение производства местных строительных материалов – эффективный путь снижения стоимости строительства малоэтажных домов // Вестник МГСУ. – Специальный выпуск №3 – 2009. – С. 54-62.
3. Shi C., Qu B., Provis J.L. Recent progress in low-carbon binders // Cem. Concr. Res. 2019. Vol. 122, № April. P. 227–250.
4. Zhang D. et al. Microstructure and phase evolution of alkali-activated steel slag during early age // Constr. Build. Mater. 2019. Vol. 204. P. 158–165.
5. Escalante-García J.I. et al. Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis // J. Am. Ceram. Soc. 2003. Vol. 86, № 12. P. 2148–2153.
6. Mozgawa W., Deja J. Spectroscopic studies of alkaline activated slag geopolymers // J. Mol. Struct. Elsevier B.V., 2009. Vol. 924–926, № C. P. 434–441.

УДК 544.478

Урбанов А.В., Гаврилова Н.Н., Макаров Н.А.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Урбанов Андрей Витальевич, студент 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: bobatru96@gmail.com;

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

Макаров Николай Александрович, д.т.н., профессор, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров

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

Золь-гель методом получены композиционные мембранные катализаторы $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Определен интервал концентраций гидрозоля $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ при котором будет наблюдаться равномерное распределение слоя твердого раствора по поверхности зерен Al_2O_3 . Определены характеристики пористой структуры исходной подложки и мембранных катализаторов $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Ключевые слова: мембранные катализаторы, золь-гель метод, карбид молибдена, твердые растворы, церий-цирконий

PREPARATION OF MEMBRANE CATALYSTS BASED ON $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ BY SOL-GEL METHOD

Urbanov A.V., Gavrilova N.N., Makarov N.A.

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

Composite membrane catalysts $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ were obtained by sol-gel method. The interval of the hydrosol concentrations $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ at which a uniform distribution of the solid solution layer over the grain surface Al_2O_3 will be observed is determined. The characteristics of the porous structure of the initial substrate and membrane catalysts $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ were determined.

Keywords: membrane catalysts, sol-gel method, molybdenum carbide, solid solutions, ceria-zirconia.

В настоящее время существует несколько способов получения синтез – газа из метана. Отличительной особенностью получения синтез – газа проведением углекислотной конверсии метана является образование продукта с более низким мольным соотношением компонентов ($\text{H}_2/\text{CO} = 1/1; 1/2$) [1]. Такое мольное соотношение компонентов позволяет применять синтез – газ для получения различных органических веществ. Однако, внедрение данного процесса в промышленность является затруднительным, по ряду причин. Одной из которых является высокие температуры проведения процесса и, как следствие, закоксовывание никелевых катализаторов. Для решения данной проблемы необходимо найти такую каталитическую систему, которая бы была стабильна и активна в данном процессе в течении длительного времени.

Наиболее перспективными катализаторами для высокотемпературных превращений углеводов являются карбиды металлов VI группы. Карбид молибдена характеризуется более активной каталитической активностью, чем карбид вольфрама, но в ходе высокотемпературной реакции Mo_2C окисляется до неактивного MoO_2 [2]. Решением данной проблемы является стабилизация карбида молибдена оксидами CeO_2 и ZrO_2 [3]. В отличие от индивидуальных оксидов, твердые

растворы характеризуются более высокой подвижностью кислорода кристаллической решетки и высокой кислородной емкостью, повышенной механической прочностью и термической устойчивостью, поэтому следует ожидать большей эффективности их использования для стабилизации фазы карбида молибдена.

Еще одним направлением увеличения эффективности использования каталитических систем является применение мембранных катализаторов. Мембранные катализаторы - это устройства, объединяющие возможности мембран в воздействии на массообменные стадии каталитического акта, с преимуществами гетерогенных катализаторов [4]. Наиболее эффективным способом получения наночастиц и катализаторов на их основе является золь – гель метод, благодаря которому удается достичь нанодисперсные порошки с развитой пористой структурой, а также химически чистые вещества с монофазной кристаллической структурой [5].

Целью данной работы являлся синтез мембранных катализаторов на основе керамической подложки из $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ и Mo_2C , стабилизированного твердым раствором $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, для реакции углекислотной конверсии метана.

Получение мембранных катализаторов осуществляли золь-гель методом путем

последовательного нанесения золь на исходную подложку. В качестве подложки использовали микрофильтрационную керамическую мембрану из α – Al_2O_3 . Гидрозоли $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ были получены методом пептизации. Смесь исходных нитратов церия и циркония гидролизуют в присутствии водного раствора аммиака. Водный раствор аммиака добавляли при интенсивном перемешивании в мольном соотношении $[\text{OH}^-]/[\Sigma\text{Me}^{n+}]$, равном 5. Полученный осадок для удаления электролита промывали дистиллированной водой до постоянных значений pH. Затем, промытый осадок отделяли на воронке Бюхнера и колбы Бюнгера с помощью вакуумного насоса от водной части и пептизировали в присутствии азотной кислоты до определенного значения pH [6]. Гидрозоли молибденовых синей были получены восстановлением молибдата аммония в кислой среде. Более подробно с методикой синтеза молибденовых синей можно ознакомиться в работе [7].

Суммарную концентрацию гидрозолей в пересчете на сумму оксидов $[\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2]$ определяли с помощью термогравиметрического анализа, путем прокаливания сухого остатка при 900°C со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдержке в течение 1 часа. Концентрирование золь проводилось методом упаривания при комнатной температуре на воздухе.

Нанесения полученных гидрозолей на исходную подложку происходило путем выдержки мембран в гидрозолях в течение 1,5 часов, после образцы высушивались при горизонтальном вращении на верхнеприводной мешалке. Затем мембраны с нанесенным активным веществом прокалывали при 900°C в воздушной атмосфере со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдержке в течение 1 ч.

Нанесение молибденовых синей происходило путем выдержки мембран в гидрозолях в течение 30 минут, после образцы высушивались при горизонтальном вращении на верхнеприводной мешалке. Затем мембраны с нанесенным активным веществом прокалывали при 900°C в инертной

атмосфере со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдержке в течение 1 ч.

Удельная поверхность и характеристики пористой структуры полученных мембранных катализаторов рассчитывались на основании данных по низкотемпературной адсорбции азота. Измерения проводились на автоматическом анализаторе удельной поверхности и пористости Gemini VII фирмы Micrometrics. Расчет удельной поверхности осуществлялся методом БЭТ. Суммарный удельный объем пор (ΣV) определялся по значению величины адсорбции при максимальном относительном давлении равном 0,995. Объем мезопор ($V_{\text{мезо}}$) определялся по методу ВЖ, основанному на использовании уравнения Кельвина и ступенчатом расчете объема мезопор с учетом толщины адсорбционной пленки, рассчитанной на основании уравнения Хелси. Значение объема микропор (V_0) определяли согласно уравнению Дубинина-Радушкевича. Преобладающий диаметр мезопор определялся по максимуму на кривой распределения объема пор по размерам, рассчитанного методом ВЖ.

Микрофотографии были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа CamScan S2 Cambridge Instrument.

Ранее было установлено, что для получения равномерного и бездефектного слоя на поверхности частиц подложки необходимо, чтобы прирост массы нанесенного $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ составлял от 1,0 до 1,5 % [8]. Для выбора концентрации золь $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ была получена зависимость прироста массы от концентрации гидрозолей, на основании которой было определено, что интервалу необходимого прироста массы соответствует интервал концентраций гидрозоля от 4,2 до 7,0 мас. %. Для дальнейшей работы была выбрана концентрация – 5,5 мас. %. Гидрозоль $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ с концентрацией 5,5 мас. % наносили на исходную подложку, высушивали, прокалывали в муфельной печи, а затем определяли характеристики пористой структуры (табл.1), а также морфологию катализатора.

Таблица 1. Характеристики пористой структуры

Состав	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	ΣV , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	V_0 , $\text{см}^3/\text{г}$	$d_{\text{пор}}$, нм
Al_2O_3	0,312	0,0015	0,0008	0,0002	13,4
$\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$	15,38	0,0735	0,0720	0,0059	8,6
Mo_2C	131,98	0,0966	0,0341	0,0549	2,5
$\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,44	0,0014	0,0009	0,0002	5,3
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	4,90	0,0070	0,0041	0,0020	3,6

Как видно из полученных результатов, после нанесения слоя $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ площадь удельной поверхности увеличилась, но не значительно. Такое явление связано с тем, что на исходную подложку был нанесен довольно тонкий слой твердого раствора. Увеличение толщины слоя приводит к его растрескиванию на зернах Al_2O_3 , что будет крайне негативно сказываться на свойствах готового

образца. В случае, если же толщина слоя твердых растворов будет недостаточна, то в дальнейшем частицы Mo_2C будут наноситься непосредственно на подложку, что будет вызывать процесс окисления карбида молибдена до MoO_2 . Это подтверждается и микрофотографиями (рис.1 (а,б)), на которых видно равномерное распределение твердого раствора по поверхности зерен Al_2O_3 .

Следующим этапом работы было нанесение молибденовой сини с концентрацией 2,0 мас. % на $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ и прокаливание ее в трубчатой печи в среде азота. Полученные пористые характеристики и морфология полученных мембран представлены в табл.1 и рис.1 соответственно.

При нанесении карбида молибдена на стабилизированную подложку наблюдается

увеличение удельной поверхности до $4,90 \text{ м}^2/\text{г}$. Такое изменение можно описать тем, что Mo_2C характеризуется развитой микропористой структурой, которая дает весомый вклад в площадь удельной поверхности полученной мембраны. Значения пористых характеристик приведены в табл.1.

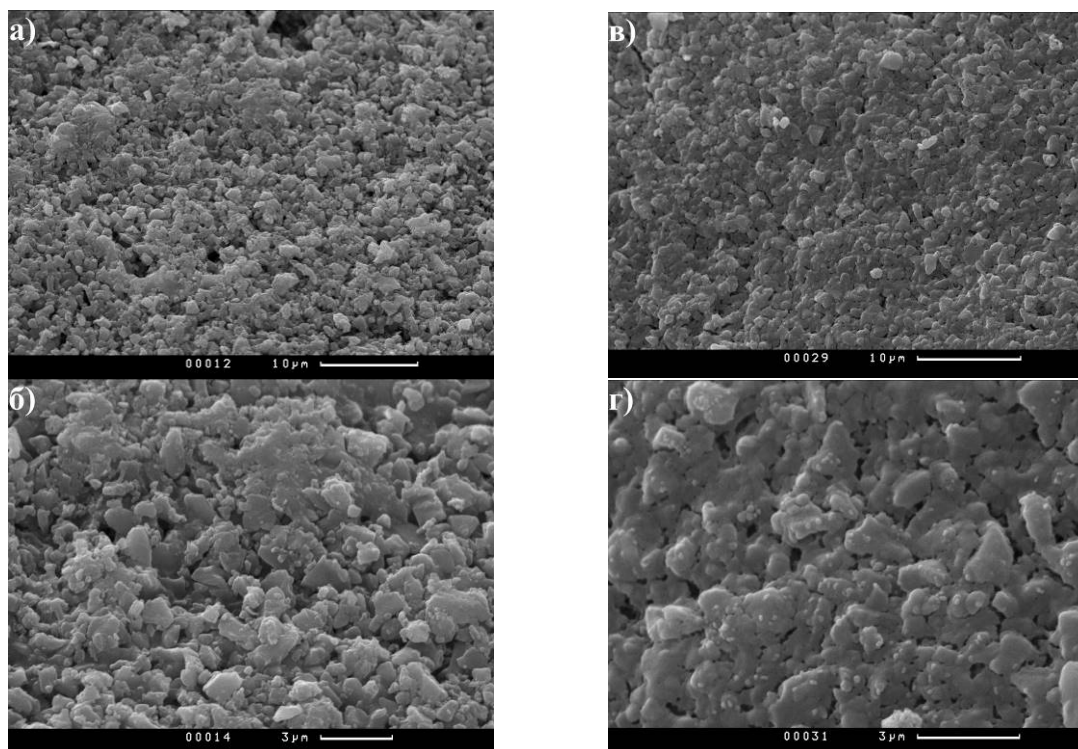


Рис.1. Микрофотографии полученных образцов: а,б – $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, в,г - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

На основании полученных микрофотографий (рис.1 (в,г)) можно сделать вывод о том, что карбид молибдена равномерно распределился по слою $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$.

Таким образом, в ходе работы были синтезированы гидрозоль состава $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ и определены их пористые характеристики, на основании которых определено, что гидрозоль характеризуется мезопористой структурой. Данный состав нанесен на исходную подложку. В ходе нанесения удалось получить равномерное распределение твердого раствора состава $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ по поверхности зерен Al_2O_3 . Активное вещество Mo_2C нанесли на модифицирующую подложку состава $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и получили равномерное распределение частиц карбида молибдена по поверхности. По заявленным показателям мембранный катализатор такого рода можно рекомендовать для проведения процесса углекислотной конверсии метана.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 028 - 2018.

Список литературы

1. Крылов О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Росс. Хим. журнал. - 2000.- Т. 44. - № 1. - с. 19 - 33.
2. Darujati Anna R.S. Oxidation stability and activity of bulk, supported and promoted molybdenum

carbide catalysts for methane reforming // Washington State University Department of Chemical Engineering. – 2005. - p. 131.

3. Darujati Anna R.S., LaMont D.C., Thomson W.J. Oxidation stability of Mo_2C catalysts under fuel reforming conditions // Applied catalysts. – 2003. – vol. 253. – p. 397-407.

4. Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Мембранное разделение газов. М.: Химия, 1991. – 344 с.

5. Suresh G. Tailoring the synthesis of supported Pd catalysts towards desired structure and size of metal particles // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2010. - Т. 12. - №. 18. - p. 4833-4842.

6. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Синтез гидрозоль $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ с использованием пептизации при комнатной температуре // Коллоидный журнал. – 2010. – Т. 72. - № 4. – с. 465-472.

7. Bazhenova M.D., GavriloVA N.N., Nazarov V.V. Some colloidochemical properties of molybdenum blues synthesized using glucose as a reducing agent // Colloid Journal. – 2015. – vol. 77. - № 1. – p. 1-5.

8. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Коллоидно-химические свойства гидрозоль $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ // коллоидный журнал. – 2011. – Т. 73. - № 1. – с. 30-35.

УДК 666.1.001.5

Фирсова Ю.А., Сигаев В.Н., Гулюкин М.Н., Храмогин Д.А.

ВЫСОКОПРЕЛОМЛЯЮЩИЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ BaO-Nb₂O₅-P₂O₅**Фирсова Юлия Александровна**^{1,2}, инженер-технолог I категории НПК-74 АО ЛЗОС, аспирант РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: j.firsova@bk.ru;**Сигаев Владимир Николаевич**¹, д.х.н., профессор, зав. кафедрой химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: vladsigaev@mail.ru;**Гулюкин Михаил Николаевич**², начальник КТБ НПК-74 АО ЛЗОС, e-mail: npk-74@lzos.ru**Храмогин Дмитрий Анатольевич**², начальник НПК-74 АО ЛЗОС, e-mail: npk-74@lzos.ru¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20²АО «Лыткаринский завод оптического стекла», 140080, Россия, Московская область, г. Лыткарино, ул. Парковая, д.1*Получены и исследованы стекла на основе системы BaO-Nb₂O₅-P₂O₅ с показателем преломления в диапазоне 1,81 ≤ n_D ≤ 1,84 и плотностью, близкой к 4 г/см³.***Ключевые слова:** фосфатные системы, оптические стекла, показатель преломления, плотность, высокополяризуемые катионы, кристаллизацияHIGH REFRACTIVE GLASS BASED ON THE BaO-Nb₂O₅-P₂O₅ SYSTEMFirsova^{1,2} J.A., Sigaev¹ V.N., Gulyukin² M.N., Khramogin² D.A.¹D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia²LZOS, Lytkarino, Russia*Glasses based on the BaO-Nb₂O₅-P₂O₅ system were obtained and investigated. Their refractive index is in the range of 1.81 ≤ n_D ≤ 1.84, and the density is close to 4 g/cm³.***Keywords:** phosphate systems, optical glasses, refractive index, density, highly polarized cations, crystallization

Практическое значение стекол с особыми оптическими и спектральными характеристиками неизменно возрастает. В условиях импортозамещения и тем более создания экспортно-ориентированной продукции проблема разработки и внедрения новых стекол становится все более актуальной: выпускаемые приборы гражданского назначения - фото- и киноаппаратура, съемочные камеры телевидения, объективы высокоразрешающих микроскопов и пр. - должны быть конкурентно способными на мировом рынке. Так, для создания фото- и кинообъективов экстра-класса дополнительно к существующим, требуются стекла с высоким значением показателя преломления и экстремальными значениями коэффициента дисперсии при сохранении жестких требований к пропусканию стекла в видимом диапазоне.

Высокопреломляющие стекла, которые удовлетворяют требованиям директивы RoHS, позволяют России расширить номенклатурный спектр стекол, экспортируемых в страны ЕС.

Из литературных данных [1-5] следует, что в классе фосфатных стекол, содержащих высокополяризуемые катионы, могут быть достигнуты не только высокие значения показателя преломления, но и химическая стойкость, сопоставимая со стойкостью силикатных стекол, что представляют особый интерес для исследования именно фосфатной системы. Вводя модифицирующие добавки в необходимом соотношении, можно варьировать и

другие физико-химические свойства стекла, что является важной технологической задачей.

Именно с целью технологичности в состав стекол бариево-ниобиевофосфатной системы представляется целесообразным вводить оксиды щелочных и щелочноземельных оксидов, а для снижения кристаллизационной способности - небольшие количества стеклообразователя - SiO₂. В фосфатной матрице могут быть растворены значительные количества щелочных, щелочноземельных и редкоземельных ионов, с помощью которых можно регулировать в широких пределах границы области стеклообразования, а следовательно, и физико-химические свойства. В работе [1] рассмотрена система Na₂O-Al₂O₃-TiO₂-Nb₂O₃-P₂O₅, значение показателя преломления в которой достигает значений в интервале 1,8376-1,9023. При этом стекла характеризуются низким двулучепреломлением, невысокими температурами варки и стабильностью к расстеклованию.

Ниобий-фосфатные стекла с модифицирующими добавками, не содержащие оксид свинца, достигают значения показателя преломления 1,8-1,95, а число Аббе в таких стеклах находится в диапазоне 28 ≤ v_d ≤ 19 [6].

Оценка литературных данных и предварительные расчеты показали, что для получения ожидаемых высоких значений показателя преломления более 1,88 и низкой плотности, близкой к 4 г/см³, является область составов, указанная в табл. 1.

Таблица 1. Модифицированные составы стекол на основе системы BaO-Nb₂O₅-P₂O₅

Оксид	BaO	Nb ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂
Содержание, мол. %	38-45	22-25	13-16	11-13	4-5	1-2	2-3,5

На АО ЛЗОС проведена серия варок стекол на основе системы $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. Варки проводились в электропечах шахтного типа с силитовыми нагревателями в стеклитовом тигле объемом 250 мл. Сыпки шихты производились при температуре 1180°C , осветление осуществлялось в течение 2 ч при температуре 1350°C , а формование стекла происходило при 1200°C в чугунную форму, обмазанную нитритом бора. Форма со стеклом устанавливалась в печь отжига при 680°C , а снижение температуры происходило инерционно.

Установлено, что при технологически приемлемых режимах варки показатель преломления полученных стекол находится в интервале $1,81 \leq n_D \leq 1,84$ (оценка проведена методом Лодочкикова), а их плотность лежит в пределах от 3,8 до $4,1 \text{ г/см}^3$. На основе полученных спектральных кривых рис.1 можно заключить, что данные стекла хорошо пропускают в видимой и ближней ИК областях, граничная длина волны $\lambda_{\text{гр}}=400 \text{ нм}$.

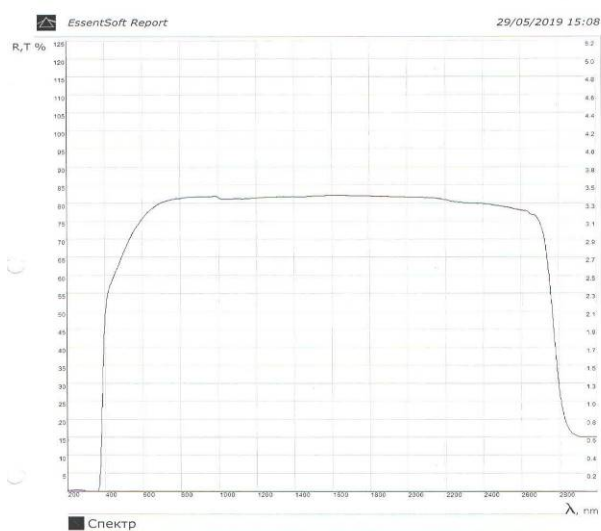
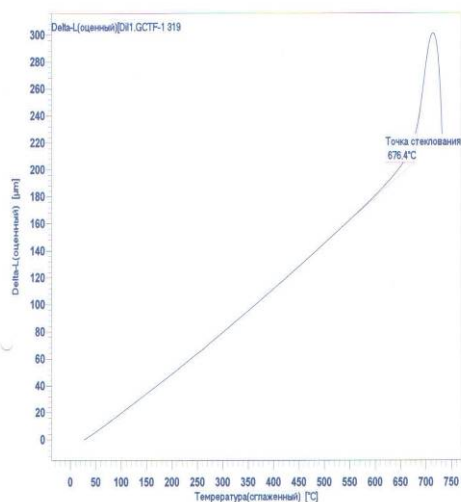


Рис. 1. Светопропускание модифицированной $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ системы в диапазоне длин волн 300-3000 нм

Проведенный анализ с применением метода дилатометрии показал, что температура стеклования T_g полученных стекол $670\text{-}680^\circ\text{C}$ (рис. 2), а температурный коэффициент термического расширения в интервале температур $20\text{-}300^\circ\text{C}$ находится в диапазоне $74 \pm 1,5 \times 10^{-7} \text{ град}^{-1}$.

а



б

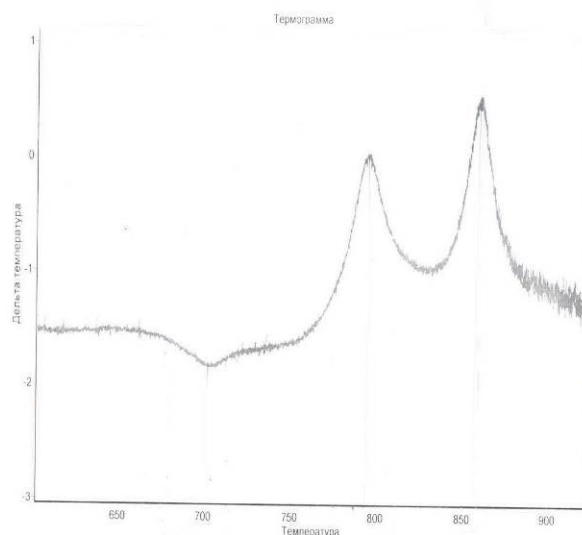


Рис. 2. Дилатометрическая кривая (а) и кривая ДТА (б) стекла модифицированной $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ системы

Из кривой ДТА видно, что при температурах 792°C и 859°C локализируются максимумы экзопиков, связанных с кристаллизацией. Однако в тигле, после его охлаждения, наблюдается прозрачное стекло. Это указывает на то, что могущие возникнуть при охлаждении центры кристаллизации из-за быстрого возрастания вязкости не разрастаются, и поэтому с целью надежного подавления кристаллизационных процессов целесообразно повысить скорость охлаждения и/или увеличить температуру выработки.

С учетом полученных в данной работе результатов АО ЛЗОС и кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева планируют проведение детальных исследований структуры и физико-химических свойств стекол на основе системы $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ при широком варьировании составов матрицы и модифицирующих добавок с целью выявления составов и условий получения высокопреломляющих стекол со значениями показателя преломления больше 1,84.

Список литературы

1. Мальшина А.А., Марков В.А., Соколов И.А. Влияние оксида ниобия (V) на структуру щелочных фосфатных стекол как материала для создания высококонтрастных фазовых элементов при помощи лазерной записи, Ebook. Химические науки, 2017.
2. Саркисов П.Д., Сигаев В.Н., Голубев Н.В., Савинков В.И.//Патент. 2 426 701. Оптически Фосфатное стекло, 2010.
3. Палкина, К.К., Кристаллохимия конденсированных фосфатов. Изв. АН СССР, сер. Неорган. матер., 1978: р. 789-802.
4. Аппен А. А. Химия стекла. – 1974, с.352.
5. Павлушкин Н. М. Химическая технология стекла и ситаллов. – 1983.
6. Patent DE102006013599, 16.05.2019.

УДК 666.3, 666.651.4

Хусаинов И.Н., Вершинин Д.И., Макаров Н.А.

КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ С ДОБАВКОЙ $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

Хусаинов Ильяс Наильевич, обучающийся кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров,
Вершинин Дмитрий Игоревич, ассистент кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров,
 e-mail: D.I.Vershinin@yandex.ru

Макаров Николай Александрович, д.т.н., профессор кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров,
 «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», г. Москва, Россия, 125480, ул. Героев
 Панфиловцев, д.20.

В системе $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ разработан материал для технологии низкотемпературного со-обжига керамики в целях его применения в области производства электронных компонентов. Температура спекания материала снижена с 1075 °С до 950 °С за счёт введения спекающей добавки эвтектического состава в системе $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Определено влияние добавки на процесс спекания, микроструктуру и диэлектрические свойства полученного материала.

Ключевые слова: керамические диэлектрики, LTCC, низкотемпературная со-обжигаемая керамика, эвтектическая добавка.

CERAMIC IN THE SYSTEM $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ WITH $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ADDITIVE

I.N. Khusainov, D.I. Vershinin, N.A. Makarov

«Mendeleev University of Chemical Technology of Russia», Moscow, Russian Federation

In the $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ system has developed a material for the low-temperature co-firing technology of ceramics for the use in the field of electronic components. The sintering temperature of the material is reduced from 1075 °C to 950 °C by introducing a sintering additive of eutectic composition in the $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. The influence of the additive on the sintering process, microstructure and dielectric properties of the obtained material is determined.

Keywords: ceramic dielectrics, LTCC, low temperature co-firable ceramic, eutectic additive

С развитием устройств, использующихся для быстрой передачи текстовой и графической информации при использовании технологий беспроводной связи, керамика со специфическими диэлектрическими свойствами также делает стремительный скачок в своем развитии. В связи с этим, находится очень широкое применение широкополосной и высокочастотным технологиям. Например, мобильные телефоны переходят на все более высокие частоты: 800 МГц, 1,5 ГГц, 2 ГГц – которые используются для различных видов передачи данных беспроводных путем. Для прогресса в области высокочастотных технологий беспроводной связи такого рода, разработка системных решений в тандеме с разработкой аппаратных технологий играет важную роль в обеспечении большей многофункциональности, более высокой производительности и миниатюризации мобильных устройств. Обеспечить такой прогресс возможно благодаря технологии низкотемпературной со-обжигаемой керамики (НСК), согласно которой температура спекания материала должна быть ниже температуры плавления жвигаемой металлизации (серебро, золото).

Целью работы является получение материала для технологии НСК, с температурой спекания ниже 961 °С и следующий уровнем электрофизических свойств: диэлектрическая проницаемость $\epsilon > 20$ и фактор диэлектрической добротности $Q \cdot f$ 700-1000 МГц.

Для синтеза низкотемпературной керамики наиболее перспективной авторами признана система

$\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$. Согласно результатам исследований [1, 2], керамика состава $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ЛЦТ), полученная при температуре 1075 °С, имеет $\epsilon=20,6$ и $Q \cdot f = 1060$ МГц. В качестве спекающей добавки для снижения температуры спекания в данной работе использовали состав, отвечающей эвтектической точке в системе $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [3, 4].

Порошок $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ подготовлен по традиционной порошковой технологии. Порошки Li_2CO_3 , ZnO и TiO_2 чистоты «ч» и выше использовали как исходное сырье. Стехиометрические соотношения порошков перемешивали и измельчали корундовыми шарами на валковой мельнице в среде ацетона в течение 20 часов.

Полученную суспензию затем высушивали в сушильном шкафу при 85 °С. Высушенный порошок дважды просеивали через сито №05.

Далее смесь порошков синтезировали в силитовой печи при 900 °С со скоростью нагрева 2°/мин с двухчасовой выдержкой. Исходя из результатов рентгенофазового анализа (рис. 1), мы предполагаем образование двух фаз состава $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ и Zn_2TiO_4 , так как для пиков фаз соответствуют практически одинаковые значения 2θ , вследствие чего дифракционные максимумы данных фаз накладываются друг на друга.

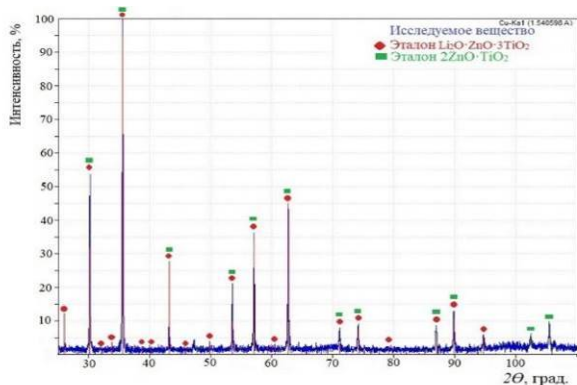


Рис. 1 Результаты РФА порошка в системе $\text{Li}_2\text{O}\text{-ZnO}\text{-TiO}_2$, полученного при температуре синтеза 900 °С

Добавку $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ подготавливали методом расплавления и закалки из смеси порошков Li_2CO_3 , H_3BO_3 и SiO_2 квалификации «ч» и выше. Порошки в определенном соотношении смешивали и измельчали корундовыми мелющими телами на шаровой мельнице в среде ацетона в течение 20 часов. После помола порошки сушили при 85 °С. Полученный порошок дважды просеивали через сито №05. После сушки и грануляции порошок подвергали расплавлению при 1000 °С с последующей закалкой в проточной воде. Полученный после закалки порошок измельчали на планетарной мельнице циркониевыми шарами в среде ацетона в течение 4 ч. После повторной сушки и дезагрегации порошок модификатора с размером частиц менее 5 мкм в количестве 3,0 мас. % в валковой мельнице смешивали с порошком ЛЦТ.

После этого, в смесь порошков добавляли 5%-ый раствор поливинилового спирта в качестве связующего, а затем из смеси прессовали диски и балочки при давлении 100 МПа на гидравлическом прессе. Прессовки обжигали при температурах 850, 900 и 950 °С со скоростью нагрева 2°/мин с двухчасовой выдержкой в силитовой печи.

Определение средней плотности и открытой пористости образцов проводили методом гидростатического взвешивания; ϵ и $Q \cdot f$ – при помощи измерителя иммитанса Е7-20 при частоте 1 МГц. Микроструктуру полученных образцов изучали при помощи сканирующей электронной микроскопии.

Согласно результатам определения средней плотности и открытой пористости (рис. 2) введение модификатора в количестве 3,0 мас. % позволяет уже при температуре обжига 850 °С получить плотносспекшийся материал. Максимально спекшегося состояния удается достичь при температуре обжига 950 °С, открытая пористость при этом составляет 0,3 %. Значение средней плотности составляет 4,14 г/см³, а ее изменение во всем исследуемом температурном интервале находится в рамках погрешности метода измерения.

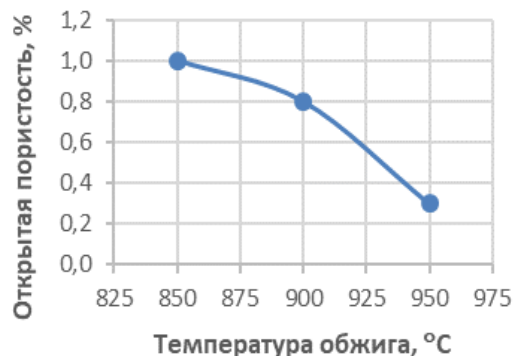
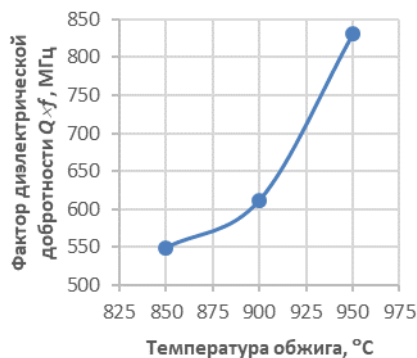
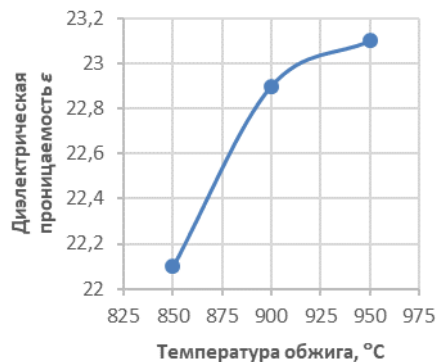


Рис. 2 Результаты определения открытой пористости образцов ЛЦТ+3,0 мас. % ЛБС

У разработанных материалов определяли такие диэлектрические свойства как фактор добротности $Q \cdot f$ и диэлектрическую проницаемость ϵ . Измерение указанных свойств производили при частоте 1 МГц. Во всем интервале температур наблюдается увеличение фактора диэлектрической добротности $Q \cdot f$ от 549 МГц при 850 °С до 832 МГц при 950 °С. Наибольший фактор диэлектрической добротности $Q \cdot f$ наблюдается при температуре обжига 950 °С и составляет 832 МГц (рис. 3, а). Аналогичная зависимость наблюдается и для диэлектрической проницаемости ϵ образцов: с увеличением температуры обжига значения ϵ также возрастают. Наибольшие значения ϵ проявляют образцы, полученные при температуре 950 °С и составляют: 23,1 (рис. 3, б).



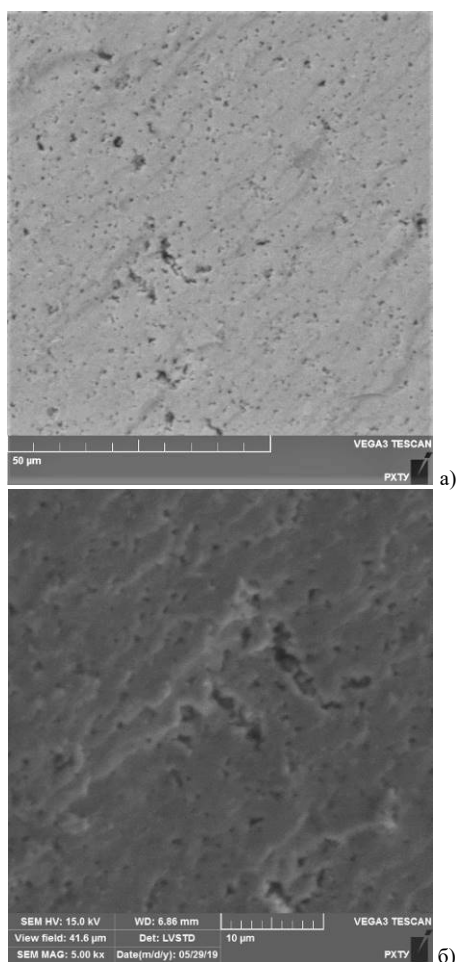
а)



б)

Рис. 3 Результаты определения фактора диэлектрической добротности $Q \cdot f$ (а) и диэлектрической проницаемости ϵ (б) образцов ЛЦТ+3,0 мас. % ЛБС

На рис. 4 представлены результаты СЭМ материала, полученного при температуре обжига 950 °С. На микроструктуре можно увидеть припекшиеся друг к другу кристаллы без ярко выраженных кристаллографических границ. Размер кристаллов варьируется ориентировочно от 2 до 6 мкм. Предполагается, что в ходе спекания происходит активная рекристаллизация тугоплавких ($\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ или Zn_2TiO_4) фаз через жидкую фазу. При этом, наблюдается некоторая остаточная закрытая межкристаллическая пористость порядка 2,0 %.



Установлено, что введение спекающей добавки эвтектического состава $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ позволяет снизить температуру получения плотносспекшего материала в системе $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ с 1075 °С до 950 °С без значительного ухудшения электрофизических свойств. Образцы, полученные при 950 °С показывают следующий уровень керамических и диэлектрических свойств: $\rho_{cp} = 4,14 \text{ г/см}^3$, $\Pi_o = 0,3 \%$, $\epsilon = 23,1$, $Q \cdot f = 832 \text{ МГц}$. В связи с тем, что в исследуемом интервале температур для образцов, полученных при 950 °С пористость минимальна, а электрофизические свойства максимальны, полученный результат признан наиболее удовлетворительным. Данный уровень диэлектрических свойств позволяет в дальнейшем применять разработанный материал для производства подложек по технологии НСК.

Список литературы

1. A. 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 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ glass additive. Journal of Material Science: Materials in electronics. 2014. Vol. 25. P. 355-360.
2. H. Ren, H. Peng, T. Xie, L. Hao, M. Dang et al. Investigation of $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -based temperature stable dielectric ceramics for LTCC applications. Journal of Material Science: Materials in electronics. 2018.
3. Макаров Н.А. Керамика на основе Al_2O_3 и системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, модифицированная добавками эвтектических составов: дис. ... д.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. 394 с.
4. S. George, P.S. Anjana, V.N. Deepu, P. Mohanan, M.T. Sebastian. Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ Ceramics. Journal of American Ceramic Society. 2009. Vol. 92. P. 1244-1249.

Рис. 4 Результаты СЭМ для материала, полученного при 950 °С: (а) 2500х; (б) 5000х

УДК 67.02

Червонцева А.В., Акимова Е.М., Коняшкина А.Ю., Строганова Е.Е.

ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ГЛАЗУРЕЙ НА ОСНОВЕ ЯПОНСКИХ ТРАДИЦИЙ КЕРАМИКИ СИНО

Червонцева Анастасия Вячеславовна – студент группы Н-47, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева;

Акимова Елена Максимовна – доцент кафедры общей технологии силикатов, кандидат технических наук, доцент;

Строганова Елена Евгеньевна, доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов, кандидат технических наук, доцент.

Коняшкина Анна Юрьевна, доцент кафедры общей технологии силикатов; E-mail: anna.konyashkina@mail.ru
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В статье приводится анализ технологий традиционной японской керамики Сино, экспериментальные данные по подбору составов и получения глазурованного покрытия с эффектами керамики Сино. Отобраны варианты технологии глазурования. Рассмотрены факторы, влияющие на температурный коэффициент линейного расширения, белизна (заглушенность), вязкость глазурного шликера. Предложенные технологии позволяют создавать бытовые изделия, имитирующие традиционную японскую керамику, что актуально в связи с ростом интереса потребителей к этой культуре в целом и расширения рынка изделий за счет относительно простых технологий, которые можно использовать на малых предприятиях и в частных гончарных мастерских.

Ключевые слова: глазури, традиционные технологи, керамика Сино, технологии нанесения глазури.

TECHNOLOGY OF COATING GLAZES BASED ON THE JAPANESE TRADITION OF SHINO CERAMICS

Chervontceva A.V., Akimova E.V., Stroganova E.E., Konyashkina A.Y.

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

The article analyzes the technology of traditional Japanese ceramics Sino, experimental data on the composition and production of glazed coating with the effect of ceramics Sino. Selected options for glazing technology. Considered factors affecting the temperature coefficient, linear expansion, level (silence), the viscosity of the glaze slip. pottery workshops. The proposed technologies allow to create household products that imitate traditional Japanese ceramics. This is relevant in connection with the growing consumer interest in this culture. important for expanding the market for products through simple technologies. These technologies can be used in small enterprises and in private pottery workshops.

Keywords: glazes, traditional technologists, Sino ceramics, glaze coating technologies

Сложно недооценить значение этнокультурные традиции для развития современных технологий. В японской культуре особое место и ценность представляет керамика Сино (Shino, 志野), или Сино-яки, представляющий стиль японской глиняной посуды. Для традиционной керамики Сино характерно покрытие толстым слоем глазурью молочно-белого цвета с маленькими оранжевыми или коричневыми пятнами, полученными вкраплением оксида железа и с небольшими ямками – «суана» (гнездышки, наколы). Из-за этих «суана» изделия получили название в чайной церемонии «юдзухада» (кожица цитруса). Сино — один из четырех стилей Мино керамики, известной с конца 16 столетия, и производимой в областях Сэто и Мино префектуры Гифу, где с середины 1570-х годов местных гончарных мастерских

экспериментировали с новыми глазурями, формами и технологиями глазурования.

В результате у Сино-яки сформировались подстили:

Э-Сино (декоративная керамика, с подглазурным нанесением оксида и железа – сино-увагусури);

Мудзи Сино – белый цвет, отражающий эфемерность бытия и чистоты в японской культуре (не пигментированная глазурь образует неровную поверхность молочно-белого цвета);

Ака-Сино – красный, «осенний» подглазурный цвет, образующийся за счет большого введения оксида железа. После обжига, пигмент проступает на поверхность, образуя яркую окраску. Позже эта технология перешла в китайскую керамическую культуру;

Бэни Сино (сафлор) – получение при обжиге желто-оранжевых оттенков, особо ценимых

японцами, характерных цветку с тем же названием с красящими свойствами;

Нэдзуми Сино — серый или «мышинный» цвет глазури: белый глиняный черепок покрывается тонким слоем оксида железа и просушивается. Мастер иглой процарапывал рисунок на подсохшем слое до белой основы. Потом наносили белую глазурь из полевого шпата, которая при обжиге затекала в углубления и спекалась там, образуя молочно-белый рисунок на сером фоне. Формы посуды приземистые, цилиндрические, толстые, но по весу изделия легкие.

Для изделий в основном использовалась местная минская глина, включающая полевой шпат для получения при обжиге полуматового «сатинового» белого цвета. В минской глине содержались оксида железа, благодаря чему на посуде появлялись ржавые пятна, формировавшие естественный декор. Примерный состав глазури: полевой шпат - 40 частей; кварц - 30 частей; минская глина - 20 частей; магниевая руда или оксид цинка - 10 частей. Такая глазурь обладает большей вязкостью, менее прозрачная, дающая забеляющий эффект, имеет большой коэффициент расширения, что дает легкое растрескивание.

За годы экспериментов японские мастера разработали множество сочетаний глазурных составов, дающих разные эффекты: черно-синие пятна "захваченного" углерода или огненные глаза оксидов железа или эффект сборки, когда глазурь образует глубокие червоточины, обнажающие черепок, покрывая его капельками. Эти пятна стали называть хи-иро (цвет, созданный огнем). В истории японской керамики впервые появляется растительный орнамент благодаря подглазурной росписи красками из оксидов железа. Эти узоры впервые появились именно в японской культуре. Такая глазурь обжигалась в однокамерных земляных печах Огама при температуре 1280-1350 градусов. Кустарные технологии обжига и нанесения глазури разных мастерских позволяли создавать цвета от бело-голубого до ярко-оранжевого. Глиняные формы моделировались либо на гончарном круге с внесением асимметрии мастером вручную после формования круглых элементов, либо методом формования чаши из раскатанного пласта [9]. Так же использовался метод набивки глины деревянной формы, который по одной из версий изобрели мастера Мино, работая с керамикой Сино.

Эта технология была утрачена в 17 веке с появлением многокамерных печей Анагама и восстановлена в Японии в начале 20 века керамистами Тоёзо Аракава (Toyozo Arakawa) и Хаяме Като (Hajime Kato).

В оригинальной технике изготовления керамики Сино требуется особый состав глазури и специальный режим обжига с использованием восстановительного огня, что делает данную керамику трудной в изготовлении и мало распространенной на нашем отечественном рынке. Чтобы упростить технологию изготовления и сделать данную керамику более доступной, была

поставлена задача разработать состав и новый метод нанесения глазури, изготовленной из широкодоступного сырья на российском рынке с обычным обжигом в электрической печи.

В данной работе были проведены исследования возможности получения декоративного покрытия для беложгущейся керамики, имитирующей древнюю японскую керамику Сино. В качестве декоративного покрытия была использована композиция из прозрачной глазури, глушителя и красящих пигментов. Для получения покрытия с хорошим декоративным эффектом необходимо обеспечить соответствие ТКЛР подложки и глазурного покрытия

В качестве керамической подложки была выбрана беложгущаяся керамическая масса (фаянс)

S-2128 [6] свойства которой приведены в табл.1.

Таблица 1. Свойства керамической подложки

Интервал обжига	Усадка при температуре, °С, %			Водопоглощение при температуре, °С, %		
	1050	1200	1230	1050	1200	1230
1150-1250 °С	5-6	8-9	9-10	18-20	-	9-8

В качестве бесцветной глазури была выбрана глазурь S-2128 [6], интервал обжига которой составляет 1180-1250 °С, т.е. лежит в пределах обжига керамической подложки.

В качестве глушащих добавок к глазури использовали CaF_2 , Na_3AlF_6 , Na_3PO_4 , ZrO_2 , SnO_2 . Бесцветная фритта находится в жидком состоянии, поэтому перед началом работы ее высушивали при температуре 40-50 °С., затем взвешивали на аналитических весах с точностью 0.01 г. Требуемые навески фритты и глушителя взвешивали на аналитических весах с точностью 0.01 г, затем растирали и смешивали в керамической ступке керамическим пестиком в течение 2-3 минут. Для получения однородной глазурной суспензии в порошок добавляется вода и также размешивается пестиком 2-3 минуты. Количество воды должно быть таким, чтобы в результате получилась вязко-текучая масса. Данную суспензию наносили на образцы плоской синтетической кистью в один или несколько слоев. На образцы с большой площадью (блюдца, чаши) глазурь наносили методом окунания или полива.

Для воспроизведения эффекта carbontrap в глазурях Сино были выбраны пигменты NiO , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , KMnO_4 , обладающие серо-коричневой, коричневой и рыжей гаммой.

Перед использованием сухие пигменты разбавляли дистиллированной водой до состояния суспензии. Нанесение пигмента производили двумя способами: на подложку с нанесенным, необожженным слоем глазури и на чистую подложку, после чего наносили слой глазури. Для получения разнообразных декоративных эффектов пигменты наносили с помощью шприца, щетины.

Полученные покрытия оценивали по растекаемости, степени заглушенности, толщине слоя.

Растекаемость сплошного покрытия глазурью определяли визуально по 5 бальной шкале, где: 0 – площадь глазури не изменилась после обжига и 5 – глазурь растеклась за пределы образца.

Степень заглушенности глазури также определяли визуально по 5 бальной шкале, где: 1 – прозрачная глазурь, без добавления глушителя, 2 – глазурь с большим количеством мелких пузырей, 3 – слабо глушенная глазурь, 4 – глазурь с хорошей степенью глушения, 5 – недожжённая или закристаллизовавшееся, непрозрачная глазурь.

В данной работе были опробованы следующие виды глушащих добавок: Na_3PO_4 , ZrO_2 , а также смеси $\text{CaF}_2+\text{SnO}_2$, $\text{CaF}_2+\text{Na}_3\text{AlF}_6$. Было исследовано влияние концентраций добавок и температуры обжига. Концентрации добавок меняли (масс.%) от 5 до 20. Температуры обжига составляли 1200°C , 1100°C и 1000°C .

При оценке образцов было показано, что введение добавки Na_3PO_4 в количестве 10 масс.% образует покрытие со степенью глушения 4 и растекаемостью 3 при температуре обжига 1100°C , а повышение концентрации до 20 масс. % позволяет получить покрытие такого же качества при температуре 1000°C , что экономически более выгодно.

Из всех опробованных методов нанесения пигментов наиболее оптимальным оказался метод тампования. На обожжённую подложку наносили пигмент, затем образец окунали в глазурный шликер, причем если образец плоский, то окунание производится частичное – только та поверхность, на которой находится пигмент. Образец обжигали в электрической печи при следующем режиме: за 9 часов достигается температура 1000°C , 1 час выдержки при этой же температуре, затем печь выключали и оставляли образец остывать вместе с печью.

Оценка образцов по принятой шкале показала, что наилучшие результаты по глушению, растекаемости и декоративному эффекту были получены с использованием в качестве пигментов FeO , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , KMnO_4 и смесь пигментов $\text{FeO}+\text{CrO}$. Эти пигменты были опробованы на подложках большого размера (блюдах). Оценка декоративных свойств покрытий показала, что наиболее подходящими пигментами для создания глазурного покрытия в стилистике Сино являются FeO , Mn_2O_3 и $\text{FeO}+\text{CrO}$ (в соотношении 5:1), так как именно данные пигменты приводят к требуемой сборке глазури и образованию наколов, а также имеют цветовую гамму, которую можно отнести к Е-Сино.

В результате экспериментов было установлено, что оптимальным способом нанесение глазури

является окунание. Для достижения наибольшего сходства с оригинальными глазурями Сино требуется слой толщиной не менее 1мм. Это достигается путем регулирования вязкости глазурного шликера.

При изготовлении образцов была выявлена закономерность – чем толще слой глазури, тем сильнее эффект сборки глазури, соответственно чем тоньше слой, тем незаметнее данный эффект. Толщина глазури зависит от вязкости глазурного шликера, поэтому в дальнейших исследованиях требуется установить оптимальную вязкость шликера для получения такой толщины слоя глазури, который даст сборку и наколы, удовлетворяющие эстетические требования.

Восстановление исторических технологий обогащает палитру изделий промышленного дизайна. Данная технология значительно расширит возможности изготовления стилизованных под древнюю японскую керамику Сино изделий без традиционного японского сырья и оборудования.

Литература:

1. Tableware. Shino <https://www.savoryjapan.com> (дата обращения 23.03.2019).
2. Японская эстетика - <https://ru.wikipedia.org> (дата обращения 20.04.2019).
3. Егоров М.В., Соловьев А.В. Цветные глазури и эмали (Майолика), под ред. проф. И.И. Сильвестровича; М.: Всесоюзное кооперативное объединенное издательство. 1931. 82с.
4. Ceramic Monthly - Topic: Mid Range Glaze Recipes: From the June/July/August 2017 issue; Techno File: Visual Arts Shino; Ryan Coppage, PhD • May 10, 2017 (<https://ceramicartsnetwork.org/ceramics-monthly/ceramic-glaze-recipes/mid-range-glaze-recipes/visual-arts-shino/>) ; (дата обращения 23.10.2018).
5. Ceramic Monthly - Topic: Glaze Chemistry; From the December 2016 issue; Search for True Shino; Stephen Driver with Judith and Royle Duff • November 7, 2016; (<https://ceramicartsnetwork.org/ceramics-monthly/ceramic-glaze-recipes/glaze-chemistry/search-true-shino/>) (дата обращения 23.10.2018).
6. Лаборатория керамики – материалы – керамические массы и глазури; (<https://portalkeramiki.ru>) (дата обращения 03.03.2019).
7. Лаборатория керамики – переводы – Глазури.Сино;(<https://portalkeramiki.ru/index.php/from-the-world/204-glazuri-sino>) (дата обращения 03.04.2019).
8. Kazegama;(<http://www.kazegamas.com/shinos2.htm>) (дата обращения 13.05.2019).
9. Керамика Раку: космос в чайной чашке. Выставка из японских собраний: каталог/ Государственный Эрмитаж. СПб. : Изд-во Гос. Эрмитажа, 2015. - 328 с. : ил.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIII

№ 4 (214)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9