

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIV

№ 5

Москва
2020

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 XXXIV,
У78 № 5 (228). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. – 110 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XVI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2020», XXXIV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2020», 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

Абрамова Н.Р., Захаров А.И., Неклюдова Т.Л. ИМИТАЦИЯ ЭФФЕКТОВ ТЕКСТУРЫ ФАРФОРА ПАРИАН	6
Аксютин И.И., Макаров Н.А. КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОРТОСТАННАТА ЦИНКА	9
Аунг Тху Наинг, Сычёва Л.И. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ГИПСОВЫХ ШТУКАТУРНЫХ СМЕСЕЙ	12
Ветчинников М.П., Липатьев А.С., Шахгильдян Г.Ю., Сигаев В.Н. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА С ДОБАВКОЙ СУЛЬФОСЕЛЕНИДА КАДМИЯ	15
Власова Е.Ю., Белова А.И., Федорова В.В., Сычева Л.И. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ГИПСОВОЙ ФОРМОВОЧНОЙ СМЕСИ	18
Войтович И.И., Анисимов В.В., Есин Э.А., Вартамян М.А. АНАЛИЗ ДИНАМИКИ НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	21
Гильфанова Г.Р., Потапова Е.Н. СТРУКТУРА ЗАТВЕРДЕВШЕГО ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО С ДОБАВКАМИ	24
Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н. ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ НА СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА	27
Донская Н.О., Беляков А.В., Гольдберг М.А. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗО-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА	30
Зырянов М.С., Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Макаров Н.А. ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ БЕМИТА НА СВОЙСТВА НОСИТЕЛЯ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	32
Козловская Е.А., Сенина М.О., Лемешев Д.О. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ СО СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ V_2O_5	35
Корчунов И.В., Потапова Е.Н. СТОЙКОСТЬ КАРБОНИЗИРОВАННОГО ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ В РАСТВОРЕ ХЛОРИДОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ	38

Кроль И.М., Сергун И.Г., Барина О.П., Зыкова М.П.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКЛОВИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ ZnO – В₂O₃ – CoO.....41

Ксенева Д.С., Сенина М.О., Лемешев Д.О.

ОКСИД БОРА КАК АКТИВАТОР СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ44

Липатьева Т.О., Федотов С.С., Липатьев А.С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.

ЛОКАЛЬНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СВАРКА СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ.....47

Локтионова М.Д., Потапова Е.Н.

СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ.....50

Малахин С.С., Кривобородов Ю.Р.

ПОВЫШЕНИЕ СВОЙСТВ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА АКТИВАЦИЕЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ53

Миклашов Д.Г., Спиридонов Ю.А.

СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ПРОППАНТ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ.....56

Мин Тхуэйн У, Кривобородов Ю.Р.

СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННОГО ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТА59

Михайлов А.А., Шахгильдян Г.Ю., Пиянзина К.И., Михайлов Ю.В., Черуга О.С., Сигаев В.Н.

ХИМИЧЕСКАЯ ПОСТОБРАБОТКА НАНОПОРИСТОГО СТЕКЛА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ОСТАТОЧНОГО СОДЕРЖАНИЯ БОРА.....62

Наумов А.С., Липатьев А.С., Лотарев С.В., Липатьева Т.О., Сигаев В.Н.

ЛАЗЕРНАЯ ЗАПИСЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДОВ β -BaВ₂O₄ В ОКСИДНОМ СТЕКЛЕ65

Павлов С.С., Макаров Н.А.

ИЗНОСОСТОЙКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ МОДИФИЦИРОВАННАЯ ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ.....68

Парамонова Н.Д., Вартамян М.А., Крюков А.Ю.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ НА РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ71

Пиянзина К.И., Шахгильдян Г.Ю., Черуга О.С., Сигаев В.Н.

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КСЕРОГЕЛЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО МАГНЕТИТОМ74

Пономарева Ю.А., Вершинин Д.И., Макаров Н.А.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ Li₂O-MgO-TiO₂.....77

Протасов А.С., Сенина М.О., Лемешев Д.О.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОРОШКОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ.....80

Рогова А.Н., Чувикина М.С., Беляков А.В., Вартамян М.А., Адршина Е.А. ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АДДИТИВНЫХ МЕТОДОВ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.....	83
Романов Н.А., Алексеев Р.О., Савинков В.И., Сигаев В.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОПРЕЛОМЛЯЮЩИХ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ La₂O₃-Nb₂O₅-V₂O₃.....	86
Соломатин А.С., Панкрушина А.В., Царева Е.В., Мащенко В.И., Ермакова М.В. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ОПАЛОВЫХ СТЕКОЛ	89
Трапезникова Е.С., Макаров Н.А. СПОСОБЫ ДЕКОРИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР С ЦЕЛЬЮ СВЯЗЫВАНИЯ С КЕРАМИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ (ОБЗОР)	92
Ульянова А.В., Сенина М.О., Лемешев Д.О. ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ ДОБАВКИ ОКСИДА ГАЛЛИЯ НА ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ	94
Урбанов А.В., Гаврилова Н.Н., Макаров Н.А. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Ce_xZr_{1-x}O₂ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Mo₂C/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃	97
Хусаинов И.Н., Вершинин Д.И., Макаров Н.А. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ Li₂O-ZnO-TiO₂.....	100
Чувикина М.С., Рогова А.Н., Адршина Е.А., Вартамян М.А., Беляков А.В. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА	103
Шахгильдян А.Ю., Савинков В.И., Алексеев Р.О., Наумов А.С., Шахгильдян Г.Ю., Сигаев В.Н. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ СИТАЛЛОВ СИСТЕМЫ MgO-Al₂O₃-SiO₂	106

УДК 666.521:666.295.3

Абрамова Н.Р., Захаров А.И., Неклюдова Т.Л.

ИМИТАЦИЯ ЭФФЕКТОВ ТЕКСТУРЫ ФАРФОРА ПАРИАН

Абрамова Надежда Робертовна, студентка 4 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: ab4ramo5v@yandex.ru

Захаров Александр Иванович, д.т.н., заведующий кафедрой общей технологии силикатов.

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

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

Неклюдова Татьяна Львовна, главный технолог НПЦК (Гжель) Научно-производственный центр керамики, старший научный сотрудник, старший преподаватель.

Гжельский государственный университет, п. Электроизолятор, Россия.

Московская обл., Раменский р-он., п. Электроизолятор, д. 67.

В данной статье затрагивается имитация эффектов текстуры фарфора Париян на более дешевом материале – ПФЛ-1, который будет обладать более высокими техническими характеристиками. Приведены способы модификации и свойства поверхности экспериментальных образцов.

Ключевые слова: Париян, фарфор методы глазурования, модификация поверхности.

SIMULATING PARIAN PORCELAIN TEXTURE EFFECTS

Abramova Nadezhda Robertovna, Zaharov Aleksandr Ivanovich, Neklyudova Tatyana Lvovna

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

This article concerns the simulation of the texture effects of Parian porcelain on a cheaper material, like molding semiporcelain-1, which will have higher technical characteristics. Methods of modification and surface properties of experimental samples are given.

Keywords: Parian, porcelain, methods of glazing, surface modification.

Керамический материал – Париян, который по внешнему виду напоминает Паросский мрамор, известен с середины XIX. Данная разновидность английского фарфора обладает такими свойствами, как мягкий сатиновый блеск, особая белизна и светопроницаемость. Однако из данного материала не рекомендуется делать большие по размеру работы, так как он сильно деформируется за счет появления при обжиге большего количества жидкой фазы. Также Париян является одним из дорогих видов фарфора.

В работе ставится цель имитировать эффекты текстуры фарфора Париян на более дешевом материале, который будет обладать более высокими техническими характеристиками [1].

В качестве основного материала была выбрана масса полуфарфора марки ПФЛ-1 [2], так как она достаточно распространена и недорогая. ПФЛ-1 (порошок для литья полуфарфоровых изделий). Керамический материал ПФЛ-1 представляет собой порошкообразный продукт, предназначенный для изготовления полуфарфоровых изделий (низкотемпературный фарфор) методом шликерного литья в гипсовые формы. Для улучшения формовочных свойств в некоторые образцы массы вводили целлюлозу марки Полицелл ПЦ [3]. Для более равномерного распределения целлюлозы в массе, в состав вводили эфир целлюлозы [4]. Целлюлоза придаёт массе пластичности, упрочняет сырец и даёт пористость

основного материала, которая нужна в данном случае для того, чтобы заполнить поры глазурью, образовав более толстый, чем обычно, слой для придания поверхности матового блеска и белизны.

Введение в состав массы волокон целлюлозы позволяет формировать более прочные изделия сложной формы (скульптуры малых форм, куклы).

Модификация поверхности для создания бархатистого мягкого отблеска и повышения белизны материала предполагалась в трёх направлениях:

- Покрытие поверхности глухой циркониевой глазурью S-0015 [5], а также смесью двух фриттованных глазурей с добавкой порошка силиката циркония ($ZrSiO_4$) ZETA ZIRCON SUPERFINE фирмы Геркулес [6]: полупрозрачной сатиновой матовой M697 и глянцевой ГЛП -26/1 [7];

- Покрытие поверхности ангобом, изготовленном на основе шликера ПФЛ-1 с добавкой хлорида кальция ($CaCl_2$) [8], как сильного флюса, который способен остекловать поверхность и повысить белизну материала.

- Вмешивание глазури в массу во время её приготовления, способствуя более полному спеканию, уплотняя и остекловывая сам материал.

Составы покрытия и результат обжига образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Составы покрытия и результат обжига образцов при максимальной температуре 1200 °С

Номер образца	Состав глазури		Количество силиката циркония, сверх 100 (%)	Качество поверхности после обжига
	Основа покрытия	Добавка к основе, %		
1	глазурь, М697	Глазурь ГЛП 26-1, 5	10	Матовая, суховатая
2			12	
3			15	
4		Глазурь ГЛП 26-1, 10	10	Матовая
5			12	
6			15	
7		Глазурь ГЛП 26-1, 15	10	Матовая со слабым блеском
8			12	
9			15	
10	ангоб ПФЛ-1	глазурь S-0015, 10	-	Матовая
11	ангоб ПФЛ-1	хлорид кальция, 3	-	Матовая со слабым блеском и глянцевыми вкраплениями
12	ПФЛ-1	глазурь S-0015, 10*	-	Матовая, с блеском типа крупный глиттер

Примечание: * - добавку глазури вводили в материал основы

После уфельного обжига на поверхность образцов методом окунания наносили покрытие на основе смеси глазури с порошком циркона (таблица 1, составы 1-9) или ангоба из ПФЛ-1 с добавками глазури S-0015 или хлорида кальция (таблица 1, составы 10-11).

Образцы обжигали в печи электросопротивления со скоростью нагрева 100 град/мин, с выдержкой при максимальной температуре 1 час.

На рисунке 1, 2 и 3 представлены фотографии образцов Париана [9], а также образцов составов №№7-9 и 10.



Рисунок 1. Образец материала Париан

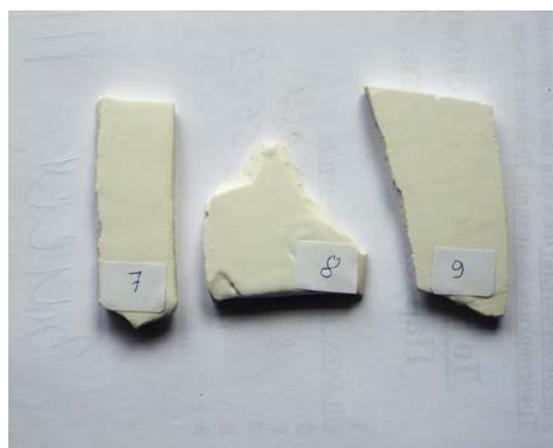


Рисунок 2. Экспериментальные образцы составов 7-9

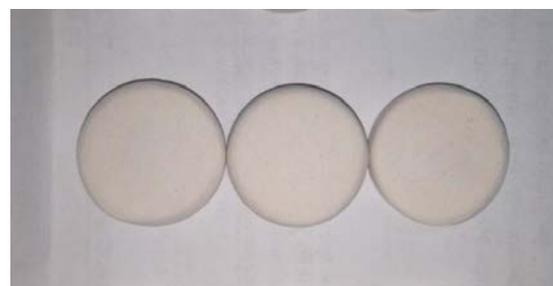


Рисунок 3. Образец состава 10

Добавки силиката циркония повышают тугоплавкость глазури, поверхность образцов становится более сухой матовой. При увеличении количества флюсующей добавки вводимой в состав основы до 15 %, образцы приобретали приятную фактуру.

Количество силиката циркония, вводимое в состав глазури, визуально незначительно изменяет белизну. Образцы отличаются повышенной желтизной по сравнению с имитируемым материалом [10].

Образцы с покрытием, в котором присутствовал хлорид кальция, визуально имели наибольшую белизну из всех полученных материалов. Однако использование этой добавки может быть ограничено экологическими соображениями из-за выделения хлора во время обжига. Замена хлорида кальция на его карбонат может приводить к увеличению пористости и ухудшению качества поверхности, что требует дополнительных исследований.

Образование на поверхности образцов состава №12 глиттера (крупных блесток) можно объяснить вкраплениями глазури на поверхности образца, образовавшихся в процессе его приготовления. Очевидно, для предотвращения этого эффекта необходимо проводить тщательное смешивание компонентов с использованием шаровой мельницы.

Исследовали свойства керамических образцов: усадку, плотность, открытую пористость и водопоглощение. Наряду с определением свойств приготовленных образцов определяли свойства образцов, изготовленных из массы Париян, которые обжигали в тех же условиях.

Наиболее спеченным материалом с минимальным водопоглощением оказался материал, в состав которого вводили добавку глазури.

Самая приятная визуально и тактильно гладкая текстура получается у образцов составов №№7-9 и 12.

Из полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. Для имитации поверхности материала Париян представляется перспективным использование сатиновой матовой глазури М697 с введением добавки циркона не менее 15 %.
2. Применение комплексной добавки хлорида кальция и циркониевой глазури так же может достичь имитации текстуры Парияна. При этом надо обеспечить высокую однородность покрытия или всего материала.
3. Перспективным представляется введение в указанные составы ряда пигментов для придания материалу окраски. Например, телесного цвета, который используется для деталей фарфоровых кукол. Такие цвета может обеспечить введение железистых пигментов,

имеющих коричневые и желтовато красные цвета.

Список литературы

1. Copeland, Robert. Parian Copeland's Statuary Porcelain: The Origin Of Statuary Porcelain. – South East, Великобритания, 2007. – 16-22с. (Дата обращения 18.05.2020)
2. Полуфарфор: ПФЛ-1 // Керамические массы Донбасса / 2004-2019. [Электронный ресурс]. URL: <https://dcb.com.ua/ru/semi-porcelain> (Дата обращения 19.05.2020)
3. ЗАО «Полицелл»: Порошковая целлюлоза. 2011-2020. [Электронный ресурс]. URL: <https://polycell.ru/products/01/23/> (Дата обращения 19.05.2020)
4. НПЦ Полихим: Эфир целлюлозы Tylose MH 60010 P4 для плиточного клея, штукатурки, Германия. 2008-2020. [Электронный ресурс]. URL: https://zao-npc-polihim.pulscen.ru/goods/2754357-dobavka_efir_tsellyulozy (Дата обращения 19.05.2020)
5. Лаборатория керамики: Белая эмаль S-0015 (S-2015). 2001-2020. [Электронный ресурс]. URL: <https://portalkeramiki.ru/index.php/eshop/materials/glazuri/21/s-0015-detail> (Дата обращения 19.05.2020)
6. Керамика Гжели: Силикат циркония Zeta Zircon Superfine (фасовка). 2014-2020. [Электронный ресурс]. URL: <https://ceramgzhel.ru/katalog/syiryo/silikat-cirkoniya/2014.html> (Дата обращения 19.05.2020)
7. Т.Л.Неклюдова, Ю.Н.Крючков Взаимосвязь структуры с белизной и просвечиваемостью в мягком фарфоре. «Стекло и керамика» №5, 2019. С. 21-26. (Дата обращения 20.05.2020)
8. АО «Кодекс»: ГОСТ 450-77 Кальций хлористый технический. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3), М.: Стандартинформ, 2006. (Дата обращения 19.05.2020)
9. ООО «Керамика Гжели»: Масса «TRADITIONAL PARIAN BODY» (Париян). [Электронный ресурс]. URL: [https://ceramgzhel.ru/katalog/keramicheskie-massyi/massyi-dlya-lepki/752.html](https://ceramgzhel.ru/katalog/keramicheskie-massy/massyi-dlya-lepki/752.html) (Дата обращения 19.05.2020)
10. Neklyudova T. L., Kryuchkov Yu.N. Interconnection of Structure with Whiteness and Translucency in Soft Porcelain //Glass and Ceramics. 2019.V.76. № 5. P.175-182. (Дата обращения 20.05.2020)

УДК 666.3

Аксютин И.И., Макаров Н.А.

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОРТОСТАННАТА ЦИНКА

Аксютин Илья Игоревич, студент 1-го курса магистратуры кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров
e-mail: axiutin.ilya@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 данной статье представлены результаты исследования процесса синтеза порошка ортостанната цинка традиционным химическим методом смешения исходных оксидов цинка и олова в стехиометрическом соотношении 2:1. Фазовый состав данной смеси после прокаливания при температурах 850-1250°C был изучен методом рентгенофазового анализа. Микроструктуру порошка исследовали растровой электронной микроскопией. Установлена оптимальная температура синтеза ортостанната цинка 1250°C. Синтезирована пористая керамика на основе ортостанната цинка ($P_0 = 38,6 \%$, $\rho_{cp} = 3,84 \text{ г/см}^3$).

Ключевые слова: ортостаннат цинка, Zn_2SnO_4 .

CERAMICS ON THE BASIS OF ZINC ORTHOSTANNATE

I.I. Aksyutin, N.A. Makarov

«Mendeleev University of Chemical Technology of Russia», Moscow, Russian Federation

This article presents the results of a study of the process of synthesis of zinc orthostannate powder by the traditional chemical method of mixing the initial zinc and tin oxides in a stoichiometric ratio of 2:1. The phase composition of this mixture after calcination at temperatures of 850-1250°C was studied by x-ray diffraction. The microstructure of the powder was studied by scanning electron microscopy. The optimal temperature for the synthesis of zinc orthostannate is 1250°C. The synthesized porous ceramics on the basis of zinc orthostannate ($P_0 = 38,6 \%$, $\rho = 3,84 \text{ g/cm}^3$).

Keywords: zinc orthostannate, Zn_2SnO_4 .

Перспективным материалом в области солнечной энергетики, датчиках газовой чувствительности является ортостаннат цинка (Zn_2SnO_4), который обладает отличными свойствами, а именно, большой шириной запрещенной зоны ($E_g = 3,35 \text{ эВ}$), термодинамической стабильностью, высокой подвижностью электронов, электропроводностью и низким поглощением в видимом диапазоне. Составляющие компоненты являются достаточно дешевыми и доступными, что делает внедрение ортостанната цинка в сферу солнечной энергетики в качестве твердотельного прозрачного электрода особо перспективным [1, 2].

В качестве исходных веществ для синтеза были взяты оксиды цинка (II) и олова (IV), которые смешивали в валковой мельнице в стехиометрическом соотношении 2:1 корундовыми мелющими телами в среде ацетона в течение 3 часов при 60 об/мин. После смешивания масса была высушена в вытяжном шкафу при 85°C в течение суток. Высушенная порошковая масса была дважды перетерта через сито с размером ячейки 0,5 мм. Далее смеси оксидов прокаливали в интервале температур от 850 до 1250°C с шагом в 50°C, после

чего был проведен рентгенофазовый анализ порошка каждой из температур синтеза.

Далее прокаленный порошок с 5% ПВС формовали в призматической пресс-форме размером 40×6×6 мм при давлении 100 МПа и высушивали на воздухе 20-25°C в течение суток. Обжиг проводили в атмосферной силитовой печи при температуре 1250°C с выдержками 1, 2 и 3 часа.

На основании проведенного комплекса экспериментов можно сделать ряд выводов касательно полученных материалов.

Большое значение имеет способ подготовки исходных материалов в системе $ZnO - SnO_2$. Согласно результатам РФА (рисунок 1), при прокаливании от 850 до 1250°C с увеличением температуры происходит уменьшение основного рефлекса отражения SnO_2 , а при температуре 1200°C происходит его исчезновение, это говорит о том, что оксид олова полностью прореагировал. И при 1250°C наблюдается полное формирование кристаллической решетки ортостанната цинка. Таким образом, синтез твердого раствора проводили при данной температуре.

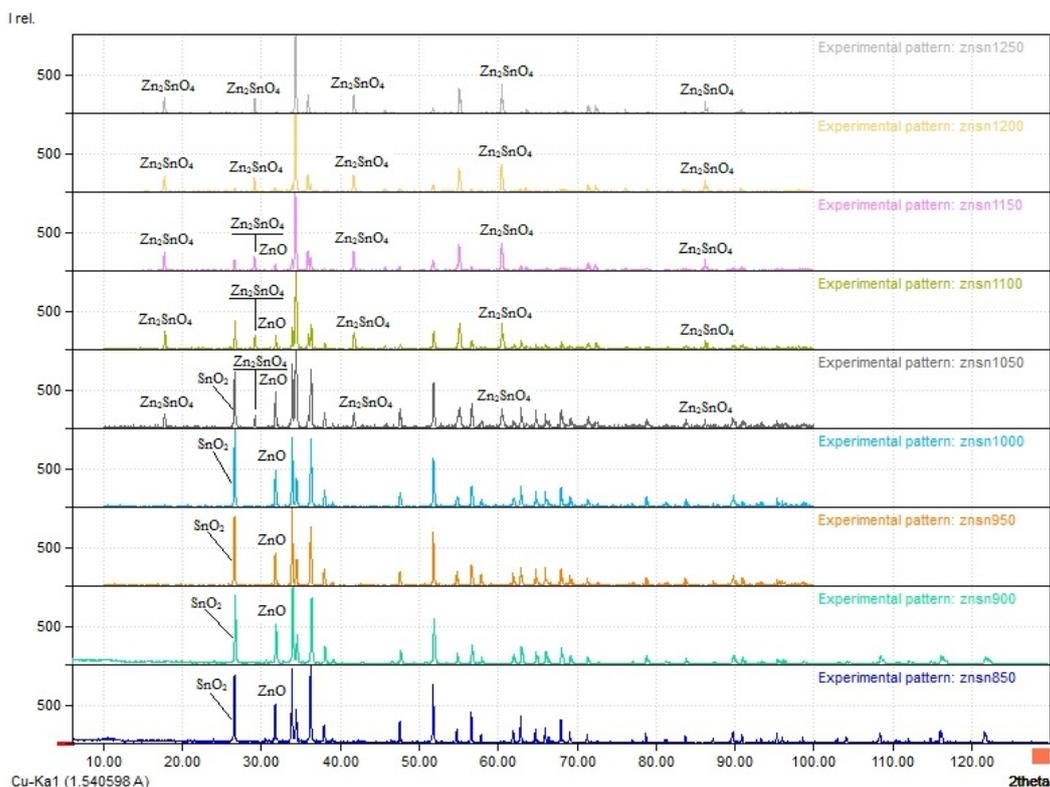


Рисунок – 1. Суммарный график результатов РФА после прокаливания при 850-1250°C

Согласно результатам микроскопии (рисунки 2–3) синтезированных порошков, полученных при температурах 950 - 1250°C с шагом 50°C, видно образование двухфазного порошка. Первая фаза - мелкозернистая, со средним размером частиц меньше 1 мкм; вторая фаза - хорошо окристаллизованная, крупнокристаллическая, со средним размером частиц 8-10 мкм. Так же видно,

что с увеличением температуры сокращается количество мелкой фракции оксида олова. Частицы оксида олова образуют агрегаты, которые впоследствии образуют кристаллы. При приближении температуры синтеза к 1200°C происходит полное исчезновение частиц SnO₂, это как раз подтверждает ранее проведенный рентгенофазовый анализ.

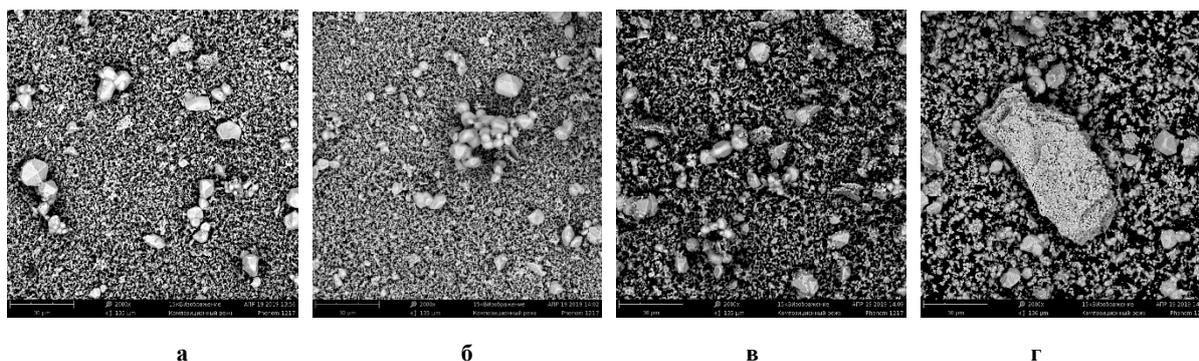


Рисунок – 2. Микроструктура порошка прокаленного при 950°C (а), 1000°C (б), 1050°C (в) и 1100°C (г).

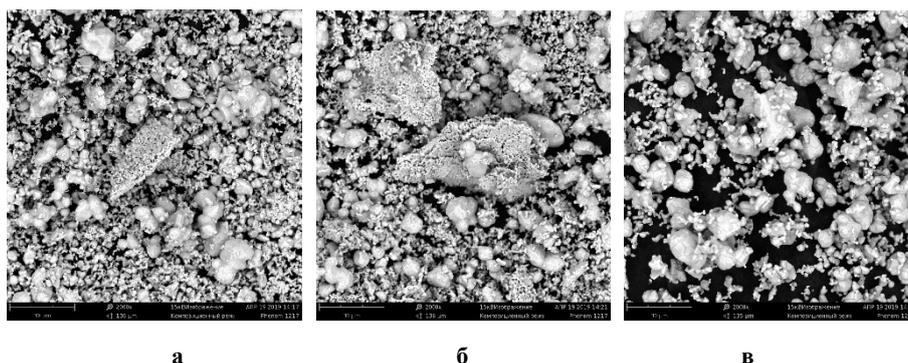


Рисунок – 3. Микроструктура порошка прокаленного при 1150°C (а), 1200°C (б) и 1250°C (в).

Обжиг предварительно сформированных из порошка ортоостанната цинка образцов проводили при температуре 1250°C с выдержкой 1, 2 и 3 часа. Лучшие свойства обнаружены у материала, обожженного при двухчасовой выдержке.

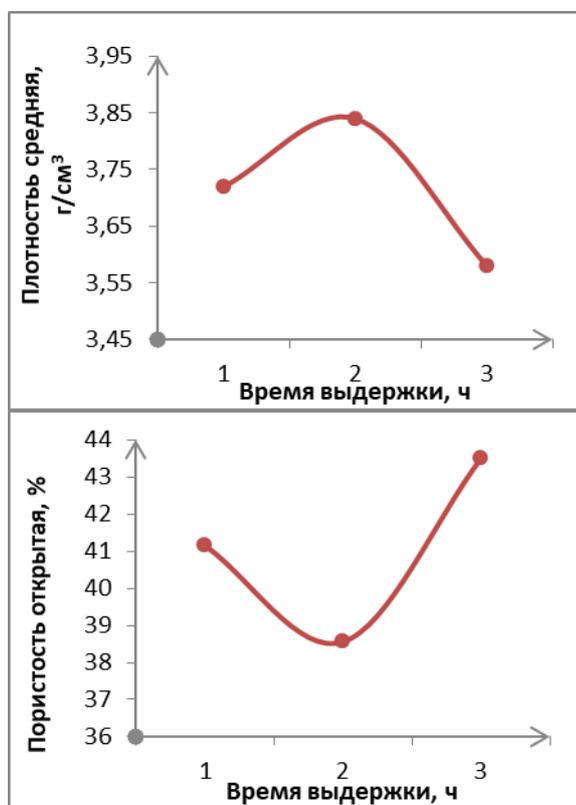


Рисунок – 4. Влияние времени выдержки при обжиге на среднюю плотность и открытую пористость образцов

Исходя из результатов определения средней плотности и открытой пористости (рисунок – 4) следует, что невозможно получить прозрачный электрод ортоостанната цинка стандартным способом, без применения модифицирующих добавок.

Было выяснено, что при получении порошка ортоостанната цинка методом смешивания исходных оксидов и дальнейшего прокаливания этой смеси при температурах 850-1250°C, рентгенофазовый анализ показал, что оптимальной температурой является 1250°C. Так же было установлено, что материал с наилучшими характеристиками получен при обжиге сформованной массы при температуре 1250°C и выдержке в 2 часа. Получена пористая керамика на основе ортоостанната цинка ($P_0 = 38,6 \%$, $\rho_{cp} = 3,84 \text{ г/см}^3$).

Для получения наиболее хорошо спекающихся порошков ортоостанната цинка требуется использовать химический метод синтеза при более низких температурах, а так же введение добавок твердофазного спекания оксидов d-элементов, что позволит интенсифицировать процесс спекания.

Список литературы

1. Sun S., Liang S. Morphological zinc stannate: synthesis, fundamental properties and applications // Journal of Materials Chemistry. 2017. Т. 5. № 39. С. 20534-20560.
2. Ma G. Phase-controlled synthesis and gas-sensing properties of zinc stannate (ZnSnO_3 and Zn_2SnO_4) faceted solid and hollow microcrystals // CrystEngComm. 2012. Т. 14. №. 6. С. 2172-2179.

УДК 691.311

Аунг Тху Наинг, Сычѐва Л.И.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ГИПСОВЫХ ШТУКАТУРНЫХ СМЕСЕЙ

Аунг Тху Наинг, студент 2 курса магистратуры кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, e-mail: myatnaing26694@gmail.com

Сычѐва Людмила Ивановна, к.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, стр. 20

Изучены свойства гипсовых смесей с химическими добавками. Определены зависимости прочностных и структурных характеристик затвердевших смесей от их состава и вида добавок.

Ключевые слова: гипсовые вяжущие, функциональные добавки, пластификатор, замедлитель схватывания, эфиры целлюлозы.

INFLUENCE OF CHEMICAL ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF GYPSUM PLASTER MIXTURES

Aung Thu Naing, Sycheva L.I.

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

Properties of gypsum plasters with chemical additives were studied. The dependences of strength and structural characteristics of solidified mixtures on their composition and type of additives are determined.

Keywords: gypsum binders, functional additives, plasticizer, setting retarder, cellulose ethers.

Гипсовые материалы обладают достаточными показателями прочности на сжатие и изгиб, высокими тепло- и звукоизоляционными свойствами. Изделия из гипсового вяжущего благодаря природному свойству гипса поглощать и отдавать влагу, обеспечивают оптимальный уровень влажности в жилых помещениях. Современные сухие штукатурные смеси на основе гипсовых вяжущих производятся с введением модифицирующих химических добавок: замедлителей твердения, пластифицирующих, вододерживающих, воздухововлекающих и др. Действие химических добавок, вводимых в состав гипсовых смесей, зависит от вида и расхода вяжущего, состава смесей и позволяет управлять их свойствами. Снижает водопотребность при сохранении заданной удобоукладываемости, повышает подвижность смеси и регулирует время схватывания. Добавки повышают прочность материала, а также интенсифицируют его отверждение. При производстве отечественных сухих строительных смесей в основном применяются зарубежные модифицирующие химические добавки.

Гипсовые штукатурки широко применяются в строительстве зданий благодаря простоте изготовления, доступности и низкой цене. Тем не менее, недостатками штукатурки являются ее хрупкость, плохая устойчивость к растрескиванию и она не подходит для наружной отделки зданий, так как ее нельзя использовать во влажных условиях.

Цель данной работы – анализ влияния химических добавок на водопотребность и сроки схватывания гипсового теста и прочностные свойства гипсового камня.

Экспериментальная часть

Материалы и методы исследования. В работе в качестве гипсового вяжущего использовали строительный гипс производства ООО «КНАУФ ГИПС», представленный β -полугидратом сульфата кальция.

Для модифицирования свойств строительного гипса были выбраны следующие добавки: суперпластификатор Melment F15G (0,3; 0,5; 0,7 %); винная кислота (0,08; 0,1; 0,4 %); Mecellose FMC 7117 (0,1; 0,3; 0,4 %). Выбор добавок основан на результатах проведенных ранее исследований.

Для определения влияния модифицирующих добавок на технические характеристики гипсовых вяжущих были проведены сравнительные испытания составов с различным содержанием наполнителей. Нормальная густота определялась по распылу гипсового теста, согласно ГОСТ 23789-2018.

Исходный строительный гипс обладал следующими свойствами: нормальная густота – 58 %; сроки схватывания: начало – 7, конец – 9 мин; прочность при изгибе – 7,5, при сжатии – 11,5 МПа.

Суперпластификатор Melment F15G (Melment) специально оптимизирован для пластификации и уменьшения расхода воды в смесях на основе сульфата кальция. Добавка Mecellose FMC 7117

(Mecellose) вводилась в гипсовую смесь, чтобы увеличить водопотребность, водоудержание и технологичность гипсового теста. Винная кислота использовалась для замедления сроков схватывания вяжущего.

Результаты и их обсуждение. На первом этапе работы определяли влияние добавок Melment, Mecellose на нормальную густоту гипсового теста (рис. 1).

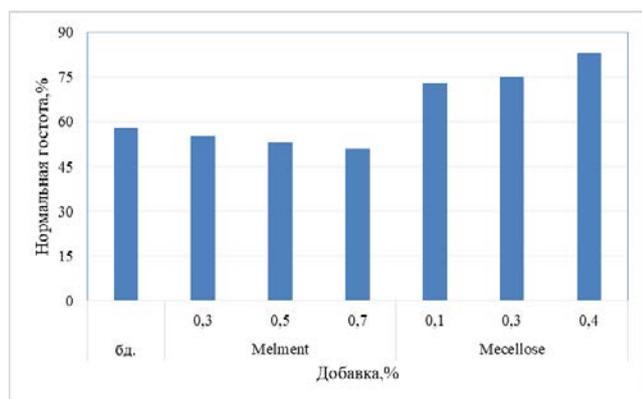


Рис. 1. Нормальная густота гипсового теста с добавками Melment и Mecellose

Добавка Mecellose увеличивает водопотребность гипсового теста с 58 (контрольный состав без добавок) до 83 %, при этом удлиняются сроки схватывания на 4 – 5 мин. При 0,4% добавки начало схватывания составило 14 мин, а конец – 21 мин.

Добавка суперпластификатора Melment в количестве 0,3 – 0,7% позволяет понизить водопотребность гипсового вяжущего с 58 до 51%, при введении 0,7% добавки Melment. Однако заметного изменения сроков схватывания гипсового теста не наблюдается. Так, при введении 0,7% добавки начало схватывания составило 7 мин, а конец – 9 мин.

Изучено влияние добавок Melment и Mecellose на прочность гипсового камня (рис. 2).

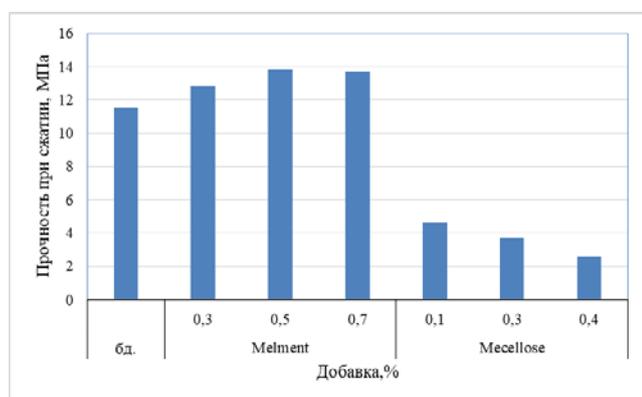


Рис. 2. Прочность гипсового камня с добавками Melment и Mecellose

Прочность гипсового камня при введении добавки суперпластификатора Melment повышается,

что связано со снижением водопотребности гипсового теста. Так, введение 0,7% добавки позволяет повысить прочность гипсового камня на 19% относительно контрольного состава (без добавки).

Установлено, что добавка эфира целлюлозы Mecellose приводит к снижению прочности гипсового камня. Это происходит из-за высокой водопотребности гипсового теста. При введении 0,4% добавки снижается прочность на сжатии с 11,5 МПа до 2,6 МПа.

Первоначально в качестве замедлителя схватывания была выбрана добавка Plast Regard PE (смесь лимонной кислоты с полифосфатами). Но оказалось, что она обладает слишком сильным замедляющим эффектом, а именно при введении этой добавки в количестве 0,02 % от массы вяжущего начало схватывания наступает через 71 мин, а конец – через 82 мин, что недопустимо для штукатурной смеси. Поэтому в дальнейших исследованиях мы использовали добавку винной кислоты. Действие этой добавки, вероятно, объясняется образованием на поверхности частиц вяжущего слоя нерастворимого виннокислого кальция, который препятствует доступу воды к полугидрату сульфата кальция и тем самым замедляет схватывание.

Полученные результаты показали, что добавка винной кислоты обладает небольшим замедляющим действием на сроки схватывания гипсового теста. Так, при введении 0,4% добавки начало схватывания гипсового теста составило 22 мин, а конец – 27 мин (рис.3). Такие значения сроков схватывания удовлетворяют требованиям к гипсовым штукатурным смесям.

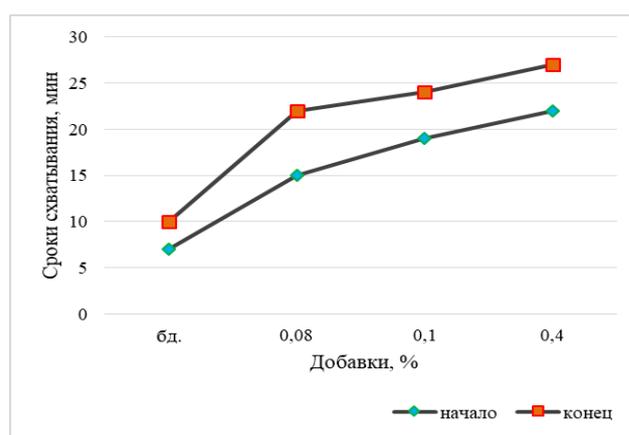


Рис. 3. Влияния винной кислоты на сроки схватывания гипса

Результаты по прочности гипсового вяжущего с добавкой винной кислоты приведены на рисунке 4. Установлено, что при введении добавки прочность гипсового камня снижается из-за повышения водопотребности. При 0,08% добавки винной

кислоты прочность на сжатие составила 7,9 МПа, а при введении 0,4% добавки – 4,2 МПа.

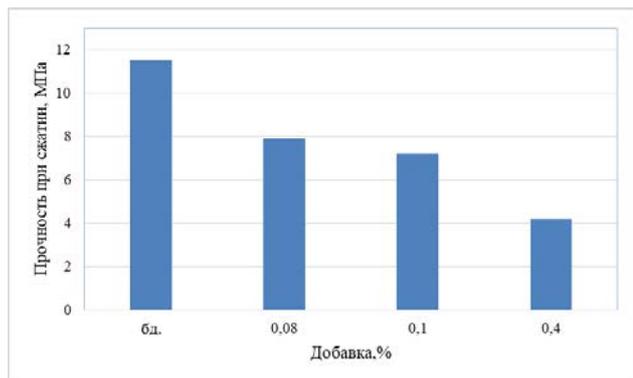


Рисунок 4. Прочность гипсового камня с добавкой винной кислоты

По требованиям, приведённым в ГОСТ 31377-2008 «Смеси сухие строительные штукатурные на гипсовом вяжущем. Технические условия», прочность на сжатие гипсовых смесей должна превышать 2,0 МПа. Все изученные составы удовлетворяют данным требованиям.

Заключение

Изучено влияние пластифицирующей, водоудерживающей и замедляющей сроки схватывания добавок на свойства гипсового вяжущего.

Установлено, что разные модифицирующие добавки оказывают различное влияние на основные характеристики гипсовых смесей. Суперпластификатор Melment F15G приводит к

снижению водогипсового отношения и повышению прочности готовых изделий. Добавка Mecellose FMC 7117 не только увеличивает водопотребность вяжущего, но и повышает его водоудерживающую способность, что будет препятствовать растрескиванию штукатурки при ее высыхании. Добавка винной кислоты мягко регулирует сроки схватывания смесей, обеспечивая возможность нанесения гипсовой штукатурки, как механизированным, так и ручным способом.

Список литературы

1. Гонтарь Ю.В., Чалова А.И., Бурьянов А.Ф. Сухие строительные смеси на основе гипса и ангидрита. М.: Изд-во «Де Нова», 2010. 214 с.
2. Коровяков В.Ф. // Строительные материалы, оборудование, технологии 21 века. 2005. №3. С. 28-31.
3. Дребезгов Д. А. и др. Влияние химических модификаторов на свойства композиционных гипсовых вяжущих // Эффективные строительные композиты, 2015. – С. 143-150.
4. Амелина Д.В., Сычёва Л.И. Влияние добавок на свойства гипсового вяжущего // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр.– 2010. - Том 24, № 6. – с. 41-43.

УДК 666.221.6

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

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА С ДОБАВКОЙ СУЛЬФОСЕЛЕНИДА КАДМИЯ

Ветчинников Максим Павлович, к.х.н., инженер кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
Липатьев Алексей Сергеевич, к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
Шахгильдян Георгий Юрьевич, к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
Сигаев Владимир Николаевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов, e-mail: vlad.sigayev@gmail.com;
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Осуществлен синтез силикатного стекла, содержащего добавку сульфоселенида кадмия. Исследовано влияние температуры термообработки на спектрально-люминесцентные свойства и структуру синтезированного стекла, а также на средний размер формирующихся наночастиц CdS_xSe_{1-x} ($x \leq 0,25$). Полученные данные обуславливают интерес применения локальной лазерной обработки к изученному стеклу для формирования объемных архитектур на основе полупроводниковых нанокристаллов, перспективных с точки зрения разработки оптической памяти и новых функциональных элементов фотоники и интегральной оптики.

Ключевые слова: стекло, квантовые точки, сульфоселенид кадмия, квантово-размерный эффект, люминесценция.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF SILICATE GLASS DOPED WITH CADMIUM SULFOSELENIDE

Vetchinnikov M.P., Lipatiev A.S., Shakhgildyan G.Yu., Sigaev V.N.

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

A silicate glass doped with cadmium sulfoselenide was synthesized. The influence of heat treatment temperature on the spectral-luminescent properties and structure of synthesized glass as well as on the average size of precipitated CdS_xSe_{1-x} ($x \leq 0,25$) nanoparticles was studied. The data obtained are of interest to application of local laser processing to studied glass for the formation of bulk architectures based on semiconductor nanocrystals, promising from the point of view of developing optical memory and new functional elements of photonics and integrated optics.

Keywords: glass, quantum dots, cadmium sulfoselenide, quantum-size effect, luminescence.

Сегодня полупроводниковые квантовые точки (КТ) представляют обширный интерес для различных областей науки и техники, таких как фотовольтаика, биомедицина, технология светодиодных элементов [1-3] и т.д. Подобное внимание обусловлено возможностью плавного варьирования спектрально-люминесцентных и нелинейно-оптических свойств данных наночастиц путем изменения их размера [4, 5], а также высокой квантовой эффективностью. Зачастую получение КТ осуществляется методами коллоидного синтеза в различных органических средах. Однако для разработки устройств более целесообразным представляется использование методов их формирования в объеме твердотельных сред, в том числе неорганических стекол, способных к предотвращению агломерации наночастиц и отличающихся термической, химической и механической стабильностью, а также высокой технологичностью. Образование КТ в данном случае происходит вследствие диффузионно-контролируемых процессов, протекающих при термической обработке синтезированных стекол вблизи температуры стеклования (T_g).

Вместе с этим, в последние два десятилетия наблюдается растущий интерес к локальному формированию данных наночастиц в оксидных стеклах под действием лазерного излучения. В

недавней работе [6] была впервые показана возможность формирования КТ в объеме силикатного стекла, содержащем 4 мас.% CdS, под действием фемтосекундного лазерного излучения при варьировании энергии и числа лазерных импульсов. Предложенный в данной работе подход может быть также использован для разработки эффективного способа лазерно-индуцированного формирования в объеме силикатных стекол полупроводниковых нанокристаллов других составов, в частности CdS_xSe_{1-x} . Проведение подобных исследований позволит существенно расширить представления о процессах, происходящих при воздействии сфокусированного лазерного пучка на оксидные стекла, допированные полупроводниковыми соединениями, что представляет интерес для их практической реализации в качестве миниатюрных оптических фильтров, сверхбыстрых оптических переключателей и носителей информации с высокой плотностью записи данных. Тем не менее, первоначальными этапами решения данной задачи являются разработка методики синтеза стекол, содержащих добавку сульфоселенида кадмия, пригодных для осуществления лазерного модифицирования, установление возможности формирования КТ при термической обработке стекол и определение влияния её условий на

спектрально-люминесцентные свойства изучаемых стекол.

В качестве объекта исследования был выбран состав, относящийся к стеклообразующей системе $K_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$, широко используемой в качестве матрицы при изготовлении промышленных цветных оптических светофильтров марки «ОС» (входящих в перечень ГОСТ 9411-91 «Стекло оптическое цветное. Технические условия»), с добавками 1,5 мас.% CdS и 4 мас.% Se (сверх 100%), обозначенный далее как ОС-CdSSe. При подготовке шихты использовались реактивы квалификации не ниже «хч»: аморфный SiO_2 , H_3BO_3 , ZnO , K_2CO_3 , CdS и Se. Подобранные компоненты тщательно перемешивались до достижения однородного состояния. Варка стекол осуществлялась в электрической печи шахтного типа с карбидокремневыми нагревателями в корундовых тиглях объемом до 100 мл из расчета на 50 г стекла. Выработка стекломассы осуществлялась в предварительно разогретую металлическую форму. Экспериментально было установлено, что варка стекла при температуре $1300^\circ C$ в течение 1 ч с проведением серии сыпок шихты порциями в разогретый тигель при $1100^\circ C$ обеспечивает получение отливки, характеризующейся прозрачностью и отсутствием признаков глушения. Наличие слабой желтой окраски полученного стекла, свидетельствующей о сохранении введенных красителей в его составе, также подтвердило эффективность используемых приёмов и выбранного температурно-временного режима варки. Данный подход был также использован для синтеза стекла, не содержащего добавок сульфида кадмия и селена (обозначен далее как ОС). Отжиг стекол проводился в муфельной печи при температуре $500^\circ C$ в течение 4 ч. Плотность полученных стекол, измеренная методом гидростатического взвешивания, составила 2,74-2,76 г/см³. Изучение стекол ОС и ОС-CdSSe методом дифференциально-сканирующей калориметрии

позволило установить их T_g , равную 587 ± 2 и $595 \pm 2^\circ C$, соответственно.

Исследование влияния температуры термообработки на спектрально-люминесцентные свойства стекла состава ОС-CdSSe проводилось с использованием метода политермического анализа. Для этого образец шлифованного стекла в виде пластины длиной около 4 см помещался в градиентную печь с известным градуированным температурным режимом. В результате термообработки при температурах $600-670^\circ C$ в течение 2 часов исследуемый образец стекла приобрёл окраску, изменяющуюся с оранжевой до темно-красной по мере возрастания температуры. Для проведения спектроскопических исследований образец стекла подвергался дополнительной шлифовке и полировке.

Спектры поглощения образцов регистрировались в видимой области с помощью двухлучевого спектрофотометра Shimadzu UV-3600 со спектральным разрешением 1 нм. Запись спектров люминесценции осуществлялась на спектрофлуориметре Horiba Fluorolog-3 FL3-22 при возбуждении на длине волны 295 нм. Анализ полученных спектров поглощения (за вычетом спектра поглощения стекла ОС, рисунок 1а) и люминесценции (рисунок 1б) в видимом спектральном диапазоне позволяет установить смещение края поглощения, а также максимумов первого экситонного пика и полосы люминесценции в сторону больших длин волн при возрастании температуры термообработки. Отдельно стоит отметить, что спектр люминесценции для стекла ОС (не приведен на рисунке 1б) не содержал каких-либо максимумов. Тенденции, установленные на спектрах поглощения и люминесценции, являются типичным проявлением квантово-размерного эффекта и свидетельствуют о формировании в объеме термообработанного образца стекла ОС-CdSSe полупроводниковых наночастиц CdS_xSe_{1-x} , размер которых увеличивался с возрастанием температуры обработки.

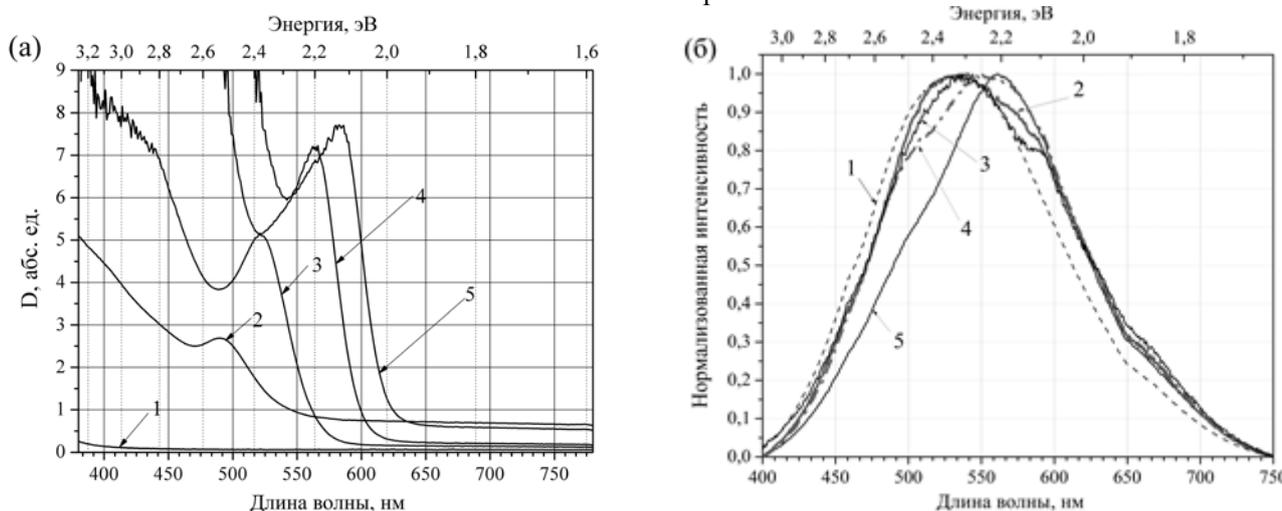


Рисунок 1. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) для стекла ОС-CdSSe до (1) и после термообработки в течение 2 часов при температурах: $620^\circ C$ (2), $640^\circ C$ (3), $655^\circ C$ (4), $665^\circ C$ (5)

Для исследования структурных изменений в изучаемых стеклах и определения состава сформированных наночастиц, был использован метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Запись спектров проводилась с помощью конфокального КР-спектрометра ИНТЕГРА СПЕКТРА со спектральным разрешением 1 см^{-1} . В качестве источника возбуждения комбинационного рассеяния служил аргоновый лазер, работающий на длине волны 488 нм. Фокусировка лазерного пучка осуществлялась с помощью объектива Mitutoyo 100X (числовая апертура 0,7) на глубину ~ 10 мкм от поверхности стекла в пятно диаметром ~ 1 мкм. Регистрация спектров осуществлялась при комнатной температуре ПЗС-камерой, охлажденной до температуры -60°C . Из полученных спектров КР (рисунок 2) можно заметить, что введение добавки сульфоселенида кадмия в состав стекла ОС приводит к возникновению пика в области $\sim 324 \text{ см}^{-1}$, наличие которого может говорить о формировании молекулярных кластеров Se_2 [7]. Термообработка стекол при температурах $620\text{--}665^\circ\text{C}$ приводит к исчезновению данного пика и появлению полос в области 208 см^{-1} и 416 см^{-1} , которые соответствуют продольным колебаниям CdSe [8]. Заметных пиков, относящихся к колебаниям CdS , на полученных спектрах КР замечено не было. Выявленные тенденции подтверждают высказанное ранее предположение о формировании полупроводниковых нанокристаллов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ в процессе термообработки стекла ОС- CdSSe . Наличие на полученных спектрах КР пика, обусловленного формированием молекулярных кластеров Se_2 , а также отсутствие полос, относящихся к колебаниям CdS , позволяет говорить о том, что состав сформированных наночастиц характеризуется малым содержанием серы ($x < 0,25$) [7], вызванным ее недостатком по отношению к селену в составе синтезированного стекла.

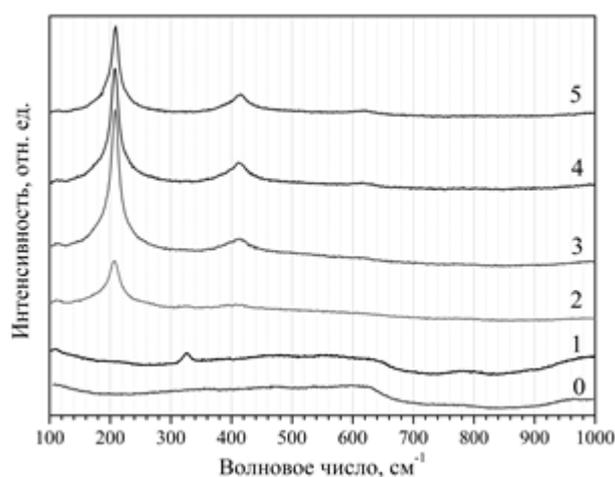


Рисунок 2 Спектры КР для стекол ОС (0) и ОС- CdSSe до (1) и после термообработки в течение 2 часов при температурах: 620°C (2), 640°C (3), 655°C (4), 665°C (5)

В тоже время, отсутствие смещения полос в области 208 см^{-1} и 416 см^{-1} в сторону больших волновых чисел свидетельствует о том, что термическая диффузия цинка в наночастицы $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ не характерна для стекла выбранного состава при его термообработке в области температур $600\text{--}670^\circ\text{C}$, несмотря на

значительное содержание ZnO [9]. Принимая во внимание состав наночастиц, была осуществлена оценка их средних размеров с использованием выражения, приведенного в работе [4]. Расчеты показали, что возрастание температуры термообработки стекол способствовало увеличению среднего радиуса наночастиц с 3 до 6 нм.

Исходя из полученных данных, можно заключить, что выбранный состав стекла, а также условия его синтеза могут стать отправной точкой в дальнейших исследованиях, направленных на установление возможности одностадийного локального формирования КТ $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ под воздействием лазерного излучения с целью формирования люминесцентных и нелинейно-оптических полупроводниковых микроструктур, а также разработки оптической памяти и различных фотонных устройств на их основе.

Авторы выражают благодарность заведующему кафедрой химии и технологии кристаллов, профессору И.Х. Аветисову за организацию измерений спектров люминесценции. Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант МК-1497.2020.3).

Список литературы

1. Wu K. et al. Tandem luminescent solar concentrators based on engineered quantum dots // *Nature Photonics*. 2018. Vol. 12. № 2. P. 105-110.
2. Martynenko I. V. et al. Application of semiconductor quantum dots in bioimaging and biosensing // *Journal of Materials Chemistry B*. 2017. Vol. 5. № 33. P. 6701-6727.
3. Han K., Yoon S., Chung W. J. CdS and CdSe quantum dot-embedded silicate glasses for LED color converter // *International Journal of Applied Glass Science*. 2015. Vol. 6. № 2. P. 103-108.
4. Екимов А. И., Онущенко А. А. Размерное квантование энергетического спектра электронов в микросталлах полупроводников // *Письма в ЖЭТФ*. 1984. Т. 40. № 8. С. 337-340.
5. de Souza J. M. et al. Study of the nonlinear optical properties of CdS quantum dots in phosphate glass // *Optical Engineering*. 2017. Vol. 56. № 12. P. 121909.
6. Vetchinnikov M. P. et al. Direct femtosecond laser-induced formation of CdS quantum dots inside silicate glass // *Optics Letters*. 2018. Vol. 43. № 11. P. 2519-2522.
7. Azhniuk Y. M. et al. Evidence for formation of Se molecular clusters during precipitation of $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ nanoparticles in glass // *Applied Physics A*. 2009. Vol. 95. № 2. P. 473-477.
8. Yaremko A. M. et al. Investigation of electron-phonon interaction in bulk and nanostructured semiconductors // *Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2007. Vol. 10. № 2. P. 1-5.
9. Azhniuk Yu. M. et al. Thermal diffusion of zinc from zinc-containing borosilicate glass into cadmium chalcogenide nanocrystals // *Acta Metallurgica Slovaca*. 2012. Vol. 18. № 2-3. P. 100-108.

УДК 691.311

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

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ГИПСОВОЙ ФОРМОВОЧНОЙ СМЕСИ

Власова Елена Юрьевна, студентка 2 курса магистратуры кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, e-mail: vlasova.lena111@yandex.ru;

Белова Ангелина Ивановна, студентка 1 курса магистратуры кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

Федорова Валерия Васильевна, аспирантка 3 курса 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

Получены гипсовые смеси из α - и β -полугидратов сульфата кальция и изучено влияние добавок пластификаторов на их свойства. Определены зависимости водопоглощения и набора шликерной массы от состава гипсовых образцов. Показана взаимосвязь состава гипсовой смеси, вида и количества пластифицирующих добавок с прочностными и структурными характеристиками затвердевших образцов.

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

INFLUENCE OF ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF GYPSUM MOLDING MIXTURE

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

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

Gypsum mixtures of α - and β -semihydrates of calcium sulfate were obtained and the influence of plasticizer additives on their properties was studied. The dependences of water absorption and a set of slip mass on the composition of gypsum samples are determined. The relationship of the composition of the gypsum mixture, the types and amount of plasticizing additives with the strength and structural characteristics of the hardened samples is shown.

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

Одной из областей применения гипсовых вяжущих является керамическая промышленность. Из гипса изготавливают модели, формы для производства посуды и санитарно-технических изделий из керамики. При заливке шликера в пористую форму происходит массоперенос воды из шликера, в результате чего начинается осаждение твердой фазы на внутренней поверхности формы и формирование керамического изделия. Скорость водоотдачи шликера в пористую форму и связанная с ней скорость образования слоя массы на стенке формы являются важнейшими характеристиками процесса литья.

Такие формы должны обладать повышенной прочностью и достаточной пористостью для быстрого водопоглощения и обезвоживания шликера. Пористость гипсовых форм для шликерного литья должна составлять 30-60%, водопоглощение 25-30%. Предел прочности форм при растяжении в 5-8 раз меньше их предела прочности при сжатии и составляет в среднем при растяжении до 3,5 МПа и при сжатии 14 МПа [1]. Добиваясь улучшения этих свойств, можно существенно повысить срок службы гипсовых форм и качество готовых керамических изделий. Однако слишком быстрое водопоглощение из шликера может привести к появлению на рельефе формы твердой корки, и впоследствии образованию на продукте складок. Помимо всего прочего, изделие может отставать от формы. В случае если вода

медленно впитывается из отливки, форма поглощает большое количество воды и размягчается, и продукт, таким образом, прилипает к ней.

Цель работы – определить взаимосвязь состава и свойств формовочных гипсовых смесей.

Материалы и методы исследования. В данной работе были использованы строительный гипс (β -ПГ) производства ООО «КНАУФ ГИПС» и высокопрочный гипс (α -ПГ) ЗАО «Самарский гипсовый комбинат». Основные свойства вяжущих следующие. Нормальная густота α -ПГ равна 49 %, а β -ПГ – 58 %. Сроки схватывания: начало – 10,5 и 8,0 минут, конец – 14,5 и 13,0, соответственно для α - и β -ПГ.

Для регулирования таких свойств, как водогипсовое отношение вяжущего, пластичность гипсового теста были выбраны пластифицирующие добавки: Melment F15G (F15) и Sika ViscoCrete-G2 (G2), которые имеют разное строение. Melment F15G – это сульфонированный порошок продукт поликонденсации на основе меламина. Основой Sika ViscoCrete-G2 являются поликарбоксилатные эфиры. Добавки вводили в вяжущее в количестве от 0,1 и до 0,5 масс. %.

Для изучения взаимодействия шликера с гипсовым камнем применяли литейную массу ПФЛ-1 S-6140. Влажность готового шликера составила 35%. Для увеличения текучести и снижения вязкости шликера при сохранении его влажности, в его состав

добавляли электролит – 10%-ный раствор силиката натрия.

Определение скорости набора массы шликера проводили методом гипсовых стерженьков. Гипсовый стержень, предварительно взвешенный, опускали в шликер на 3, 5, 7 и 10 минут. Затем стержень извлекали из шликера, давали возможность стечь его остаткам в течение 2-3 минут, после чего стержень с набранной массой шликера опять взвешивали [1].

Для определения скорости водонасыщения гипсовые образцы-балочки, высушенные до постоянной массы, вертикально ставили на смоченную водой мягкую подложку. Каждые 30 секунд проводили взвешивание образцов.

Результаты и их обсуждение. Была приготовлена гипсовая смесь из α -ПГ и β -ПГ сульфата кальция состава 60% α -ПГ + 40% β -ПГ. Такой выбор состава смеси сделан на основании проведенных ранее исследований [2]. Свойства гипсовых смесей в ряду α -ПГ – β -ПГ меняются пропорционально их составу.

Чем выше содержание α -ПГ сульфата кальция в смеси, тем выше прочностные характеристики

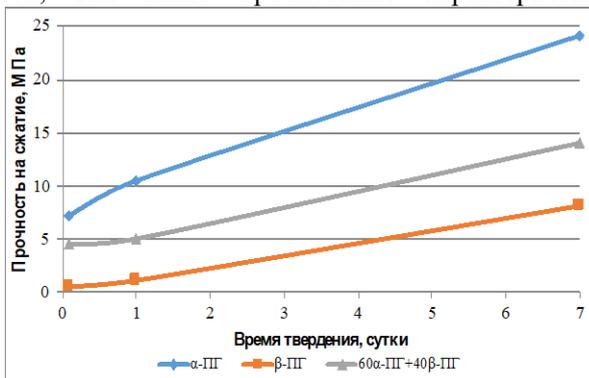


Рис. 1. Прочность гипсовых образцов

гипсового камня и ниже значения пористости и водопоглощения. Так, прочность на сжатие высушенных до постоянной массы образцов из смеси состава 60% α -ПГ + 40% β -ПГ составила 14,8 МПа (рис. 1). Пористость и водопоглощение таких образцов были 36 и 24% соответственно, эти показатели близки к показателям промышленных гипсовых форм (рис. 2).

Водопоглощение гипсовыми образцами интенсивно протекает в первые 2-3 минуты контакта с влажной средой, затем оно снижается и после 10 минут процесс затухает (рис.3). Самым большим водопоглощением обладают образцы из β -ПГ, оно достигает 1,0 г/см². Образцы из α -ПГ имеют самое низкое водопоглощение – 0,45 г/см². Состав 60% α -ПГ + 40% β -ПГ занимает промежуточное положение между образцами из α -ПГ и β -ПГ. Интересно отметить, что средняя скорость водопоглощения у образцов из β -ПГ и смеси 60% α -ПГ + 40% β -ПГ примерно одинаковая и составляет 0,056 г/см²·мин, в то время как для образцов из α -ПГ она достигает лишь 0,015 г/см²·мин.

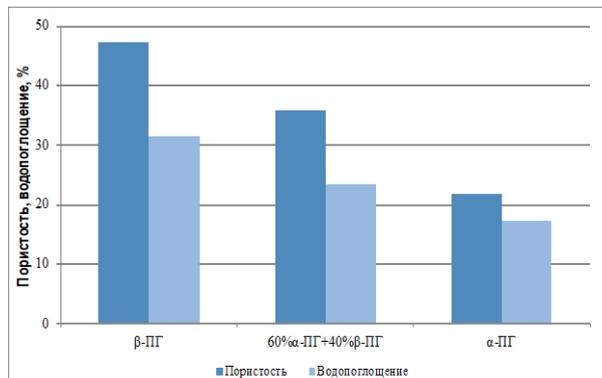


Рис. 2. Водопоглощение и пористость гипсовых образцов

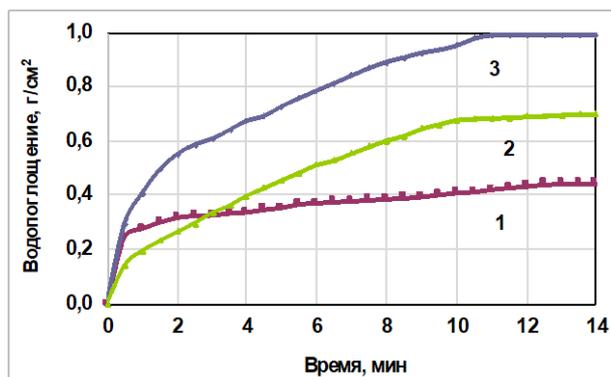


Рис. 3. Водопоглощение гипсовых образцов из вяжущих:
1 - α -ПГ; 2 - 60 α -ПГ + 40 β -ПГ; 3 - β -ПГ

Была изучена скорость набора шликерной массы гипсовыми образцами. При погружении стержня в шликерную массу происходил массоперенос воды от шликера и его налипание на гипсовый образец. Если водопоглощение гипсовыми образцами длилось 10 минут, то набор шликерной массы активно проходил в первые 3-4 минуты. Гипсовый камень из затвердевшего β -ПГ, вследствие его развитой поровой структуры, набрал 0,80 г/см² массы

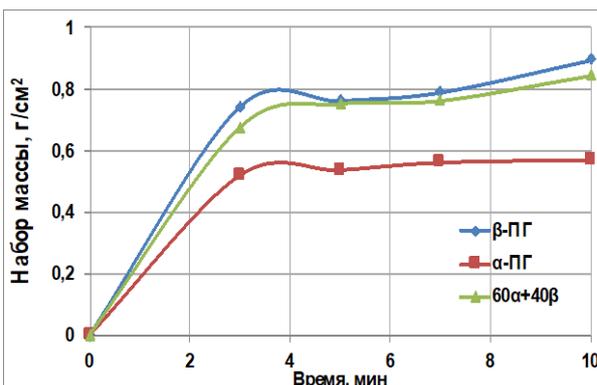


Рис. 4. Набор шликерной массы гипсовыми образцами

шликера. Для образцов из смеси состава 60% α -ПГ + 40% β -ПГ этот показатель был 0,78 г/см² (рис. 4). По мере увлажнения гипсового стержня и налипания на него шликера процесс замедляется и далее набор массы шликера остается постоянным.

Несмотря на высокую скорость набора массы и величину водопоглощения образцов из β -ПГ, это вяжущее не может быть рекомендовано в качестве материала для литейных форм в силу невысокой

прочности (8 МПа). Гипсовый камень из α -ПГ имеет высокую прочность 24 МПа и плотную структуру, но как следствие, обладает более низким набором массы шликера, чем образцы из β -ПГ и смешанного вяжущего (рис. 4). В этом случае скорость набора шликерной массы гипсовым стержнем составила только 0,47 г/см².

Таким образом, вяжущее состава 60% α -ПГ + 40% β -ПГ имеет достаточно высокие значения прочности (14 МПа), пористости (35 %), набора шликерной массы (0,78 г/см²), которые близки к свойствам традиционных формовочных смесей, изготавливаемых из более дорогого высокопрочного гипса.

Для более тонкого регулирования свойств гипсовой смеси были использованы добавки пластификаторы. При введении пластифицирующей добавки в гипсовую смесь, происходит процесс избирательной адсорбции молекул ПАВ на поверхности частиц гипса. Это приводит к электростатическому диспергированию. Есть мнение, что пластификаторы на основе меламинформальдегида способствуют усилению процесса гидратации за счет изменения структуры

жидкой фазы, а пластификаторы поликарбоксилатного типа – за счет возбуждения активных поверхностных центров [3-4].

Добавки пластификаторов снижают водопотребность гипсовой смеси на 11-13 % и пористость затвердевших образцов, увеличивают прочность гипсового камня на 10-15%. При введении пластификаторов Melment F15G и Sika ViscoCrete G-2 в количестве 0,5% масс. пористость гипсового камня состава 60% α -ПГ + 40% β -ПГ снизилась с 35,7% до 22,1 и 18,4%, соответственно (таблица 1). Однако, поскольку в присутствии добавок пластификаторов гипсовые образцы имеют запас прочности, то повысить пористость таких образцов можно, увеличив водогипсовое отношение.

При увеличении концентрации добавки снижается скорость водопоглощения образцов. Процесс водопоглощения растягивается во времени, но значение этого параметра снижается незначительно с 0,7 до 0,65 г/см². Средняя скорость водопоглощения пластифицированных образцов в течение первых 20 минут составила 0,022 г/см²·мин., причем вид и природа пластифицирующей добавки мало влияли на этот процесс (рис. 5).

Таблица 1. Пористость гипсовых смесей с добавками пластификаторов

Добавка, %	α -ПГ	β -ПГ	60% α -ПГ + 40% β -ПГ
Melment F-15/Sika G-2			
0	22,6	47,1	35,7
0,1	21,9/21,7	42,1/41,9	31,9/30,2
0,2	20,4/20,3	38,9/37,6	28,9/28,7
0,3	19,0/18,6	36,1/36,2	26,7/24,1
0,4	17,8/16,3	34,9/33,5	23,4/22,8
0,5	15,1/15,1	34,4/31,2	22,1/18,4

Заключение

Получены гипсовые смеси на основе высокопрочного и строительного гипса и определены их технические свойства. Установлено, что увеличение доли α -модификации полугидрата сульфата кальция в смеси приводит к снижению водопотребности вяжущего и уплотнению структуры гипсового камня.

В первые минуты контакта шликера с гипсовыми образцами из вяжущего состава 60% α -ПГ + 40% β -ПГ, они активно поглощают воду из шликера. При этом происходит налипание частиц шликера на поверхность гипсового камня. По мере насыщения гипсовых образцов водой скорость процесса снижается с 0,27 до 0,1 г/см²·мин.

Установлено, что водопоглощение образцов из гипсовой смеси с добавками пластификаторов снижается незначительно, но протекает более длительно, с постоянной скоростью до полного водонасыщения гипсового образца.

Пластифицирующие добавки Melment F15G и Sika ViscoCrete G-2 применительно к гипсовым вяжущим обладают сильным водоредуцирующим эффектом, поэтому их применение более 0,1 % не целесообразно для вяжущего состава 60% α -ПГ +

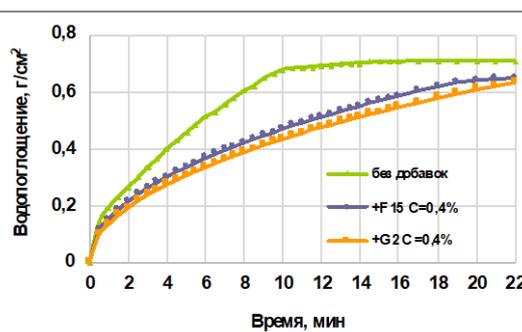


Рис. 5. Водопоглощение образцов из гипсовой смеси 60% α -ПГ + 40% β -ПГ, в случае использования его в качестве формовочной смеси.

Список литературы

1. 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.
2. Власова Е.Ю., Белова А.И., Сычева Л.И. Составы и свойства гипсовых формовочных смесей // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр.– 2019. - Том 33, № 4. – с. 48-50.
3. Baohong Guan, Qingqing Ye, Jiali Zhang, Wenbin Lou, Zhongbiao Wu. Interaction between α -calcium sulphate hemihydrate and superplasticizer from the point of adsorption characteristics, hydration and hardening process. Cement and Concrete Research 40 (2010), 253– 259.
4. Поторочина С.А., Новикова В.А., Гордина А.Ф. Влияние поликарбоксилатного пластификатора на технические параметры гипса // Вестник науки и образования Северо-Запада России. 2015. Т.1. №3. С. 1

УДК 66.091.3

Войтович И.И., Анисимов В.В., Есин Э.А., Вартанян М.А.

АНАЛИЗ ДИНАМИКИ НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Войтович Илья Игоревич, студент 3 курса кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, e-mail: lepro2020@mail.ru;

Анисимов Валерий Валериевич, аспирант 2-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Есин Эдуард Алексеевич, студент 2 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Вартанян Мария Александровна, к.т.н., доцент, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров. Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Проведен анализ динамики публикаций в базе данных ScienceDirect за период с 2000 по 2019 год в областях, связанных с методами синтеза нанопорошков простых и сложных оксидных, а также бескислородных соединений, определены наиболее динамично развивающиеся направления исследований.

Ключевые слова: ScienceDirect, нанопорошки, методы синтеза.

ANALYSIS OF PUBLICATIONS DYNAMICS IN TECHNIQUES FOR ULTRAFINE INORGANIC POWDERS SYNTHESIS

Voytovich Ilya Igorevich, Anisimov Valery Valerievich, Esin Eduard Alexeevich, Vartanyan Maria Alexandrovna

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

Publication dynamics in the ScienceDirect database for the period from 2000 to 2019 was analyzed for the areas related to techniques for simple and complex oxide, and non-oxide nanopowders synthesis. The most dynamically developing directions of research were determined.

Keywords: ScienceDirect, nanopowders, synthesis techniques.

Сегодняшний прогресс в сфере информационных технологий даёт возможность учёным быть в курсе актуальных исследований по всему миру. Главным посредником в расширении осведомлённости научного сообщества служат международные и национальные цитатно-аналитические базы данных (ЦАБД). Используя ЦАБД, можно не только найти самые свежие материалы по тематике исследования, но и оценить ее актуальность, востребованность, а также проследить динамику научной активности в интересующей области. Опираясь на данные за достаточно широкий временной промежуток, становится возможным понять предпосылки формирования того или иного научного направления и предсказать перспективы его дальнейшего развития. Анализ динамики научных публикаций может служить полезным дополнением к другим вариантам оценки тенденций развития научных направлений – обзорным статьям в отечественных и зарубежных научных журналах, оценке результатов научных конференций [1], патентным исследованиям.

Цель данной работы – анализ динамики научных публикаций в области методов синтеза нанодисперсных порошков простых и сложных оксидных, а также бескислородных, соединений. В качестве источника данных использовали ЦАБД ScienceDirect – информационную платформу издательства Elsevier, которая обеспечивает охват

литературы из всех областей науки, предоставляет доступ к более чем 13 млн публикаций из 2500 научных журналов и более 33000 книг издательства Elsevier, а также к журналам, опубликованным другими научными сообществами [2].

Для анализа был принят временной промежуток с 2000 по 2019 год. В качестве целевых понятий для поиска были заданы сочетания «synthesis + nanopowders», а также слово-указание на конкретный метод синтеза: «chemical deposition», «laser», «sol-gel process», «solid phase», «milling», «precipitation», «combustion».

Целевые понятия входили в название, аннотацию или ключевые слова (режим поиска «Advanced Search», раздел «Title, abstract or author-specified keywords»), анализ проводили по обзорным и оригинальным статьям, монографиям, трудам конференций и сообщениям о патентах (рис. 1). Аналогично подходу, обсуждаемому в работе [1], для выявления тенденций развития узкоспециализированных областей и оценки изменения интереса к объектам исследования поиск публикаций проводили по двум и более целевым понятиям, при этом число публикаций и скорость его роста сравнивали с другими научными направлениями. Чтобы снизить влияние случайных колебаний числа публикаций по годам и лучше выявить тенденцию, данные по числу публикаций суммировали за четыре года.

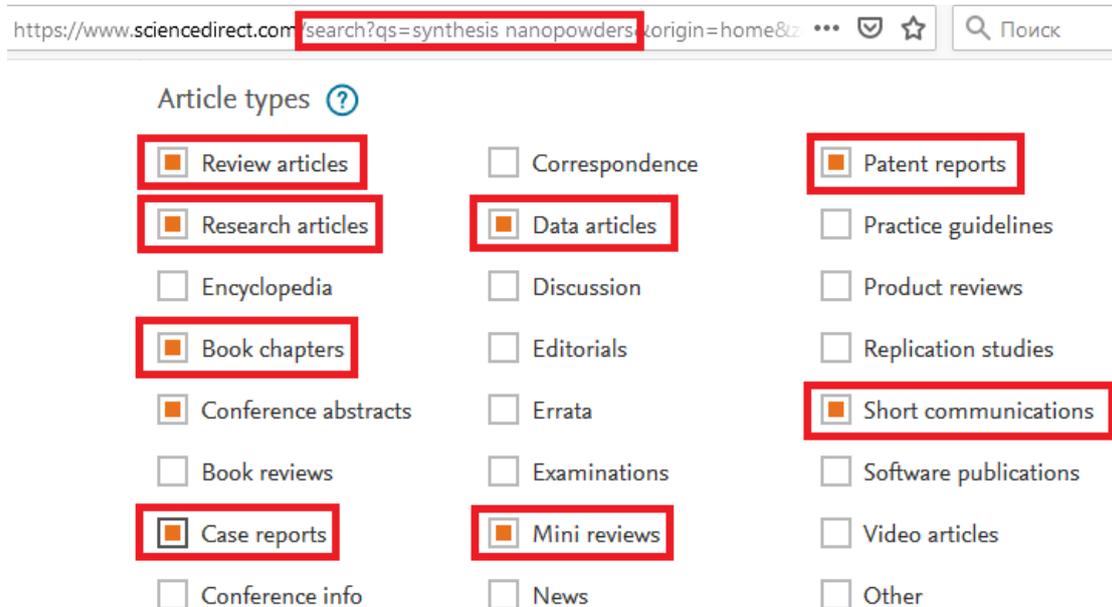


Рис. 1. Общий поисковый запрос по целевым понятиям в ЦАБД ScienceDirect и информационная база источников для анализа

Полученные результаты свидетельствуют о том, что за рассматриваемые 20 лет данная тематика научных исследований прошла пик популярности, однако сохраняет высокую актуальность и востребованность в научном сообществе. Количество публикаций с общим сочетанием понятий «synthesis + nanopowders» в названии, ключевых словах и/или аннотации нарастало вплоть до 2010-х гг., к настоящему времени их число стабилизировалось: начиная с 2011 года ЦАБД ScienceDirect индексирует в среднем 133 публикации с данным сочетанием целевых понятий в названии статьи, аннотации или авторских ключевых словах (см. таблицу) ежегодно.

Таблица 1. Данные о публикационной активности по синтезу нанопорошков за период 2000 – 2019 гг.

Период, годы	Количество публикаций с сочетанием «synthesis + nanopowders»	
	суммарное	среднее
2000 – 2003	39	10
2004 – 2007	181	45
2008 – 2011	407	102
2012 – 2015	545	136
2016 – 2019	521	130
Всего за 2000 – 2019	1693	85

Динамика публикаций по отдельным методам синтеза в целом следует общей тенденции, однако имеет свои особенности. Прежде всего, среди рассмотренных методов явно прослеживаются «лидеры» и «аутсайдеры» (рис. 2), по убыванию общего числа публикаций все рассмотренные методы можно расположить в следующей последовательности:

«combustion» (293) > «precipitation» (227) > «milling» (146) > «sol-gel process» (125) > «solid phase» (118) > «laser» (80) > «chemical deposition» (26).

Наибольший интерес в настоящее время вызывают методы синтеза, основанные на сжигании («combustion») и различных вариантах осаждения («precipitation»), число публикаций, посвященных их развитию и оптимизации, постоянно растет.

Интересно отметить, что такие известные и получившие подробное освещение в специальной литературе способы, как измельчение («milling») [3] или твердофазовый синтез («solid phase») [4], тем не менее, по-прежнему привлекают внимание исследователей [5, 6]. В то же время число публикаций, посвященных золь-гель способам («sol-gel process»), в настоящее время сократилось на 40 % по сравнению с пиковым значением периода 2012 – 2015 гг. и упало до уровня 10-летней давности.

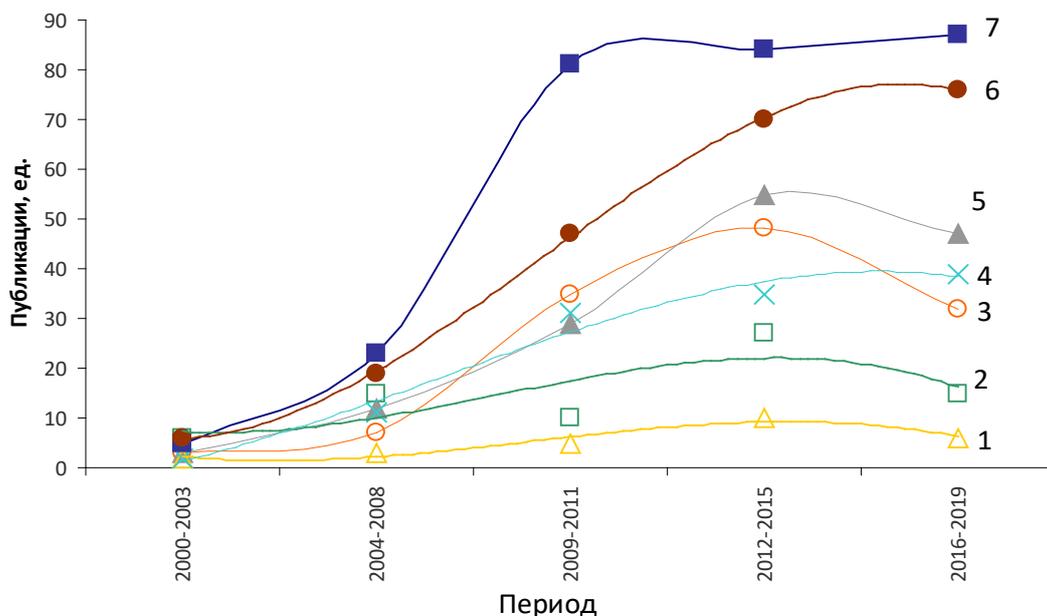


Рис. 2. Динамика публикаций по отдельным методам синтеза нанопорошков за 2000 – 2019 гг.
 Поиск по сочетаниям: 1 – synthesis nanopowders chemical deposition; 2 – synthesis nanopowders laser;
 3 – synthesis nanopowders sol-gel process; 4 – synthesis nanopowders solid phase; 5 – synthesis nanopowders milling;
 6 – synthesis nanopowders precipitation; 7 – synthesis nanopowders combustion

Из полученных данных можно сделать следующие выводы. Анализ динамики научных публикаций, индексируемых в ЦАБД, дает возможность оперативно и наглядно оценить актуальность и перспективы развития выбранной области исследования. Его результаты, наряду с анализом научной и патентно-технической литературы, могут служить обоснованием принятых в рамках научно-исследовательской работы подходов, направлений и задач.

Изыскания в области синтеза нанопорошков простых и сложных оксидных, а также бескислородных соединений активно проводились с 2004 по 2012 год, этот период сопровождается быстрым ростом количества публикаций. В период с 2012 по 2019 ежегодный прирост числа публикаций замедляется, публикационная активность стабилизируется; это тем более заметно для отдельных методов синтеза.

Для специфических методов, к которым прибегают для решения узкоспециализированных задач, характерна нестабильная публикационная активность, в отдельных случаях наблюдается ее откат. По-видимому, такие методы начинают прорабатывать и модернизировать при возникновении подобной проблемы, когда достигнуто некое решение либо задача снимается, они вновь теряют свою актуальность. Также можно предположить, что отдельные методы начинают себя исчерпывать из-за достижения теоретического максимума результативности или невозможности их адекватно масштабировать и перенести на реальное производство.

Список литературы

1. Мурашова Н., Полякова А., Юртов Е. Анализ динамики научных публикаций в областях, связанных с нанотехнологией и экстракцией // Наноиндустрия. – 2017. – № 3 (73). – С. 46-55.
2. Описание платформы ScienceDirect на сайте «Elsevier в России» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://elsevierscience.ru/products/science-direct> (Дата обращения: 10.04.2020).
3. Boldyrev V.V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. Part II. Studies of the effects on solid-state properties and reactivity produced by treatment in various mechanical devices / V.V. Boldyrev, E.V. Boldyreva // Experimental and Theoretical Studies in Modern Mechanochemistry / ed. by F. Delogu, G. Mulas. – Kerala (India): Transworld Research Network, 2010. – P. 21-39.
4. Третьяков Ю.Д. Твердофазовые реакции. – М.: Химия, 1978. – 360 с.
5. Методы получения керамических композитных мембран с нано- и микропорами / Ю. М. Аверина, Е. О. Рыбина, Г. Е. Калякина, Е. Н. Субчева // 40я Международная научная конференция Евразийского Научного Объединения. — Т. 40 из Интеграция науки в современном мире. — Москва: ЕНО Москва, 2018. — С. 39–41.
6. Development of nanofiltration ceramic membrane production technology / Y. M. Averina, A. Y. Kurbatov, D. A. Sakharov, E. N. Subcheva // Glass and Ceramics. — 2020. — Vol. 77, Nos. 3 – 4. — P. 98-102.

УДК 666.91

Гильфанова Г.Р., Потапова Е.Н.

СТРУКТУРА ЗАТВЕРДЕВШЕГО ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО С ДОБАВКАМИ

Гильфанова Галина Радиковна, студентка 2 курса магистратуры факультета технологии неорганической химии и высокотемпературных материалов;

Потапова Екатерина Николаевна, д. т. н., профессор, профессор факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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

Приведены исследования структуры затвердевшего гипсового вяжущего с различными функциональными добавками - пластификатором, редиспергирующим полимерным порошком и эфиром целлюлозы. Показано, что изменение структуры затвердевшего вяжущего приводит и к изменению его свойств.

Ключевые слова: гипсовое вяжущее, функциональные добавки, структура, свойства.

SOLIDIFIED GYPSUM BINDER STRUCTURE WITH ADDITIVES

Gilfanova G.R., Potapova E.N.

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

There are presented studies of the structure of the solidified gypsum binder with various functional additives - plasticizer, redispersible polymer powder and cellulose ether. It is shown that the change in the structure of the solidified binder also leads to a change in its properties.

Keywords: gypsum binder, functional additives, structure, properties.

В последнее время материалы и изделия на основе гипсовых вяжущих активно захватывают рынок строительных материалов, вытесняя при этом традиционные составы на основе цемента. Гипсовые вяжущие вещества и материалы на их основе обладают рядом ценных качеств. Они обладают хорошими тепло- и звукоизоляционными свойствами, огне- и пожаробезопасностью, сравнительно низкой плотностью, декоративностью. Их производство является нетоксичным и отличается низким потреблением топлива и энергии [1]. Очень часто гипсовые вяжущие входят в состав сухих строительных смесей различного назначения. При этом структура и свойства гипсовых вяжущих может легко меняться в зависимости от применяемых функциональных добавок [2-4].

Изучение влияния модифицирующих добавок (пластифицирующая добавка – Sika Zika VC-520 (ГП); редиспергируемый полимерный порошок - Vinnapas LL 5999/2 (РПП) и эфиры целлюлозы - Mecelloze 7117 (ЭЦ) на свойства гипсового вяжущего (Г-6 Б II ООО «Пешеланский гипсовый завод») позволило определить оптимальное содержание каждой функциональной добавки в составе композиции – 0,5 % гиперпластификатора, 0,3 % РПП и 0,3 % эфира целлюлозы. При этом затвердевшее гипсовое вяжущее характеризуется повышенной прочностью, немного повышается и водостойкость.

Были изучены состав и структура гипсового вяжущего, твердевшего 7 сут. Гипсовый камень содержит следующие гидратные фазы: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

($d = 7,608; 4,281; 3,822; 3,064; 2,878; 2,679; 2,082; 1,898; 1,877; 1,810; 1,664$ и $1,620 \text{ \AA}$) (рис. 1, а). Добавление к гипсовому вяжущему модифицирующих добавок не меняет фазовый состав новообразований, а изменяет только структуру (см. рис 1, б).

Проведенные электронно-микроскопические исследования подтвердили результаты рентгенофазового анализа. Продуктом гидратации гипсового вяжущего является дигидрат сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Микроструктура гипсового камня без введения дополнительных добавок плотная, кристаллы дигидрата сульфата кальция имеют размер 7-10 мкм (рис. 2, а).

Введение в вяжущее пластифицирующей добавки приводит к уменьшению размеров кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до 5 мкм. Появляются четко закристаллизованные кристаллы гидросиликатов кальция (рис. 2, б). Добавление к гипсовому вяжущему эфира целлюлозы замедляет процессы гидратации и твердения, что приводит к ухудшению кристаллизации. Дигидрат сульфата кальция встречается и размером 3-5 мкм и менее 1 мкм (рис. 3, а).

Добавление РПП приводит к тому, что кристаллы кристаллизуются не в свойственной им форме (рис. 3, б).

Введение заполнителей и наполнителей также приводит к изменению структуры гипсового камня. Для состава гипсового вяжущего с кварцевым песком гипсовый характеризуется удлиненными призмами с нечеткими краями (рис. 3, в).

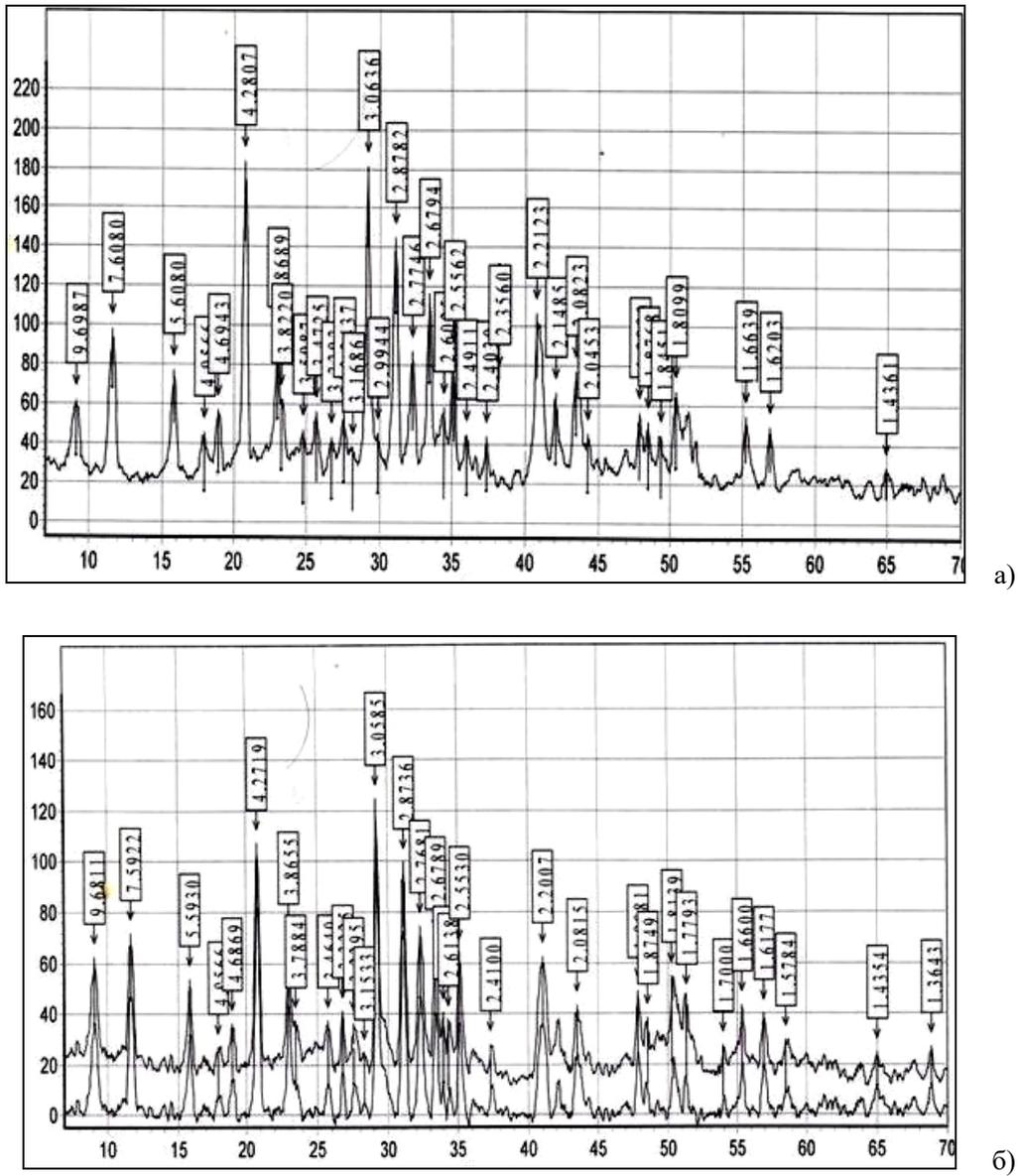


Рис. 1 - Рентгенограмма затвердевшего гипсового вяжущего: а – без добавок, б – с добавками.

а)

б)

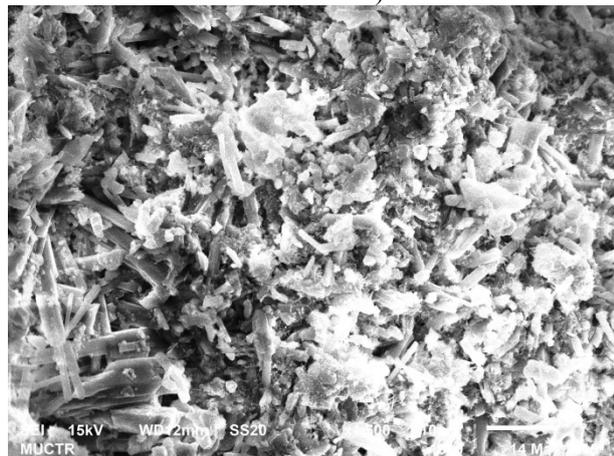
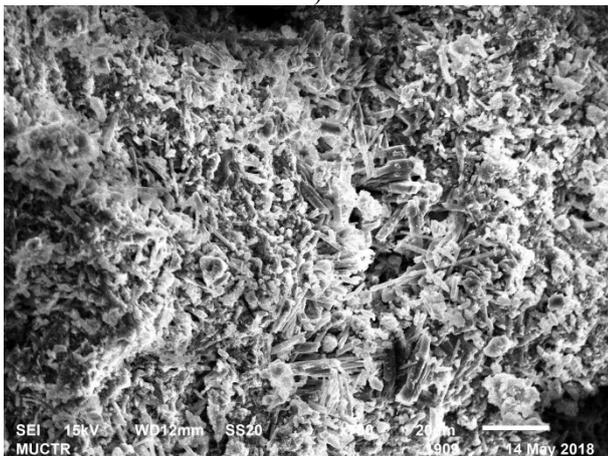


Рис. 2 - Микроструктура гипсового вяжущего: а – без добавок; б – с добавкой 0,5 % ГП

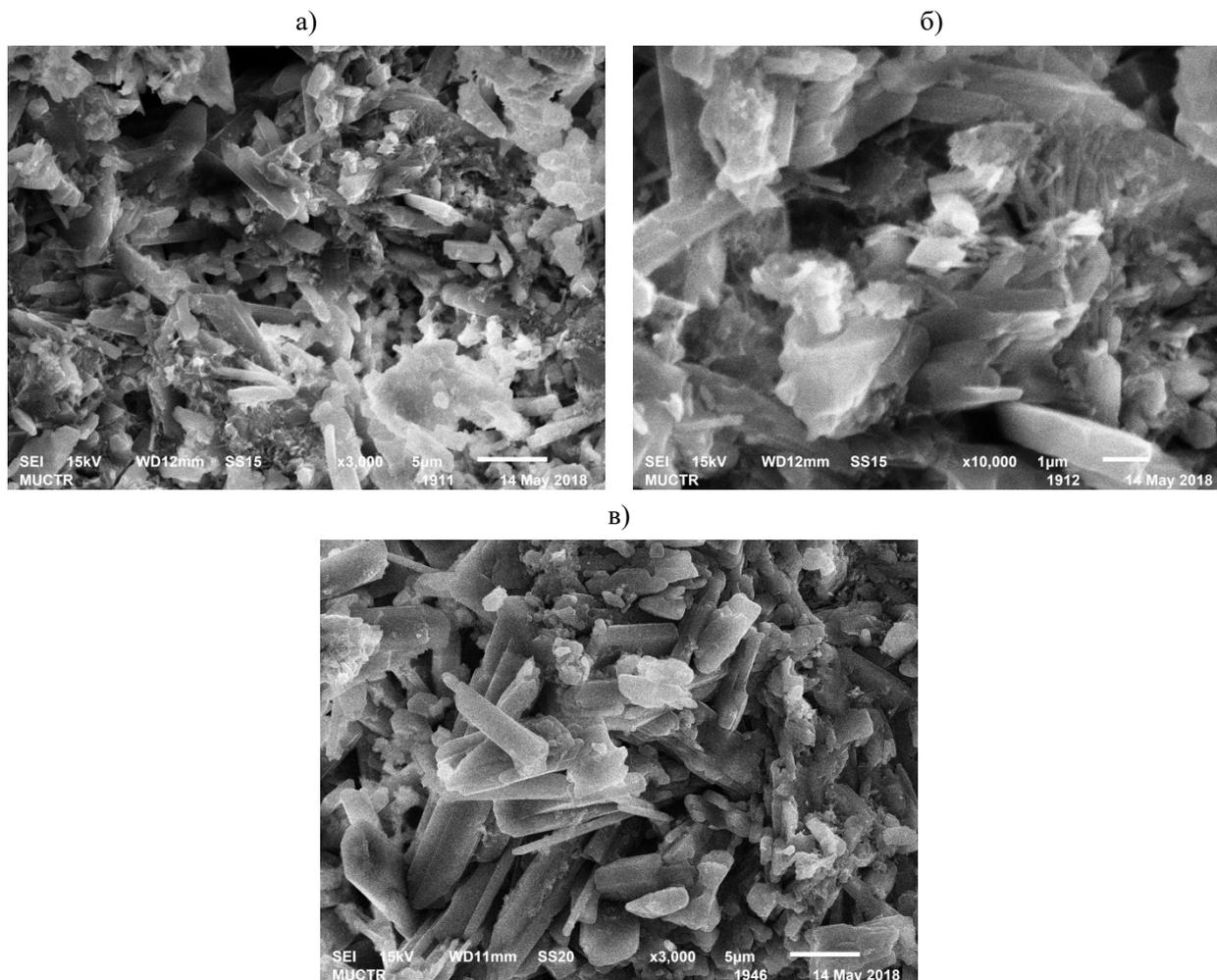


Рис. 3. Микроструктура гипсового вяжущего с добавками:
 а – 0,3 % ЭЦ; б – 0,3 % РПП; в – 50 % кварцевого песка

Проведенные электронно-микроскопические исследования наглядно подтвердили, что в присутствии функциональных добавок происходит изменение структуры затвердевшего вяжущего. Причем каждому типу модифицирующей добавки присущ свой особый механизм действия, что и отражается на морфологии формирующихся гидратных фаз. Изменение характера кристаллизации новообразований, в свою очередь, приводит к изменению свойств затвердевшего вяжущего.

Список литературы

1. Сычева Л.И., Потапова Е.Н., Матюхина О.Н. Гипсовые вяжущие материалы и изделия: лабораторные работы – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006. – 44 с.

2. Коровяков В. Ф. Перспективы применения водостойких гипсовых вяжущих в современном строительстве // В сб. «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий». Материалы семинара. – М., 2002. – С. 181–185.

3. Гильфанова Г. Р., Потапова Е. Н. Влияние пластифицирующих добавок на свойства гипсового вяжущего// Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXII, № 2 (198). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – С. 57-58.

4. Урбанов А.В., Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н. Разработка самонивелирующейся строительной смеси на основе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего// XIX Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», 21-24 мая 2018 г., 2018. – Томск, с. 150-151.

УДК 666.952

Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ НА СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Дмитриева Екатерина Алексеевна, студентка 1 курса магистратуры 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 им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Рассмотрено влияние режимов термообработки алюмосиликатных материалов на их свойства. Показано, что термически обработанные материалы могут выступать в качестве альтернативной добавки к цементу, способной снизить количество выделяемых парниковых газов при производстве портландцемента. Изучено влияние термоактивированных алюмосиликатов на свойства портландцемента.

Ключевые слова: термообработанные алюмосиликаты, пуццолановая активность, портландцемент, метакраолин.

INFLUENCE OF HEAT-TREATED ALUMINOSILICATES ON THE PROPERTIES OF PORTLAND CEMENT

Dmitrieva Ekaterina Alekseevna, Potapova Ekaterina Nikolaevna

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

The influence of heat treatment modes of aluminosilicate materials on their properties is considered. It is shown that heat-treated materials can act as an alternative additive to cement, which can reduce the amount of greenhouse gases released during the production of Portland cement. The influence of thermally activated aluminosilicates on the properties of Portland cement was studied.

Keywords: heat-treated aluminosilicates, pozzolanic activity, portland cement, metakaolin.

Цемент является одним из наиболее распространенных видов строительных материалов. Его производство в мире постоянно увеличивается, и к 2055 г. может достигнуть 5 млрд. тонн/год. При этом производство портландцемента является очень энергоемким процессом, в результате которого выделяется колоссальное количество парниковых газов.

В связи с этим, в настоящее время во всем мире с целью снижения углеродного следа ведутся исследования, направленные на снижение содержания цементного клинкера в составе портландцемента. В последние годы в «цементной науке» большое внимание уделяется термоактивированным глинам, которые могут выступать как пуццолановые добавки. Термообработанные глины содержат аморфные оксиды кремния и алюминия, которые взаимодействуют с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образуя в результате гидратации цемента, что приводит к формированию дополнительного количества гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. Добавочно возникшие гидратные фазы уплотняют систему, а это приводит к увеличению прочности и улучшению других различных характеристик вяжущего [1,2].

За рубежом, особой популярностью пользуются каолиновые глины, которые содержат в своем составе до 90% минерала каолинита, то есть являются наиболее «чистым» сырьем. Содержание

чистых каолиновых глин в природе незначительно, однако, существует много других алюмосиликатных компонентов, которые могут стать альтернативой каолиниту. Известно, что алюмосиликатные компоненты характеризуются разным химико-минералогическим составом, поэтому для каждой группы глин необходимо подбирать свои оптимальные режимы термообработки [1,3].

Были изучены 20 алюмосиликатных компонентов с разным химико-минералогическим составом. В данной статье приведены исследования произвольно выбранных 4-х глин. Методами рентгенофазового анализа (РФА), дифференциально-термического анализа (ДТА) и инфракрасной спектроскопии (ИК) установлено, что все алюмосиликаты содержат глинистые минералы – каолинит, монтмориллонит, иллит и гидрослюда.

Отобранные образцы измельчали до размера частиц 80 мкм, после чего подвергли обжигу в муфельной печи при постоянной температуре. Температура прокаливания изменялась от 750 до 950 °С. Время прокаливания фиксировали от 30 до 120 мин для всех температур.

Выбор температуры термообработки основывался на получении наибольшего количества аморфной фазы. Известно, что при нагревании выше 550 °С структура каолинита необратимо разрушается с формированием рентгеноаморфного метакраолинита, в структуре которого до 830 °С сохраняется ближний порядок, свойственный

каолиниту [3]. При температуре 930–1000 °С начинается образование кристаллического муллита. Остаточный рентгеноаморфный кремнезем переходит в крестобалит при температуре 1250 °С. Поэтому режимы термической обработки могут оказывать существенное влияние на активность полученных материалов. Низкая температура обжига приводит к неполной дегидратации глин, а слишком высокая – к образованию муллита. Поэтому для каждого алюмосиликатного компонента был выбран индивидуальный интервал термообработки.

С увеличением температуры прокаливания алюмосиликатов возрастает их аморфность, и при температурах более 800 °С образец становится полностью аморфным. Таким образом, были определены оптимальные режимы термообработки, при которых образуется более активная разрыхленная структура [4-6].

Рентгенофазовый анализ показал, что на дифрактограмме каолиновой глины (Глина 4) при температуре 800 °С и времени изотермической выдержки 60 мин исчезает дифракционное отражение, соответствующее кристаллической фазе кварца, и наблюдается большая высота гало. То есть в термообработанном продукте содержится больше аморфной части, чем кристаллической, что должно сказываться на активности метакаолина.

Также известно, что в составе каолинита алюминий имеет координационное число VI по кислороду [3]. Термическая обработка, осуществляемая при 600-800 °С, нарушает октаэдрическую координацию ионов алюминия и практически не затрагивает кремнекислородные слои, чем обеспечивается в целом сохранение слоистой морфологии, присущей исходному каолиниту.

Результатом удаления гидроксильных групп из структуры каолинита является переход алюминия в координационные состояния V и IV. При этом отчасти возможно сохранение и координации VI, что может указывать на наличие в продукте остатков исходного каолинита. В то же время наличие алюминия в координации VI может свидетельствовать о присутствии высокотемпературных фаз, образуемых при распаде метакаолина в результате пережога. Поэтому образцы были исследованы методом инфракрасной спектроскопии при разных режимах обжига.

При анализе ИК-спектров каолиновой глины обнаружено, что интенсивность связи O–H-групп уменьшается с повышением температуры. Наименьшая интенсивность колебания O–H-групп наблюдается при обжиге каолина при 800 °С в течение 60 мин, что свидетельствует о наибольшей активности образовавшегося метакаолина (рис. 1).

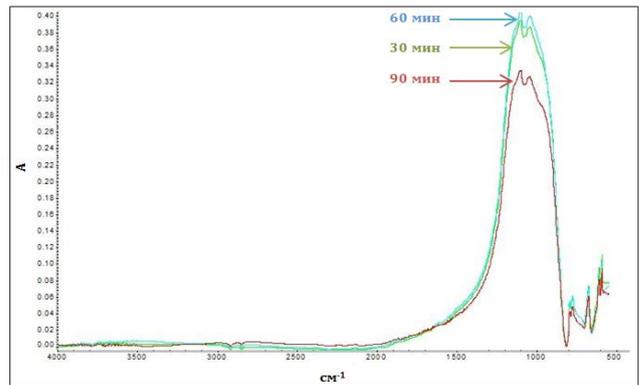


Рис. 1. Инфракрасная спектрограмма Глины 4 (T = 800 °С)

Активность термообработанных глин определялась по методу поглощения извести из известкового раствора. Данный метод определения активности минеральных добавок является традиционным в России.

Полученные результаты показали, что пуццолановая активность термообработанных компонентов напрямую зависит от температуры термообработки. По результатам проведенных исследований, были выбраны четыре наиболее активных образца: Глина 1, термообработанная в интервале температур 800 – 950 °С в течение 60 мин, ее активность изменялась в пределах 310 – 415 мг. Термообработанная при температурах обжига 750 – 900 °С Глина 2, которая поглощает 305 – 370 мг/г добавки, Глина 3 – 320 – 385 мг/г, а Глина 4 – 350 – 440 мг/г. Таким образом, разный состав исходных материалов обуславливает и разную пуццолановую активность после термической обработки.

Для исследования свойств цементов с термоактивированными глинами, применяли портландцемент ЦЕМ I 42,5Н ООО «ХайдельбергЦементРус». Термообработанные глины добавляли к цементу в количестве от 5 до 20 % мас. Для каждого состава определяли нормальную плотность и сроки схватывания цементного теста, прочность при изгибе и сжатии, а также водостойкость затвердевшего цементного камня. Далее, на примере Глины 4 (каолиновой глины) показано влияние пуццолановой добавки на свойства цементного теста (рис. 2).

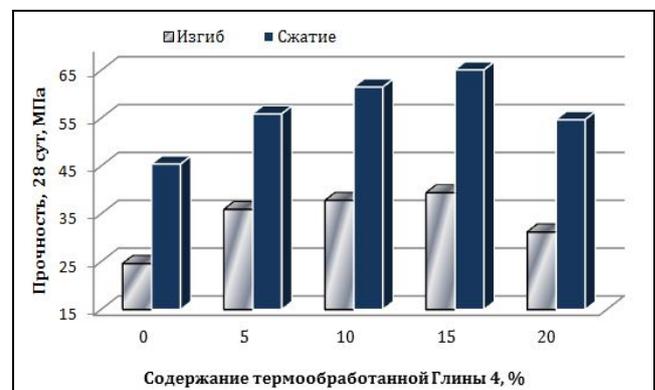


Рис. 2. Прочностные характеристики Глины 4 после твердения 28 суток

Введение 5 % термообработанной глины увеличивает прочность в 1,5-2 раза. Так, для бездобавочного состава прочность при изгибе составила 24,6 МПа, а при сжатии – 45,4 МПа. Максимальное значение прочности цементный камень достигает при содержании пуццолановой добавки в количестве 15 %. При введении 20 % прочность начинает падать, но при этом показатели прочности значительно выше, чем для бездобавочного цемента. Так, наибольшей прочностью характеризуются составы с содержанием 15 % Глины 1 (900 °С, 60 мин) – прочность при сжатии на 28 сут – 60,4 МПа, при изгибе – 35,2 МПа. При введении 15 % Глины 2 (800 °С, 60 мин) – прочность при сжатии – 62,3 МПа, при изгибе – 36,8 МПа. Для Глины 3 содержанием 15 % (850 °С, 60 мин) прочность составила 63,9 и 37,2 МПа, а при содержании 15 % Глины 4 (800 °С, 60 мин) – 65,1 и 39,4 МПа, соответственно, при сжатии и изгибе.

Выводы. Изучение структуры алюмосиликатов показало, что параметры термообработки оказывают существенное влияние на пуццолановую активность глин, поэтому для каждого состава необходимо правильно подбирать температурный режим термоактивации.

Введение до 15% термообработанных алюмосиликатных компонентов к портландцементу приводит к уплотнению формирующейся структуры портландцементного камня, что выражается в снижении пористости на 21,2 % и повышении прочности в возрасте 28 сут при сжатии в 1,5 раза, а при изгибе – в 2 раза.

Не уступая по показателю пуццолановой активности метакаолину, термообработанные алюмосиликаты разного состава могут быть ему альтернативой и заменять часть портландцементного

клинкера в составе цемента. При этом возможно снизить в составе цемента количества потребляемого портландцементного клинкера до 15 % без потерь в прочности вяжущего. Сокращение выпуска портландцементного клинкера, автоматически уменьшит выбросы парниковых газов (углекислого газа) в атмосферу.

Список литературы

1. Scrivener K.L., John V.M., Gartner E.M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry // Cement and concrete Research. – 2018. – № 114. – С. 2-26.
2. Потапова Е.Н. Снижение негативного воздействия на окружающую среду при производстве цемента // Техника и технология силикатов. – 2014. – Т. 21. – № 3. – С. 2-8.
3. Miller S.A., John V.M., Pacca S.A., Horvath A. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050 // Cement and concrete Research. – 2018. – № 114. – С. 115-124.
4. Дмитриева Е.А., Потапова Е. Н. Изучение структуры алюмосиликатных компонентов // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXIII Международного симпозиума студентов и молодых ученых имени академика М.А.Усова. – 2019. – Т. 2. – С. 383-385.
5. Манушина А.С., Потапова Е.Н., Урбанов А.В. Влияние термообработки каолина на его свойства // Новые огнеупоры. – 2017. – № 10. – С. 26-30.
6. Potapova E., Dmitrieva E. The effect of metakaolin on the processes of hydration and hardening of cement // Materials Today: Proceedings. – 2019. – № 19. – С. 2193-2196.

УДК 666.3:615.4

Донская Н.О., Беляков А.В., Гольдберг М.А.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗО-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

Донская Надежда Олеговна, студентка 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: nadyadonskaya89@gmail.com

Гольдберг Маргарита Александровна, к.т.н., научный сотрудник института физико-химических проблем керамических материалов

Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, Россия, Москва, 119334, Ленинский пр-т., 49

Беляков Алексей Васильевич, д.х.н., профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров

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

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

Описан синтез гидроксиапатита с содержанием 0, 1, 5 и 10 мол% железа. Предполагается, что катионы железа замещают катионы кальция. Рентгенофазовый анализ показал наличие только гидроксиапатита. Метод ИК спектроскопии показал присутствие полос OH и PO_4^{3-} , характерных для гидроксиапатита структуры. С увеличением содержания железа размер областей когерентного рассеивания уменьшался от 104 до 86 Å.

Ключевые слова: гидроксиапатит, замещение железом, фазовый состав

SYNTHESIS AND STUDY OF IRON-SUBSTITUTED HYDROXYAPATITE

Donskaya Nadezhda Olegovna, Belyakov Alexey Vasilevich, Goldberg Margarita Alexandrovna*

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

*IMET RAS

The synthesis of hydroxyapatite with a content of 0, 1, 5 and 10 mol% iron is described. It is assumed that iron cations knead calcium cations. X-ray phase analysis showed the presence of only hydroxyapatite. The IR spectroscopy method showed the presence of OH and PO_4^{3-} bands characteristic of the HA structure. With an increase in the iron content, the size of the coherent scattering regions decreased from 104 to 86 Å.

Keywords: hydroxyapatite, iron substitution, phase composition

Гидроксиапатит (ГА) является неорганическим матриксом костной ткани, который нашел широкое применение в костной хирургии. Доказано, что наличие примесей переходных металлов в структуре ГА способно изменить такие физико-химические свойства как растворимость, магнитные свойства, биохимическая активность [1]. Добавление ионов Fe^{3+} и замещение ими ионов Ca^{2+} способствует появлению магнитных свойств, увеличению биосовместимости готового материала с тканями организма, а также повышает уровень жизнеспособности остеобластов [2]. В этой связи интенсивно растет интерес к получению материалов такого рода и возможности их внедрения в процесс лечения, в том числе используя методы магнитной терапии. Настоящая работа направлена на синтез железо-замещенного гидроксиапатита, а также исследование фазового состава готового вещества.

Синтез материалов проводили методом осаждения из водных растворов. Материалы подвергали старению в маточных растворах в течение 21 суток с последующей фильтрацией. В результате синтеза были получены порошки, содержащие 0, 1, 5, 10 мол.% замещения Ca^{2+} на Fe^{3+} . Согласно данным рентгенофазового анализа все материалы представляют собой однофазный порошок ГА (рис. 1-4).

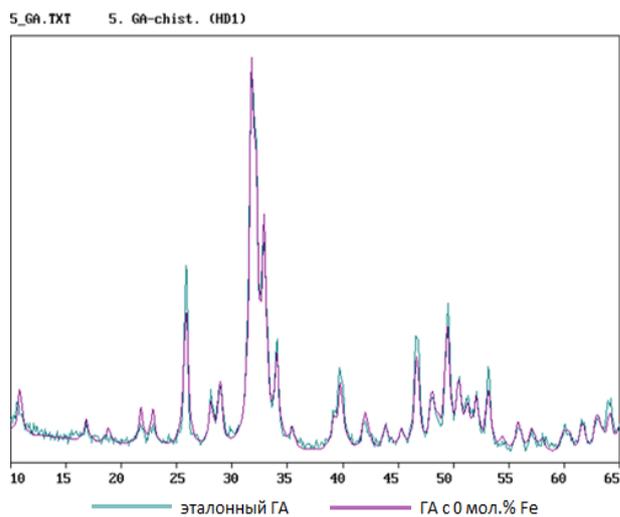


Рис. 1 Рентгенограмма ГА с 0 мол.% Fe^{3+}

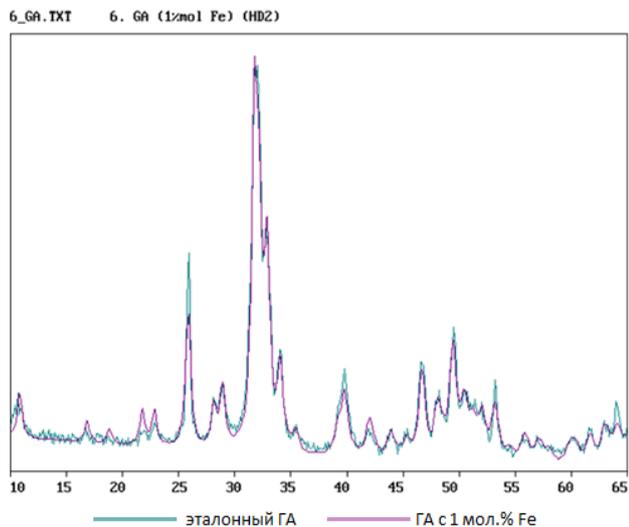


Рис. 2 Рентгенограмма ГА с 1 мол.% Fe³⁺

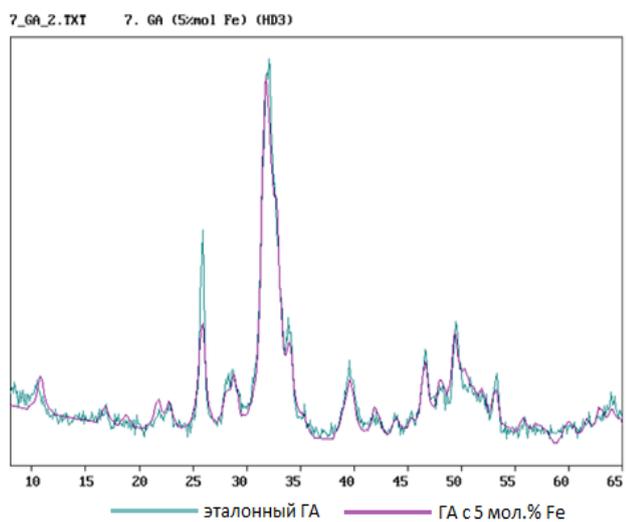


Рис. 3 Рентгенограмма ГА с 5 мол.% Fe³⁺

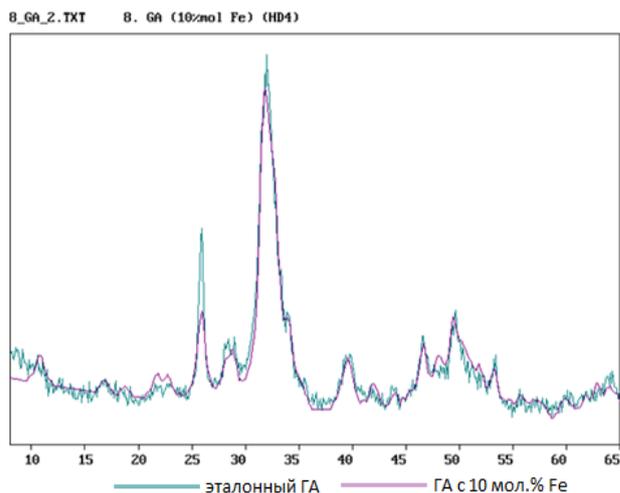


Рис. 4 Рентгенограмма ГА с 10 мол.% Fe³⁺

Исследование функциональных групп методом ИК-спектроскопии подтвердило присутствие полос OH^- и PO_4^{3-} , характерных для ГА структуры.

Расчет параметров кристаллической ячейки показал, что по мере увеличения содержания Fe^{3+} в кристаллах наблюдали монотонное увеличение параметра c и снижение параметра a . Расчет областей когерентного рассеивания (ОКР) показал, что ОКР снижается от 104 до 86 Å по мере роста содержания железа.

Список литературы

1. Северин А. В., Панкратов Д. А. Синтез наногидроксиапатита в присутствии ионов железа(III) // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61, № 3. С. 279-287.
2. Kaygili O., Dorozhkin S. V., Ates T., Al-Ghamdi A. A., Yakuphanoglu F. Dielectric properties of Fe doped hydroxyapatite prepared by sol-gel method // Ceramics International. 2014. V. 40, № 7. P. 9395-9402.

УДК 666.3-127:544.47

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

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ БЕМИТА НА СВОЙСТВА НОСИТЕЛЯ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Зырянов Михаил Сергеевич, студент 2 курса магистратуры факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, РХТУ им. Д.И. Менделеева; e-mail: zyryanov.mikhail@mail.ru
Мячина Мария Андреевна, к.х.н., ассистент 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, заведующий кафедрой 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

На основе микрофльтрационных мембран из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ были синтезированы образцы носителей для мембранных катализаторов с использованием суспензий бемита. Был установлен дисперсионный состав суспензий бемита, и исследована морфология полученных носителей мембранных катализаторов.

Ключевые слова: суспензия бемита, дисперсность, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, носитель катализатора.

THE INFLUENCE OF DISPERSION OF BOEMITE ON THE PROPERTIES OF $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ CARRIER

Zyryanov M.S., Myachina M.A., Gavrilova N.N., Makarov N.A.

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

On the basis of microfiltration membrane from $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, support samples for membrane catalysts were synthesized using boehmite suspensions. The dispersion composition of boehmite suspensions was established, and the morphology of the resulting supports was studied.

Keywords: boehmite suspension, dispersion, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, support membrane catalyst.

В настоящее время применение мембранных катализаторов является альтернативой использования традиционных катализаторов в реакциях высокотемпературных превращений углеводородов [1]. Преимуществом мембранных катализаторов по сравнению с традиционными является их высокая каталитическая активность при проведении высокотемпературных реакций, которая объясняется организацией свободномолекулярного течения вещества, которая дает увеличение скорости реакции, как следствие, увеличения степени превращения исходных веществ, за счет роста числа столкновений молекул газов исходных веществ со стенками пор катализатора [2].

Мембранные катализаторы представляют собой устройства, которые могут состоять как целиком из каталитически активного компонента, так и являться композиционным материалом, состоящим из носителя и нанесенного активного компонента. Второй тип мембранных катализаторов является более предпочтительным в условиях проведения высокотемпературных процессов, поскольку пористая структура катализатора определяется структурой носителя и нанесенного вещества, которые можно регулировать в ходе синтеза [3].

В Российской Федерации выбор носителей ограничен ассортиментом выпускаемой продукции: выпускают трубчатые или дисковые мембраны на основе Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 [4]. Данные материалы, как носители катализаторов, характеризуются низкой

удельной поверхностью и слабо развитой пористой структурой. Такие недостатки ограничивают применение мембранных катализаторов. Возможным способом устранения данных недостатков исходного носителя является нанесения дополнительного слоя на поверхность мембраны, который характеризуется высокими значениями удельной поверхности. К таким материалам относится $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в качестве прекурсора которого используют бемит - $\gamma\text{-AlOOH}$.

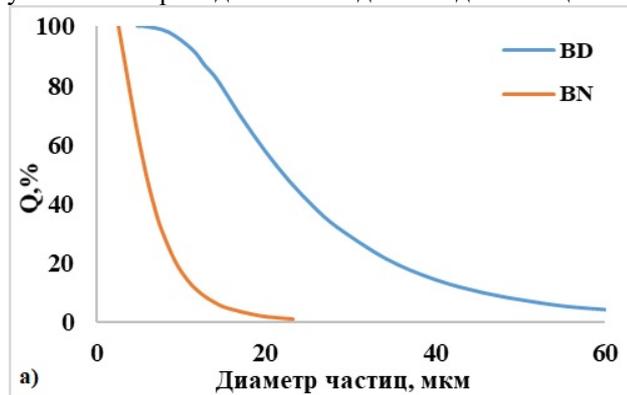
Целью данной работы является исследование влияния дисперсности суспензий бемита на свойства нафильтрованного слоя, с целью получения носителей для синтеза мембранных катализаторов.

В качестве исходных материалов в работе использовали: для приготовления новой суспензии (BN) использовали оксогидроксид алюминия (бемит) $\gamma\text{-AlOOH}$, полученный гидротермальным синтезом из промышленных порошков алюминия марок АСД-4 и АСД-6 (ОК «Русал», Россия); заранее приготовленную 5 %-ную суспензию бемита, содержащую датолит (BD); микрофльтрационные трубчатые керамические мембраны, изготовленные из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с внешним диаметром 10 мм и толщиной стенки 1 мм (ТУ 5754-001-02066492-01).

На первом этапе было необходимо приготовить и провести анализ суспензий бемита. Приготовление суспензии (5 %-ной) осуществляли путем смешения необходимого количества бемита с дистиллированной водой. После смешения суспензия была обработана ультразвуком на установке УЗУ-

0,25 (АО «УППО», Россия) в течение 5 минут. Для увеличения времени сохранения седиментационной устойчивости значение pH суспензии доводили до значения 4,0 добавлением раствора азотной кислоты.

Дисперсионный анализ приготовленной суспензии проводили методом седиментации в



гравитационном поле с использованием торсионных весов (WT-1000, Польша). Результаты обработки экспериментальных данных по методу Цюрупы в виде интегральных и дифференциальных кривых распределения частиц по размерам представлены на рисунке 1.

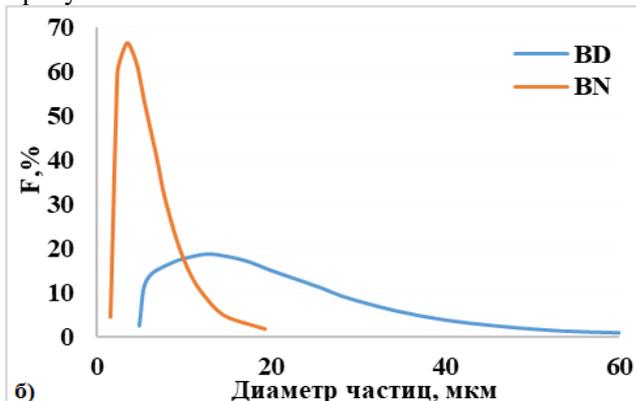


Рис. 1 – Результаты седиментационного анализа: а) интегральные кривые распределения частиц по размерам и б) дифференциальные кривые распределения частиц по размерам образцов BD и BN

По дифференциальным кривым распределения частиц по размерам видно, что для образца бемита с датолитом характерно более широкое распределение, чем для образца бемита без датолита. Результаты седиментационного анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты седиментационного анализа суспензий бемита

	d_{\min} , мкм	d_{\max} , мкм	$d_{\text{сред}}$, мкм	$d_{\text{наив}}$, мкм	СП
BD	4,9	85,8	48,1	12,8	17,5
BN	2,6	23,2	12,3	3,5	8,9

На втором этапе проводили нанесение суспензий бемита на мембрану из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для удаления остаточных соединений Fe и Ni, исходный носитель промывали 1 М раствором HNO_3 при 60 °С в течение 15 минут, а затем 1 М раствором NaOH также в течение 15 минут. Затем носитель промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и сушили при 250 °С в течение 2 часов.

Условия нафилтровки выбирались таким образом, чтобы получить толщину нафилтрованного слоя не менее 50 мкм. Данная толщина позволяет получить механически прочным слой с развитой удельной поверхностью и широким распределением пор по размерам.

Затем образцы сушились горизонтально на воздухе при 25 °С в течение суток. После этого была проведена температурная обработка образцов при температуре 900 °С на воздухе со скоростью нагрева 5 °С/мин и выдержкой в течение часа. Выбор конечной температуры был обусловлен тем, что каталитический процесс, в котором будет использоваться катализатор с данным носителем, проводится при температурах 800-870 °С, и соответственно материал носителя не должен

претерпевать изменения в ходе процесса. Суспензии бемита нафилтровывали на образцы. Варьируемыми параметрами нанесения были время нафилтровки и перепад давления. Для более высокодисперсной суспензии NB было выбрано большее время нафилтровки и большее избыточное давление. Результаты нафилтровки представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Массы носителей мембранных катализаторов

№ образца	Δm , %	t, с	Δp мм. рт. ст.
DB - I	4,3	10	400
DB - II	7,1	20	
DB - III	5,7	30	
NB - I	1,9	150	600
NB - II	2,0	180	
NB - III	1,7	210	

Где; Δm – прирост массы после термообработки; t – время нанесения; Δp – разница давлений.

Для дальнейшего исследования будут пригодны образцы BD-I и NB-II с наибольшим приростом бемита равным 4,3 % и 2,0 %, что соответствует времени нанесения 10 с и 180 с соответственно. Слой бемита на образцах DB-II и DB-III подвергся растрескиванию на мембране, что связано с возникновением дефектов в нафилтрованном слое.

Морфологию полученных 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 рис. 2 представлены микрофотографии подложек, с нанесенным слоем бемита, прокаленных при 900 °С.

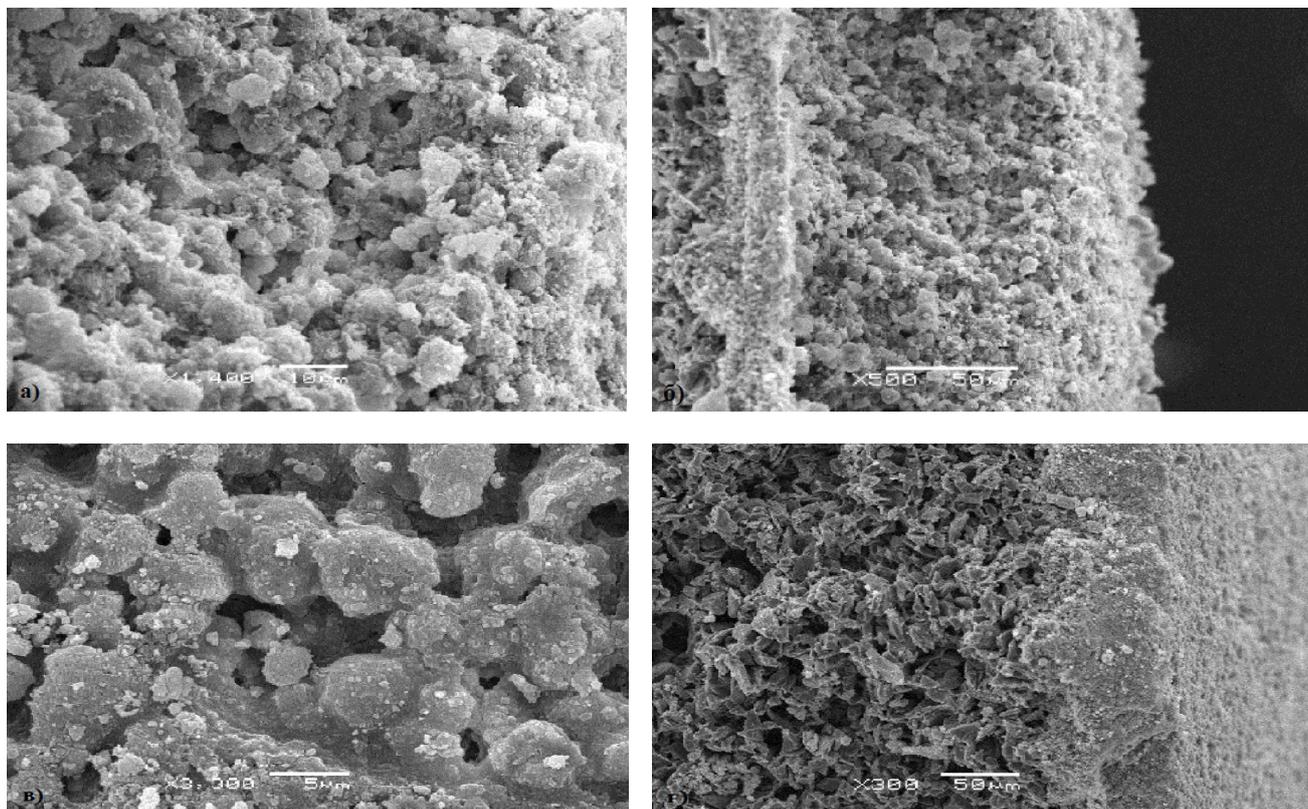


Рис. 2 – Микрофотография поверхности и скола носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: а) и б) – DB-I; в) и г) – NB-II

Анализ микрофотографий был проведен с помощью программы Image Tool v.3, и позволил сделать вывод, что суспензия бемита, содержащая датолит, нанесена на подложку равномерно, толщина слоя составила - 95 ± 5 мкм. Нанесенный бемит, не содержащий датолит, характеризуются неравномерной толщиной, которая составляет 70 ± 20 мкм. Таким образом, выбранные условия нанесения позволяют получить механически прочный слой с толщиной не менее 50 мкм.

Поверхность подложки образца DB-I представлена частицами с размером 0,2-0,5 мкм, которые образуют агрегаты с размером $5 \pm 1,5$ мкм, упаковка частиц плотная, имеются небольшие пустоты между крупными агрегатами. На поверхности образца NB – II хорошо видны агрегаты с размером более 10 мкм, поверхность представлена преимущественно агрегатами с размером 5 ± 3 мкм. Неплотная упаковка частиц, из-за чего пустоты между агрегатами приобретают отчетливые очертания.

Таким образом, было установлено, что дисперсионный состав суспензий влияет на морфологию сформированного слоя. Применение суспензии характеризующейся большей степенью

полидисперсности позволяет получить более равномерный нафильтрованный слой с более плотной упаковкой частиц. Данные носители $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ пригодны для дальнейшего синтеза мембранных катализаторов.

Список используемой литературы

1. J.G. Sanchez Marcano, Th. T. Tsotsis, Catalytic membranes and membrane reactors // Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, p. 251.
2. M.P. Pina, M. Menendez, J. Santamaria, The Knudsen-diffusion catalytic membrane reactor: an efficient contactor for the combustion of volatile organic compounds // Applied Catalysis B: Environmental, 1996, № 11, pp. 19-27.
3. Бухаркина Т.В., Гаврилова Н.Н., Крыжановский А.С. и др. Углекислотная конверсия метана в мембранных реакторах контакторе и дистрибьюторе // Мембраны и мембранные технологии, 2013, №2. С. 139-146.
4. Гаврилова Н.Н., Круглая Т.И., Мячина М.А., и др. Структурированный носитель на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для мембранных катализаторов // Стекло и керамика, 2018, №1. С. 29-35.

УДК 546.05, 666.3-16, 535.8

Козловская Е.А., Сенина М.О., Лемешев Д.О.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ СО СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ B_2O_3 .

Козловская Елена Алексеевна, студент 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: kozlovskaya.elen163@gmail.com;

Сенина Марина Олеговна, ассистент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Лемешев Дмитрий Олегович, к.т.н., доцент, декан факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов

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

Исследовано влияние спекающей добавки B_2O_3 на свойства керамики на основе алюмомагниевого шпинели. Прекурсор шпинели получен методом обратного химического соосаждения с последующим формованием методом полусухого прессования и обжигом в вакууме при температурах 1700 и 1750 °С. Выявлены тенденции, позволяющие получать наиболее плотные образцы с минимальной пористостью.

Ключевые слова: прозрачная керамика, оптическая керамика, алюмомагниевого шпинель, спекающая добавка, оксид бора.

PRODUCTION OF DENSE CERAMICS BASED ON MAGNEZIUM ALUMINATE SPINEL WITH AN SINTERING ADDITIVE B_2O_3 .

Kozlovskaya E.A. Senina M.O., Lemeshev D.O.

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

The influence of the sintering additive B_2O_3 on the properties of ceramics based on magnesium aluminate spinel was investigated. The spinel precursor was obtained by reverse chemical co-precipitation followed by forming by semi-dry pressing and firing in vacuum at temperature of 1750 °C. Identified trends allowing to obtain the densest samples with minimal porosity.

Key words: transparent ceramics, optical ceramics, magnesium aluminate spinel, sintering additive, boron oxide.

Важным направлением химической технологии на сегодняшний день является создание материалов с несколькими функциональными свойствами. В частности, одним из наиболее перспективных направлений развития керамической промышленности является производство прозрачной керамики. Интерес к данному направлению возникает в связи с созданием приборов, способных работать в условиях повышенных температур и давлений, агрессивных сред и др.

Перспективным материалом в вышеописанных областях применения служит керамика из алюмомагниевого шпинели (АМШ), благодаря своим ценным свойствам, включающим доступность сырьевых материалов, химическую инертность к действию агрессивных сред, термоустойчивость, низкую плотность, превосходные оптические свойства и высокую температуру плавления [1].

Технология получения прозрачной керамики из АМШ включает применение спекающих добавок различного механизма действия, которые позволяют добиться минимальной пористости. Одной из таких добавок выступает B_2O_3 , который при температуре 470 °С образует расплав, инициируя жидкофазное спекание, а впоследствии испаряется, не образуя новых соединений.

Крупные исследования в этой области проводил японский ученый К. Tsukuma в работе [2].

Экспериментальным путем было установлено, что керамика с добавлением 0,15 мас. % уплотняющей добавки, полученная методом горячего изостатического прессования при температуре 1300 °С имеет практически нулевую пористость и пропускание света в видимой части спектра свыше 80 %.

Идентичные результаты получили ученые из Турции [3] при добавлении 0,15 мас. % B_2O_3 , получая керамику методом искрового плазменного спекания при температуре 1300 °С.

В дальнейшем, в работе [4] было установлено, что введение 5 мас. % оксида бора с последующим спеканием в вакууме при температуре 1650 °С значительно снижает пористость керамики, доказывая незаменимый вклад уплотняющих добавок в технологии прозрачной керамики на основе АМШ.

Для получения прекурсора алюмомагнезиальной шпинели использован метод обратного химического соосаждения из водных растворов нитратов магния и алюминия, взятых в стехиометрическом соотношении (с учетом потерь при прокаливании). После получения порошка прекурсора алюмомагнезиальной шпинели проведена дифференциально-сканирующая калориметрия с целью подбора оптимальной температуры синтеза для получения фазы шпинели стехиометрического

состава. После синтеза алюмомагнезиальной шпинели проведен рентгенофазовый анализ для идентификации фаз, находящихся в материале. Исследования микроструктуры проводились методом сканирующей электронной микроскопии.

Таким образом, целью настоящего исследования является выявление тенденций получения плотной керамики из алюмомагнезиевой шпинели со спекающей добавкой оксида бора.

Добавка оксида бора в диапазоне концентраций 5,0-7,0 мас. % введена в порошок шпинели мокрым способом. Формование заготовок осуществлялось методом одноосного двустороннего полусухого прессования на гидравлическом прессе П-50 в металлической форме при давлении прессования 100 МПа. Обжиг образцов после удаления временной технологической связки проводился в вакуумной печи при температурах 1700 °С и 1750 °С. Определение свойств обожженных изделий проводилось методом насыщения керамического тела водой и последующего гидростатического взвешивания.

По данным ДСК (рис. 1) активная кристаллизация алюмомагнезиальной шпинели начинается при температуре примерно 890 °С, а конец кристаллизации шпинели приходится на 1100 °С. С целью более полного прохождения процесса шпинелеобразования и совершенствования структуры выбрана температура синтеза 1200 °С.

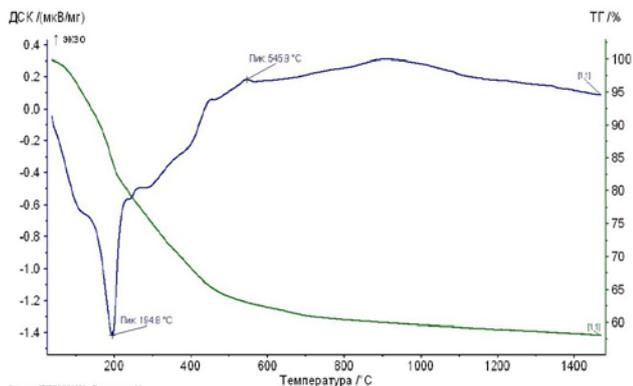


Рис. 1. ДСК прекурсора алюмомагнезиевой шпинели

После обжига при температуре 1700 °С определены значения открытой пористости и средней плотности образцов с концентрациями добавки оксида бора от 5,5 до 7,0 мас. %. Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Открытая пористость и средняя плотность образцов, обожженных при температуре 1700 °С

Концентрация добавки, %	Открытая пористость, %	Средняя плотность, г/см ³
5,5	9,6	2,78
6,0	9,9	2,78
6,5	12,5	2,64
7,0	13,2	2,56

В результате анализа результатов можно отметить наиболее оптимальные показатели свойств образцов при добавлении 5,5 мас. % оксида бора. Увеличение концентрации добавки В2О3 свыше 6,0 мас. % приводит к значительному ухудшению свойств керамики, полученной при температуре обжига 1700 °С, поэтому следующим исследованием стало влияние повышения температуры обжига до 1750 °С на свойства керамики, полученной из алюмомагнезиевой шпинели с добавками оксида бора в диапазоне концентраций 5,0-6,0 мас. %. Добавка оксида бора с концентрацией 5,0 мас. % выбрана для проведения сравнительного анализа зависимости, полученной на предыдущем этапе.

После обжига при температуре 1750 °С определены значения открытой пористости и средней плотности образцов с концентрацией добавки в диапазоне 5,0-6,0 мас. %. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Открытая пористость и средняя плотность образцов, обожженных при температуре 1750 °С

Концентрация добавки, %	Открытая пористость, %	Средняя плотность, г/см ³
5,0	4,7	3,32
5,5	4,5	3,37
6,0	5,3	3,25

Полученные результаты показывают, что при добавлении 5,5 мас. % оксида бора наблюдаются приемлемые показатели средней плотности и открытой пористости. С дальнейшим увеличением концентрации добавки данные свойства изделий, обожженных при температуре 1750 °С, ухудшаются.

Наиболее оптимальные свойства изделий при концентрации добавки оксида бора в количестве 5,5 мас. % подтвердились при повышении температуры обжига. Объединенные результаты исследований, проводимых при температурах обжига 1700 и 1750 °С представлены в таблице 3.

Таблица 3. Открытая пористость и средняя плотность образцов

Температура обжига, °С	Конц. В2О3, %	Открытая пористость, %	Средняя плотность г/см ³
1700	5,5	9,6	2,78
	6,0	9,9	2,78
1750	5,5	4,5	3,37
	6,0	5,3	3,25

Наличие пор в материале подтверждается фотографиями микроструктуры образцов с концентрацией добавки 5,5 мас. %, обожженных при температурах 1700 °С и 1750 °С. Результаты микроскопии представлены на рисунке 2.

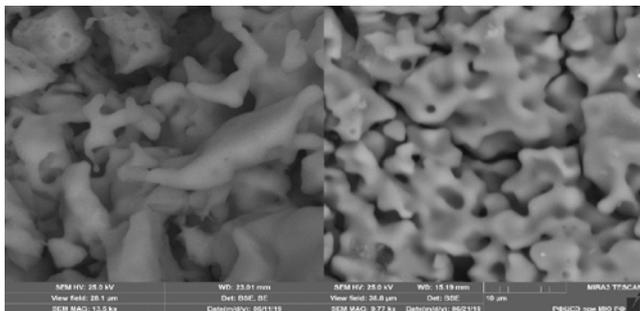


Рисунок 2. Микроструктура образцов шпинели с добавкой 5,5 мас. % В2О3, обожжённых при температуре: а) 1700 °С; б) 1750 °С

Микроструктура керамики после обжига в случае а) является неоднородной и представлена кристаллами неправильной формы размерами до 20 мкм. Также отмечается наличие открытых межкристаллических пор размером до 10 мкм и внутрикристаллических пор размерами до 1 мкм, что не позволяет получить высокие показатели плотности. В случае б) можно увидеть структуру с равномерным распределением зерен размером 10-15 мкм, в отличие от структуры, наблюдаемой при обжиге на 1700 °С. Также в структуре наблюдаются открытые межкристаллические и внутрикристаллические поры, которые могут понизить плотность керамики.

Таким образом, получены опытные образцы, в которых определены открытая пористость и средняя плотность. Выявлено, что образцы с концентрацией добавки 5,5 мас. % обладают наиболее оптимальными свойствами не только при температуре обжига 1700 °С, но также при температуре 1750 °С. Дальнейшее увеличение

концентрации добавки ведет к повышению открытой пористости и средней плотности изделий. Повышение температуры обжига образцов с концентрацией добавки оксида бора 5,5 мас. % на 50 °С ведет к уменьшению открытой пористости с 9,6 до 4,5 % и увеличению средней плотности с 2,78 до 3,37 г/см³. На основании данных заключений можно сделать вывод о том, что введение добавки оксида бора с концентрацией 5,5 мас. % и повышение температуры обжига положительно сказывается на получении более плотных образцов из алюмомагнезиальной шпинели.

Список литературы

1. Сенина М.О., Журба Е.В., Русакова Л.Ю., Педченко М.С., Лемешев Д.О. Синтез порошков алюмомагнезиальной шпинели // Успехи в химии и химической технологии – 2017. – № 3. – с. 99-101
2. Tsukuma K. Transparent MgAl₂O₄ spinel ceramics produced by HIP post-sintering // Journal of the Ceramic Society of Japan – 2006. – № 10. – 802-806.
3. S. Sarıdaş, G. Göller, O. Yücel, F. Şahin. Production and Characterization of Magnesium Aluminate Spinel (MgAl₂O₄) Ceramics with Light Transmission by Spark Plasma Sintering // 18th International Metallurgy & Materials Congress – 2016. – с. 145-148
4. Сенина М.О., Лемешев Д.О., Вершинин Д.И., Бойко А.В., Педченко М.С. Влияние концентрации В2О3 на свойства прозрачной керамики на основе алюмомагнезиевой шпинели // Неорганические материалы – 2019. – №8. – с. 898-902

УДК 666.9-4

Корчунов И.В., Потапова Е.Н.

СТОЙКОСТЬ КАРБОНИЗИРОВАННОГО ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ В РАСТВОРЕ ХЛОРИДОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Корчунов Иван Васильевич, аспирант кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов korchunov94@bk.ru;

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 рассмотрены термодинамические аспекты процесса искусственной карбонизации для получения строительных изделий на основе цемента, обладающих повышенной долговечностью в среде водного раствора хлорида натрия. С помощью расчетов установлены самопроизвольно протекающие реакции при температурах 0 и 25 °С. Обнаружены различия фазовых превращений гидратов цементного камня в различных условиях. Установлено, что фазы карбонизированного цемента являются более стойкими в растворе хлоридов.

Ключевые слова: термодинамика, гидратация, карбонизация цемента, хлориды, долговечность цементного камня

CARBONIZED CEMENT STABILITY IN A CHLORIDE SOLUTION FROM THE THERMODYNAMIC'S POINT OF VIEW

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

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

The thermodynamic aspects of the artificial carbonation process for the constructing elements based on cement production. They could have high durability in an aqueous solution of sodium chloride. Spontaneous reactions at temperatures of 0 and 25 °C were determined using thermodynamic calculations. Differences in the phase transformations of cement hydrates upon different conditions were found. It was found that the phases of carbonized cement are more stable in the chloride solution.

Keywords: thermodynamics, cement's hydration, carbonation of cement, chlorides, durability of cement

Введение.

Выбросы парниковых газов в атмосферу различными антропогенными источниками достигло колоссальных объемов. К примеру, за 2019 год безвозвратная эмиссия углекислого газа в атмосферу составила порядка 37 миллиардов тонн по всему миру. Россия занимает четвертое место в мире по годовым выбросам CO₂ (за 2018 - 1,6 млрд.т/г). Примкнув еще в 2015 году к Парижскому соглашению по изменению климата, Российская Федерация, наложила на себя определенные обязательства по сокращению вредоносных выбросов на своей территории. Минэкономразвития опубликовало распоряжение правительства РФ от 3.11 2016 №2344-р (п.7) о разработке критериев для организаций с показателями прямых выбросов CO₂, которые уже в ближайшее время вступят в силу. В связи с этим, необходимо добиться сокращения выбросов парниковых газов. Одной из доступных на данный момент возможностей частичной утилизации углекислого газа является его использование в качестве среды твердения при производстве изделий строительного назначения на основе цемента, таких как пустотные строительные блоки, внутренние плиты перекрытия, бордюрные камни, силикатные кирпичи автоклавного твердения. Речь идет о процессах карбонатного твердения. Уже было установлено [1], что прочность обыкновенного цементного камня в таких условиях возрастает на 30 и более процентов. Поэтому, целью данного исследования было получение термодинамических

данных о самопроизвольности протекания процессов гидратации, карбонизации и хлоридной коррозии цементного камня для их наглядного сопоставления между собой при температурах 0 и 25 °С и обнаружения преобладающих процессов в заданных условиях.

Экспериментальная часть. Основной задачей данного исследования было определение возможности возникновения фазовых превращений гидратов обычного цементного камня, (а так же камня карбонатного твердения) в водном растворе хлорида натрия. Вероятность протекания реакций установлена при 0 и 25 °С на основе термодинамических расчетов. Используемые справочные данные [2, 3] стандартной энтальпии образования (ΔH_{298}^0), энтропии (ΔS_{298}^0) и удельной теплоемкости (ΔC_{p298}), необходимые для расчета энергии Гиббса (ΔG_T^0 – критерия самопроизвольности протекания реакции при заданной температуре по уравнению 1) и логарифма константы равновесия ($\lg K_{p298}$ - показывающая во сколько раз скорость прямой реакции больше или меньше скорости обратной реакции. Определяется по уравнению 2).

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 * T, \text{ кДж/моль}, (1)$$

$$\lg K_{p298} = - \Delta G_T^0 / (2,3 * T * R), (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 (Дж/(моль*К))

Первым делом стоит обратить внимание на состав самих фаз, который был определен при нормальном гидратном (табл. 1) и карбонатном

(табл. 2) твердении портландцемента. Именно от этого и будет зависеть их реакционная способность в среде хлоридов.

Наиболее интенсивной является реакция №1, в результате которой образуется этtringит. Образование же того же этtringита в реакции №8 из фазы моносульфаалюмината кальция ($AF_m\text{-}SO_4$)

менее вероятно, но так же возможно. Аллюминатные фазы гидратируются быстрее, чем силикатные, что подтвердилось полученными данными. Так же отмечается, что вероятность протекания предложенных реакций в диапазоне температур от 0 до 25°C изменяется незначительно и, значит, теоретически возможно.

Таблица 1 – Самопроизвольность процесса гидратации цемента с точки зрения термодинамики

№	Образующиеся фазы	Реакция образования	$\lg K_{p273}/$ $\lg K_{p298}$	ΔG^0_{273} , КДж	ΔG^0_{298} , КДж
1	$AF_t\text{-}SO_4$	$3CaO \cdot Al_2O_3 + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 26H_2O =$ $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	47,0/ 44,0	-267,6	-250,5
2	$AF_m\text{-}SO_4$	$3CaO \cdot Al_2O_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O + 10H_2O =$ $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$	40,0/ 38,7	-227,8	-220,4
3	C_3AH_6	$3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$	36,0/35,1	-204,6	-199,9
4	C_4AH_{13}	$3CaO \cdot Al_2O_3 + Ca(OH)_2 + 12H_2O = 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$	36,2/34,5	-203,2	-195,9
5	$AF_m\text{-}SO_4$	$\frac{1}{3}(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O) + \frac{2}{3}(3CaO \cdot Al_2O_3) +$ $\frac{4}{3}H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$	24,3/ 24,0	138,6	-136,9
6	C-S-H(II)	$2(3CaO \cdot SiO_2) + 6H_2O = 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + 3Ca(OH)_2$	20,0/19,5	-113,2	-108,5
7	$Ca(OH)_2$	$\frac{2}{3}(3CaO \cdot SiO_2) + 2H_2O = \frac{1}{3}(3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O) + Ca(OH)_2$	6,6/6,3	-37,7	-36,2
8	$AF_t\text{-}SO_4$	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O + 2CaSO_4 \cdot 2H_2O + 16H_2O =$ $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	7,0/ 5,3	-39,8	-30,1

Таблица 2 – Самопроизвольность процесса карбонизации цемента с точки зрения термодинамики

№	Образующиеся фазы	Реакция образования	$\lg K_{p273}/$ $\lg K_{p298}$	ΔG^0_{273} , КДж	ΔG^0_{298} , КДж
1	$AF_t\text{-}CO_3$ C_5H_2	$\frac{1}{3}(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O) + CO_2 + CaO + \frac{4}{3}H_2O = \frac{1}{3}$ $(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaCO_3 \cdot 30H_2O) + CaSO_4 \cdot 2H_2O$	56,3/ 55,5	-320,4	-316,3
2	$CaCO_3$ $Al(OH)_3$	$\frac{1}{4}(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O) + \frac{3}{4}CO_2 = CaCO_3 +$ $\frac{1}{2}Al(OH)_3 + \frac{20}{8}H_2O$	37,2/ 37,1	-211,9	-211,2
3	$AF_m\text{-}CO_3$ C_5H_2	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O + CO_2 + CaO + H_2O =$ $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O + CaSO_4 \cdot 2H_2O$	17,0/ 15,9	-96,9	-90,5
4	$CaCO_3$	$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$	13,9/13,3	-79,0	-75,6
5	$CaCO_3$ $Al(OH)_3$	$\frac{1}{4}(4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O) + CO_2 = CaCO_3 + \frac{1}{2}Al(OH)_3 +$ $2,5H_2O$	13,4/12,8	-75,9	-72,9
6	$CaCO_3$ $Al(OH)_3$	$\frac{1}{3}(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O) + CO_2 = CaCO_3 + \frac{2}{3}Al(OH)_3 + H_2O$	13,1/12,4	-74,4	-70,7
7	$CaCO_3$ SiO_2	$\frac{1}{3}(3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O) + CO_2 = CaCO_3 + \frac{2}{3}SiO_2 + H_2O$	12,5/ 11,9	-71,0	-67,8
8	$CaCO_3$, C_5H_2 $Al(OH)_3$	$\frac{1}{3}(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O) + CO_2 = CaCO_3 + \frac{2}{3}Al(OH)_3$ $+ \frac{1}{3}(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + \frac{7}{3}H_2O$	11,7/ 11,2	-66,7	-63,9
9	$CaCO_3$, C_5H_2 $Al(OH)_3$	$\frac{1}{3}(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O) + CO_2 = CaCO_3 +$ $\frac{2}{3}Al(OH)_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O + \frac{23}{3}H_2O$	9,4/ 9,5	-53,4	-53,8

В присутствии CO_2 , как видно из полученных в табл. 2 данных, карбонизации подвержены все гидратные фазы цементного камня. В результате воздействия углекислого газа при заданных условиях образуется устойчивая фаза – кальцит $CaCO_3$. Так же, при карбонизации фаз $AF_t\text{-}SO_4$ и $AF_m\text{-}SO_4$ возможно образование промежуточных производных соединения $AF_t\text{-}CO_3$ и $AF_m\text{-}CO_3$ (реакции №1 и №3 соответственно), но в условиях непрерывной подачи CO_2 в систему, они самопроизвольно преобразуются в более устойчивый кальцит (реакции №2 и №9). Стоит отметить, что оптимальную степень

карбонизации принимают равной порядка 40 %. Этот факт позволяет сохранить вероятность нахождения соединений $AF_t\text{-}CO_3$ и $AF_m\text{-}CO_3$, но не исключает их дальнейшее взаимодействие с гипсом, и соответствующим возвращением к состоянию $AF_t\text{-}SO_4$ и $AF_m\text{-}SO_4$.

При проведении дальнейших расчетов было проанализировано огромное количество реакций взаимодействия хлоридов с фазами цементного камня. Представленные в табл. 3 данные являются наиболее вероятными и самопроизвольными в заданных условиях.

Таблица 3 – Самопроизвольность обменной реакции с хлоридами с точки зрения термодинамики

№	Образующиеся фазы	Реакция образования	lgKp ₂₇₃ / lgKp ₂₉₈	ΔG ⁰ ₂₇₃ , КДж	ΔG ⁰ ₂₉₈ , КДж
1	AF _m -Cl	3CaO·Al ₂ O ₃ + CaCl ₂ + 10H ₂ O = 3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCl ₂ ·10H ₂ O	54,2/53,1	-308,8	-301,9
2	CaCl ₂	Ca(OH) ₂ + 2NaCl = CaCl ₂ + 2Na ⁺ + 2OH ⁻	50,5/50,5	-287,5	-287,4
3	AF _m -Cl CaSO ₄	$\frac{1}{3}$ (3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O) + $\frac{2}{3}$ (3CaO·Al ₂ O ₃) + CaCl ₂ = 3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCl ₂ ·10H ₂ O + CaSO ₄ + $\frac{2}{3}$ H ₂ O	36,6/36,6	-208,2	-208,3
4	AF _m -Cl Na ₂ SO ₄	$\frac{1}{3}$ (3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O) + $\frac{2}{3}$ (3CaO·Al ₂ O ₃) + 2NaCl = 3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCl ₂ ·10H ₂ O + Na ₂ SO ₄ + $\frac{2}{3}$ H ₂ O	25,0/25,1	-142,5	-145,3
5	AF _m -SO ₄ (Cl) C ₈ H ₂	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·12H ₂ O + CaCl ₂ = 3CaO·Al ₂ O ₃ ·0,5CaSO ₄ ·CaCl ₂ ·10H ₂ O + 0,5CaSO ₄ ·2H ₂ O + H ₂ O	42,0/42,3	-139,3	-141,9
6	AF _m -Cl CaCO ₃	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O + CaCl ₂ = 3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCl ₂ ·10H ₂ O + CaCO ₃ + H ₂ O	20,8/21,3	-118,3	-121,1
7	AF _m -Cl C ₈ H ₂	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·12H ₂ O + CaCl ₂ = 3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCl ₂ ·10H ₂ O + CaSO ₄ ·2H ₂ O	14,2/14,3	-81,3	-81,5
8	AF _m -Cl C ₈ H ₂	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O + CaCl ₂ = 3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCl ₂ ·10H ₂ O + 16H ₂ O + 3CaSO ₄ ·H ₂ O	7,2/9,0	-41,3	-51,4
9	AF _m -Cl CaCO ₃	$\frac{1}{3}$ 3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaCO ₃ ·30H ₂ O + $\frac{2}{3}$ (3CaO·Al ₂ O ₃) + CaCl ₂ = 3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCl ₂ ·10H ₂ O + CaCO ₃	5,9/5,7	-33,4	-32,3
10	AF _m -Cl Na ₂ CO ₃	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O + 2NaCl = 3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCl ₂ ·10H ₂ O + Na ₂ CO ₃ + H ₂ O	3,1/3,7	-17,9	-21,1

Обменная реакция между портландитом и NaCl по реакции №2 вводит в систему новое, более реакционно-способное соединение CaCl₂. Реакции гидратов/карбонатов с CaCl₂ протекает с большей долей самопроизвольности, это видно по реакциям №1- 4, 6, 7 и 9, что вероятно обусловлено наличием общего Ca²⁺ иона. Кальцит не подвержен обменной реакции с NaCl. ΔG⁰_T такого взаимодействия значительно больше нуля, что исключает возможность протекания процесса при заданных условиях. AF_m-CO₃ фазы тоже с меньшей долей самопроизвольности реагируют с хлоридами, нежели чем сульфалоюминатная производные AF_m-SO₄ (реакции №9 и №8 соответственно). Однако, фаза AF_m-CO₃ с большей вероятностью подвергнется взаимодействию с CaCl₂, чем исходная некарбонизированная сульфатная фаза AF_m-SO₄ (реакция №6 и 7 соответственно). Нами ранее было отмечено, что карбонизация промежуточных соединений AF_m-CO₃ и AF_m-CO₃ переводит их в стабильное состояние кальцита, который в среде хлоридов инертен (реакции №2 в табл. 2). Перечисленные факты говорят о том, что вполне можно ожидать, что стойкость карбонатных систем в растворе хлоридов будет выше, чем у обычного цементного камня гидратационного твердения.

В завершение, хотелось бы отметить, что с уменьшением температуры для реакций №8 и №10 наблюдается небольшая тенденция к уменьшению ΔG⁰_T. Речь идет о реакциях №6, №8 и №10, вероятность которой при 0°C меньше, чем при 25°C. Согласно расчетам, перечисленные реакции являются эндотермическими (ΔH⁰₂₉₈>0). Согласно уравнению изобары Вант-Гоффа [4] – для эндотермических процессов при понижении температуры наблюдается рост константы

равновесия реакции и, как следствие, увеличение ΔG⁰_T, связанных между собой уравнением 2.

Выводы. В результате работы расчетным методом с помощью имеющихся термодинамических данных удалось установить вероятность самопроизвольного протекания процессов гидратации, карбонизации и коррозии цементного камня в присутствии водных растворов хлоридов. Полученные данные свидетельствуют о меньшей вероятности хлоридного взаимодействия для карбонизированных фаз цементного камня, чем для гидратированных. Таким образом, установлено, что структура карбонизированного цементного камня должна отличаться большей стабильностью и долговечностью в растворе хлорида натрия при температурах 0 и 25 °C.

Список литературы

1. Mechanism for rapid hardening of cement pastes under coupled CO₂-water curing regime/ Zhan B. J. [et al.] //Cement and Concrete Composites. – 2019. – Vol. 97. – P. 78-88.
2. Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials/ Lottenbach B. [et al] // Cement and Concrete Research. — 2018. Vol.115. — P. 472-506.
3. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов //М.: Стройиздат. – 1986. 408 с.
4. Naghibi H., Tamura A., Sturtevant J. M. Significant discrepancies between van't Hoff and calorimetric enthalpies //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 1995. – Vol. 92. – №. 12. – P. 5597-5599.

УДК 544.013

Кроль И.М., Сергун И.Г., Баринаова О.П., Зыкова М.П.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКЛОВИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ ZnO – B₂O₃ – CoO**Кроль Игорь Михайлович**, ведущий инженер кафедры общей технологии силикатов, krol_2.0@mail.ru**Сергун Ирина Геннадьевна**, студентка ЕН-41, e-mail: sergun-irina@yandex.ru;**Баринаова Ольга Павловна**, к.т.н., доцент кафедры общей технологии силикатов, e-mail: opbar@rambler.ru;**Зыкова Марина Павловна**, к.х.н., научный сотрудник лаборатории функциональных материалов и структур для фотоники и электроники, zyкова_mp@inbox.ru.

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

По стекольной технологии получены стекловидные материалы в системе ZnO – B₂O₃ – CoO с различным содержанием кобальта. Показано, что основной кристаллизующейся фазой является борат цинка состава Zn₃(BO₃)₂. Установлено наличие характеристических полос поглощения в видимой области на длинах волн 554 нм, 595 нм, 640 нм. Показано, что в системе ZnO – B₂O₃ – CoO ион Co²⁺ имеет преимущественно тетраэдрическую координацию. В инфракрасной области определена широкая полоса поглощения 1250–1800 нм.

Ключевые слова: стекловидные материалы в системе ZnO – B₂O₃ – CoO; борат цинка Zn₃(BO₃)₂; спектры пропускания в видимой области; инфракрасные спектры пропускания; материалы для фотоники.

FABRICATION AND STUDY OF THE PHASE COMPOSITION OF GLASS-CRYSTAL MATERIALS IN THE ZnO – B₂O₃ – CoO SYSTEM

Krol Igor Mikhailovich, Sergun Irina Gennadievna, Barinova Olga Pavlovna, Zyкова Marina Pavlovna.

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

Glass technology was used to obtain glassy materials in the ZnO - B₂O₃ - CoO system with different cobalt contents. It was shown that the main crystallizing phase is zinc borate of the composition Zn₃(BO₃)₂. The presence of characteristic absorption bands in the visible region at wavelengths of 554 nm, 595 nm, and 640 nm was established. It was shown that in the ZnO - B₂O₃ - CoO system, the Co²⁺ ion has predominantly tetrahedral coordination. In the infrared region, a wide absorption band of 1250-1800 nm is determined.

Key words: glassy materials in the ZnO - B₂O₃ - CoO system; zinc borate Zn₃(BO₃)₂; visible transmission spectra; infrared transmission spectra; materials for photonics.

Стекловидные и стеклокристаллические материалы широко используют для создания различных оптоактивных лазерных материалов. Они являются перспективной альтернативой для замены монокристаллических материалов благодаря более доступной технологии получения при решении целого ряда задач в фотонике [1, 2]. Интерес представляют кобальтсодержащие стеклокристаллические материалы для применения в качестве пассивных оптозатворов в лазерах инфракрасного диапазона благодаря наличию в спектрах пропускания полосы поглощения в диапазоне 1500 нм [3, 4, 5, 8]. Актуально исследование низкоплавких систем ZnO – B₂O₃ и ZnO – B₂O₃ – CoO [6, 7], информация по изучению которых для применения в оптоэлектронике в качестве различных оптически прозрачных сред, таких как светофильтры, модуляторы добротности, ограничена.

Целью данной работы является получение, исследование фазового состава и свойств стекловидных материалов в системе ZnO – B₂O₃ – CoO.

Прозрачные материалы в системе ZnO–B₂O₃–CoO получали по стекольной технологии. Для приготовления шихты исследуемого стекла состава (53,5–62,5)ZnO–(37,5–46,5)B₂O₃ использованы реактивы: ZnO марки «ч» (ГОСТ 10262-73); H₂BO₃ марки «ч» (ГОСТ 18704-78); CoO марки «чда»

(ГОСТ 4467-79), которые предварительно взвешивались согласно составу, затем тщательно перемешивались и помещали в корундовые тигли.

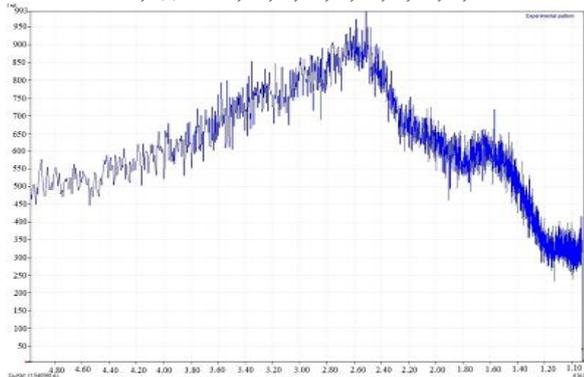
Варка осуществлялась в корундовых тиглях в электрической печи при температуре 1170 °С в течение 2 часов, стекло вырабатывалось на металлическую поверхность. Для снятия механических напряжений производили отжиг образцов стекла при температуре 500 °С в течение одного часа. Фазовый состав полученных стекловидных материалов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с применением дифрактометра ДРОН-3 (CuK_α=1.5418 Å, никелевый фильтр). Измерение инфракрасных спектров проводили на спектрофотометре Tensor 27 фирмы Bruker в диапазоне длин волн 1,25 – 2,75 мкм. Спектры пропускания в видимой области измеряли на UNICO-2800 в диапазоне 200 – 1100 нм.

Обсуждение результатов.

Полученные образцы стекловидного материала состава 62,5 масс. % ZnO - 37,5 масс. % B₂O₃ – x масс. % CoO, где x = 0,00; 0,03; 0,06; 0,46; 0,57 масс. % были прозрачны, но частично растрескивались в процессе остывания. Внешний вид полученных образцов представлен на рис.1. Образцы, содержащие Co²⁺, имели характерный синий цвет, что объясняется наличием кобальта в тетракоординированном состоянии.

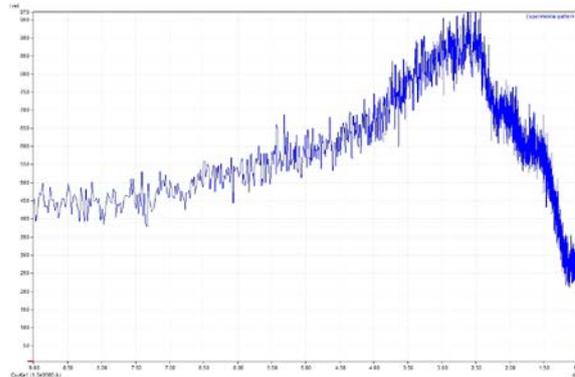


Рис. 1. Внешний вид стекловидных материалов состава $62,5\text{ZnO}-37,5\text{B}_2\text{O}_3-x\text{ масс.}\% \text{CoO}$, где $x=0,00; 0,03; 0,06; 0,46; 0,57$



а) состав $62,5\text{ZnO}-37,5\text{B}_2\text{O}_3$

Исследование фазового состояния полученных образцов проводили для составов $62,5\text{ZnO}-37,5\text{B}_2\text{O}_3$ и $68,5\text{ZnO}-31,5\text{B}_2\text{O}_3$. При формировании стекловидного материала состава $62,5\text{ZnO}-37,5\text{B}_2\text{O}_3$ и $68,5\text{ZnO}-31,5\text{B}_2\text{O}_3$ в результате охлаждения образуется аморфный материал. На дифрактограммах стекловидного материала состава $62,5\text{ZnO}-37,5\text{B}_2\text{O}_3$ (рис.2а) и стекловидного материала состава $68,5\text{ZnO}-31,5\text{B}_2\text{O}_3$ (рис.2б) отчетливо видно формирование «галло», что указывает на преимущественное преобладание в составе материала аморфной фазы.



б) состав $68,5\text{ZnO}-31,5\text{B}_2\text{O}_3$

Рис. 2. Рентгенограмма стекловидных образцов состава а) $62,5\text{ZnO}-37,5\text{B}_2\text{O}_3$ б) $68,5\text{ZnO}-31,5\text{B}_2\text{O}_3$

В системе $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ возможно образование следующих кристаллических фаз: $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$, $\text{Zn}_3(\text{BO}_3)_2$, ZnB_2O_4 , ZnB_4O_7 , $\text{Zn}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$, $\text{Zn}_4\text{B}_2\text{O}_7$, ZnBO_4 , которые имеют различную кристаллическую структуру. Анализ рентгенограмм образцов состава $62,5\text{ZnO}-37,5\text{B}_2\text{O}_3$ и $68,5\text{ZnO}-31,5\text{B}_2\text{O}_3$ (рис.2) показал, что при кристаллизации преимущественно может формироваться борат цинка состава $\text{Zn}_3(\text{BO}_3)_2$, о чем свидетельствует начало образования слабо выраженных рентгеновских рефлексов $2,584 \text{ \AA}$; $1,836 \text{ \AA}$; $1,500 \text{ \AA}$. Полученные рефлексы наиболее полно соответствуют борату цинка состава $\text{Zn}_3(\text{BO}_3)_2$ (идентификационная карта № 22-1005).

Отличительной особенностью структуры $\text{Zn}_3(\text{BO}_3)_2$ является наличие тетраэдрических группировок $(\text{ZnO}_4)^{6-}$ (рис.3), что должно обеспечивать вхождение иона Co^{2+} также в тетраэдрической координации, что должно привести к устойчивому формированию полос поглощения в диапазоне 1500 нм .

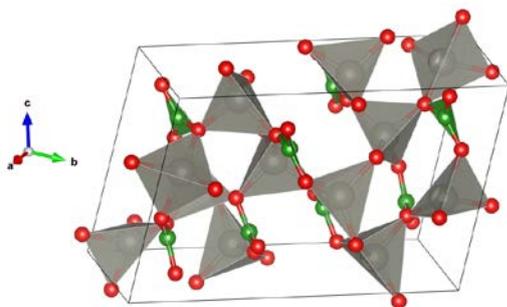


Рис.3. Структура основной кристаллизующейся фазы $\text{Zn}_3(\text{BO}_3)_2$.

В состав исследуемого стекла состава $62,5\text{ZnO}-37,5\text{B}_2\text{O}_3$ для придания оптических функциональных свойств был введен кобальт в массовой концентрации от $0,03 \text{ масс}\%$ до $0,57 \text{ масс}\%$. Введение кобальта приводит к окрашиванию стекла в синий цвет различной интенсивности, зависящей от его содержания (рис.1). Исследование спектров пропускания в видимом диапазоне $200 - 1100 \text{ нм}$ стекловидных материалов состава $62,5\text{ZnO}-37,5\text{B}_2\text{O}_3$ при содержании $\text{CoO} - 0,00; 0,03; 0,06 \text{ масс.}\%$ приведены на рис.4. Установлено, что при введении ионов кобальта образуется широкая полоса поглощения в диапазоне $425 \text{ нм} - 700 \text{ нм}$. Данная широкая полоса поглощения состоит из 3-х полос поглощения с максимумами 554 нм , 595 нм и 640 нм , соответствующих переходам $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^2\text{A}_1(\text{G})$, $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$, и $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^2\text{E}(\text{G})$. Наличие данных полос однозначно указывает на формирование тетраэдрически координированного иона кобальта. Исследование влияния концентрации кобальта на степень поглощения показало, что при ее возрастании коэффициент оптического поглощения стекловидного материала увеличивается, особенно в области $425 - 700 \text{ нм}$.

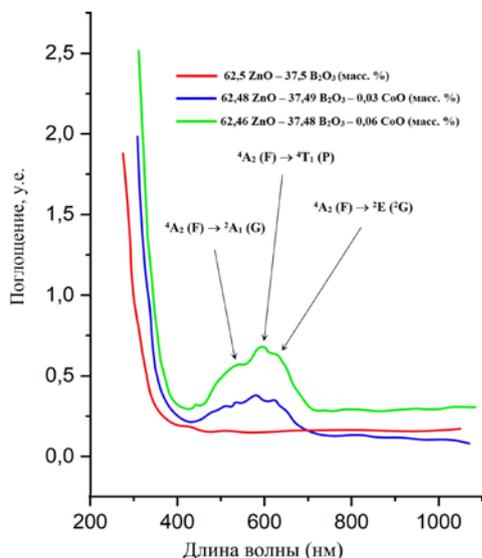


Рис. 4. Спектры пропускания в области 200 – 1100 нм стекловидных материалов состава $62,5\text{ZnO} - 37,5\text{B}_2\text{O}_3$ при концентрации CoO : 0,00; 0,03; 0,06 масс. %.

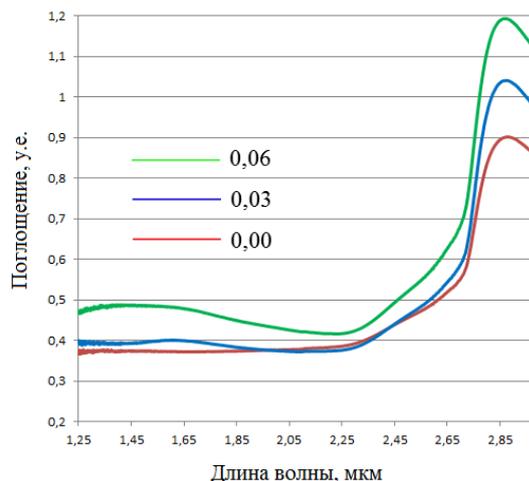


Рис. 5. Спектры пропускания в инфракрасной области 1250 – 2750 нм (1,25 – 2,75 мкм) стекловидных материалов состава $62,5\text{ZnO} - 37,5\text{B}_2\text{O}_3$ при концентрации CoO : 0,00; 0,03; 0,06 масс. %.

При исследовании спектра пропускания в инфракрасной области стекловидных материалов состава $62,5\text{ZnO}-37,5\text{B}_2\text{O}_3$ при содержании CoO – 0,00; 0,03; 0,06 масс. % (рис.5) установлено, что во всем исследуемом диапазоне длин волн оптический коэффициент поглощения возрастает с увеличением концентрации кобальта. Определена полоса поглощения в диапазоне 1250 - 1800 нм, которая показывает перспективность использования полученных материалов в качестве оптозатворов для ИКлазеров.

Выводы.

1. В системе $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ исследована возможность получения стекловидных материалов в корундовых тиглях при температуре 1170 °С.

2. Определено, что основной кристаллизующейся фазой является борат цинка состава $\text{Zn}_3(\text{BO}_3)_2$. Установлено наличие характеристических полос поглощения в видимой области на длинах волн 554 нм, 595 нм, 640 нм, соответствующих переходам $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^2\text{A}_1(\text{G})$, $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$, и $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^2\text{E}(\text{G})$. Показано, что в стекловидных материалах состава $62,5\text{ZnO}-37,5\text{B}_2\text{O}_3$ ион Co^{2+} имеет преимущественно тетраэдрическую координацию.

3. В инфракрасной области установлена широкая полоса поглощения 1250 – 1800 нм, что указывает на возможную перспективность использования их в качестве материалов для пассивных оптозатворов.

Список литературы:

1. Sigrist M. W. Laser: Theorie, Typen und Anwendungen. – Berlin; Springer Spektrum, 2018.
2. Sanghera J. et al. Ceramic laser materials //Solid State Lasers XX: Technology and Devices. – International Society for Optics and Photonics, 2011. – Т. 7912. – С. 79121Q.
3. Kaminskii A. A. Modern developments in the physics of crystalline laser materials //physica status solidi (a). – 2003. – Т. 200. – №. 2. – С. 215-296.
4. Nelson C., White W. B. Transition metal ions in silicate melts. IV. Cobalt in sodium silicate and related glasses //Journal of Materials Research. – 1986. – Т. 1. – №. 1. – С. 130-138.
5. Chen D. G. et al. Syntheses, band structures and optical properties of $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$ and $\text{KZn}_4\text{B}_3\text{O}_9$ //Solid state sciences. – 2005. – Т. 7. – №. 2. – С. 179-188.
6. Аппен А. А. Химия стекла. – Химия. Ленингр. отд-ние, 1970.
7. Morshidy H. Y., Sadeq M. S. Influence of cobalt ions on the structure, phonon emission, phonon absorption and ligand field of some sodium borate glasses //Journal of Non-Crystalline Solids. – 2019. – Т. 525. – С. 119666.
8. Yumashev K. V. Saturable absorber Co^{2+} : MgAl_2O_4 crystal for Q switching of 1.34- μm Nd^{3+} : YAlO_3 and 1.54- μm Er^{3+} : glass lasers //Applied optics. – 1999. – Т. 38. – №. 30. – С. 6343-6346.

УДК 546.05, 666.3-16, 535.8

Ксенева Д.С., Сенина М.О., Лемешев Д.О.

ОКСИД БОРА КАК АКТИВАТОР СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Ксенева Диана Сергеевна, студентка 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

e-mail: d.ksenevaa@gmail.com

Сенина Марина Олеговна, ассистент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Лемешев Дмитрий Олегович, к.т.н., доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров.

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

В данной работе проведено исследование получения прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели $MgAl_2O_4$ с использованием в качестве активатора спекания добавки оксида бора B_2O_3 . Порошок $MgAl_2O_4$ получали по методу термического синтеза. Выявлена зависимость получаемых свойств керамики от концентрации введенной спекающей добавки.

Ключевые слова: алюмомагниевого шпинель, твердофазный синтез, вакуумное спекание, уплотняющие добавки, плотная керамика, прозрачная керамика.

BORON OXIDE AS A CERAMIC SINTER ACTIVATOR BASED ON ALUMINUM-MAGNESIUM SPINEL

Kseneva Diana Sergeevna, Senina Marina Olegovna, Lemeshev Dmitry Olegovich.

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

In this work, we studied the preparation of transparent ceramics based on $MgAl_2O_4$ aluminum-magnesium spinel using the addition of boron oxide B_2O_3 as a sintering activator. $MgAl_2O_4$ powder was obtained by thermal synthesis. The dependence of the obtained ceramic properties on the concentration of the introduced sintering additive was revealed.

Keywords: magnesium-aluminum spinel, solid-phase synthesis, vacuum sintering, sealing additives, dense ceramics, transparent ceramics.

На данный момент имеется большой спрос на важнейшие материалы для всех областей, которые обладают полной или частичной прозрачностью в заданном спектральном диапазоне. Прозрачная керамика становится одной из важнейших составляющих в сферах применения, подвергающихся очень высоким термическим, а также механическим напряжениям материалов в зависимости от важности оптических свойств. Сейчас спрос сосредоточен на разработке бронированных и прозрачных (керамических) материалах как для военных, так и для гражданских применений. Помимо всего, появление новых оптикоэлектронных приборов расширила бы использование обычных оптических материалов в других сферах, например, таких, как датчиках температуры, связях стекловолокна, лазерных интерферометрах. Большая часть данных приспособлений работает в средах с повышенной агрессивностью. В этих условиях весьма чувствительная электронная составляющая должна быть защищена от внешнего воздействия при помощи прозрачного материала, который способен выдерживать заданные высокие требования. Прозрачная, а также цветная керамика также часто применяется в защите материалов от повреждений [1].

Большое количество прозрачных керамических материалов представляют из себя монокристаллические соединения. Но рост и механическая обработка монокристаллов является

достаточно дорогостоящей задачей, что, собственно, очень ограничивает масштабное производство и их спектр применения. Поэтому следует обратить внимание на поликристаллические материалы со схожими свойствами, так как они не имеют ограничений в размерах и форме. В качестве прозрачных материалов зачастую используются бронестекла. Но прочностные характеристики керамики в сравнении со стеклами выше, что отражается в меньшей толщине материала при одинаковом уровне защиты [2].

Одним из перспективных поликристаллических материалов для получения прозрачной керамики является алюмомагниевого шпинель (АМШ)($MgAl_2O_4$). Именно благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая температура плавления, большая механическая прочность, химическая стойкость, низкая диэлектрическая константа и маленькие электрические потери, хорошее сопротивление удара и превосходные оптические свойства, алюмомагниевого шпинель может считаться одним из перспективных материалов для создания прозрачной керамики с повышенными эксплуатационными характеристиками [3].

Однако, при нагревании чистой алюмомагнезиальной шпинели при большой температуре, близкой к $1900\text{ }^\circ\text{C}$ не удастся получить полностью прозрачную керамику. Причиной этого является закрытая пористость, которая образуется на последней стадии спекания в связи с быстрым

ростом кристаллов. Уменьшение температуры спекания, а также создание условий, способных полностью избавиться от пористости, обеспечивается при добавлении различных спекающих добавок. Такой способ получения прозрачной керамики на основе АМШ значительно менее дорогостоящий и трудоемкий, нежели известные способы, такие как искровое плазменное спекание, горячее прессование или горячее изостатическое прессование [4]. Оксид бора - эффективное соединение, которое снижает и температуру спекания, и подавляет рост зерен керамики. Результаты различных экспериментов показывают, что вполне возможно получение высокоплотной керамики при использовании B_2O_3 . При введении добавки в количестве 0,15 мас. % коэффициент светопропускания доходит до 80 % у образцов, чья толщина равна 1 мм. Использование добавки B_2O_3 в достаточном количестве влияет на размер зерен. При этом, также отмечается и интенсивный рост зерна при извлечении порошка из раствора борной кислоты до сушки, а спекание порошка, не отделенного от раствора, можно получить мелкокристаллическую структуру [5].

Алюмомагниевою шпинель получали по методу термического синтеза. Термический синтез является самым традиционным в производстве АМШ. Он достаточно прост, для него не требуется какого-то специального оборудования. Главным достоинством этого метода является его воспроизводимость, так как на его ход не влияют никакие внешние параметры. Этот фактор и объясняет частую применимость метода термолитиза [6].

Целью работы был синтез порошка АМШ стехиометрического состава с последующим изучением влияния спекающей добавки B_2O_3 различных концентраций на получаемые свойства спекаемых образцов из $MgAl_2O_4$.

Для получения прекурсора керамики использовали гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ и основной карбонат магния $mMgCO_3 \cdot nMg(OH)_2 \cdot pH_2O$ в соотношении 50:50 мол. % соответственно в пересчете на оксиды. Температура синтеза подбиралась, основываясь на результатах дифференциальной сканирующей калориметрии (рисунок 1).

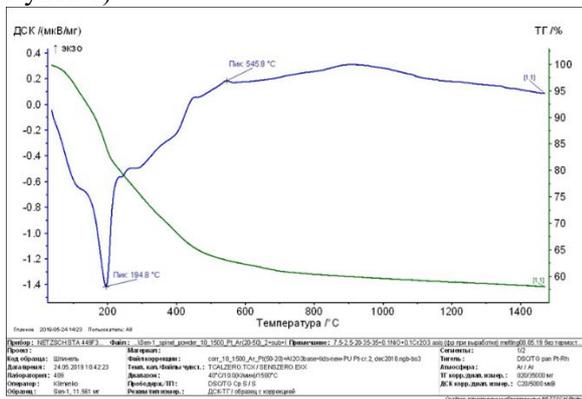


Рис. 1. Результат дифференциально-сканирующей калориметрии смеси карбоната магния с гидроксидом алюминия

По данным дифференциально-сканирующей калориметрии при температуре 195 °С происходит отщепление физически связанной воды, распад гидроксида магния начинался при 300 °С, а гидроксида алюминия при 550 °С. Синтез алюмомагнезиальной шпинели начинался при 546 °С и заканчивался при 1050 °С. Для более полного прохождения образования фазы шпинели, а также для совершенствования структуры полученную смесь прокаливали при температуре 1200 °С.

Данные рентгенофазового анализа (рисунок 2) позволяют сделать вывод о том, что при температуре 1200 °С происходит образование чистой фазы алюмомагнезиальной шпинели.

В качестве активатора спекания выбран оксид бора B_2O_3 . Спекающую добавку вводили в шпинель на стадии помола в планетарной мельнице в количестве 5, 5,5 и 6 мас. %. Формование заготовок проводили полусухим прессованием при давлении 100 МПа. В качестве временной технологической связки (ВТС) использовали парафин. Выжиг ВТС проходил в силитовой печи при температуре 1100 °С с максимальной выдержкой 1 час. Обжиг керамических образцов проходил в вакууме при температурах 1700 °С и 1750 °С в течение 15 часов с выдержкой при максимальной температуре в 3 часа.

После обжига проводили определение открытой пористости (P_0), средней плотности (ρ_c) и диаметральной усадки ($\Delta l/l$). Результаты в таблице 1 и 2.

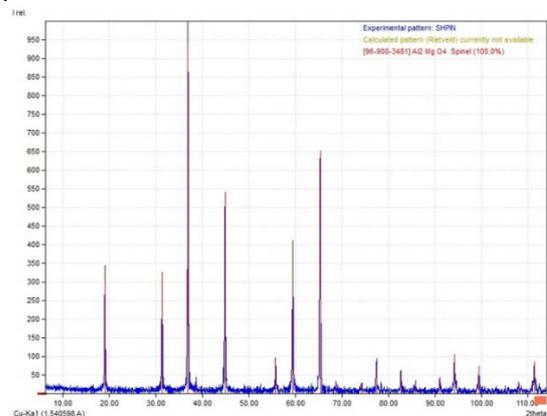


Рис. 2. Рентгенограмма порошка $MgAl_2O_4$, синтезированного при 1200 °С

Таблица 1. Открытая пористость, средняя плотность и диаметральной усадка образцов, обожжённых при 1700 °С

Концентрация добавки, %	P_0 , %	ρ_c , г/см ³	$\Delta l/l$, %
5	5,9	2,68	20,3
5,5	10,6	2,62	15,8
6	15,5	2,54	15,6

Таблица 2. Открытая пористость, средняя плотность и диаметральной усадка образцов, обожжённых при 1750 °С

Концентрация добавки, %	P_0 , %	ρ_c , г/см ³	$\Delta l/l$, %
5	5,3	3,23	22,9
5,5	9,6	3,18	21,1
6	15,0	3,01	21,0

Анализ значений огневой усадки образцов после обжига при 1700 °С приводит к выводу, что максимальное уплотнение достигается при введении спекающей добавки В₂О₃ в количестве 5 мас. %. Как видно из значений открытой пористости, материал после обжига при 1700 °С обладает высокой пористостью и низкой плотностью. В таком случае целесообразно будет повысить температуру обжига.

После анализа значения огневой усадки образцов после обжига при 1750 °С, сделан вывод, что оптимальное значение спекающей добавки такое же, как и при обжиге при 1700 °С – 5 мас. %. При увеличении температуры с 1700 °С до 1750 °С значение усадки увеличивается, следовательно, более высокая температура обжига способствует лучшему спеканию и получению более плотного материала.

При введении в порошок АМШ спекающей добавки оксида бора оптимального количества (опираясь на результаты работы, можно прийти к выводу, что оптимальным количеством является 5 мас. %) открытая пористость приобрела достаточно низкие показатели с ростом температуры обжига, а средняя плотность - высокие. При введении сверх оптимального количества, начинается увеличиваться пористость и уменьшаться плотность, что негативно сказывается на свойствах прозрачной керамики.

Список литературы

1. Лукин Е.С. Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития / Е. С. Лукин. и др. // Конструкции из композиционных материалов. – 2015. – №3. – С. 24-36.
2. 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. С.
3. Патент РФ No 2014116226/03, 22.04.2014. Способ получения прозрачной алюмомагниево-шпинели // Патент России No 2589137. 2016. Бюл. No 1. /Гарибин Е.А., Гусев П.Е., Демиденко А.А. [и др.].
4. Rubat du Merac M. Fifty years of research and development coming to fruition; unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spine / Rubat du Merac M. [et al.]. // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – Т. 96. – №. 11. – P. 3341-3365.
5. С.К. Евстропьев, А.Н. Смирнов, В.В. Шарьпин. Наноразмерная спекающая добавка на основе В₂О₃ для получения керамики из алюмомагниево-шпинели // Стекло и керамика. 2014. № 7.
6. Д.В. Толстикова, Е.В. Гольева, В.С. Лебанин. Синтез и исследование нанокристаллических порошков для оптической керамики из алюмомагниево-шпинели // Оптический журнал. Том 81. №12. 2014.

УДК 339.138:628.477.6

Липатьева Т.О., Федотов С.С., Липатьев А.С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.

ЛОКАЛЬНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СВАРКА СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Липатьева Татьяна Олеговна, к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
e-mail: t.lipatieva@yandex.ru

Федотов Сергей Сергеевич, к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

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.

В данной работе представлены результаты исследования сварки прозрачных стекол с помощью фемтосекундного лазерного пучка и измерений прочности сварного шва. Прочность на сдвиг полученного сварного соединения составила 16 ± 3 МПа, что сопоставимо с прочностью клеевого соединения 22 ± 4 МПа. Использование лазерного нагрева не только создает достаточное количество расплава для сварки материала, но и позволяет проводить сварку локально с микронным разрешением и без использования клея или припоя, что особенно актуально для стеклянных чипов для микрофлюидики и для применений в волоконной оптике и лазерной технике высокой мощности.

Ключевые слова: сварка стекол; прозрачный материал; фемтосекундный лазер; прочность на сдвиг; сверхкороткие импульсы.

LOCAL LASER WELDING OF SILICATE GLASSES

Lipatieva Tatiana Olegovna, Fedotov Sergey Sergeevich, Lipatiev Alexey Sergeevich, Lotarev Sergey Victorovich, Sigaev Vladimir Nikolaevich

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

This paper presents the results of studies of transparent glasses welding using a femtosecond laser beam and the measurements of the strength of the weld. The shear strength of the obtained welded joint is 16 ± 3 MPa, which is comparable with the strength of the adhesive joint 22 ± 4 MPa. The use of laser radiation not only creates a sufficient amount of melt for welding the material, but also allows welding locally with micron resolution and without the use of glue or solder, which is especially important for glass microfluidics chips and for use in high-power fiber optics and laser technology.

Keywords: USP glass welding; transparent material; shear strength; ultrashort pulses, micro-machining.

Высокая химическая стойкость, прозрачность, термостойкость, прочность, возможность варьирования коэффициента преломления обуславливают широкое применение стекол и материалов на их основе в различных областях промышленности. В реальных применениях чаще всего используют стекло в соединении с другими материалами. Для сборки подобных изделий применяют как механические, так и клеевые, сварные и спаянные соединения. Однако и клеевое соединение, и припой привносят дополнительные материалы, которые существенно снижают прозрачность, термостойкость, химическую стойкость и другие важные технологические характеристики соединения по сравнению с соединяемыми материалами [1]. Так, для создания микрофлюидных чипов, микрооптических элементов сложной конфигурации критически важным становится обеспечение герметичности, отсутствие загрязняющих компонентов и высокая химическая стойкость соединения к реагентам различной природы [2].

Одним из направлений научных исследований, важных для практической реализации технологий соединения стеклянных деталей или

диэлектрических и металлических поверхностей является лазерная сварка [3]. Источники сверхкоротких лазерных импульсов по сравнению с традиционно используемыми для лазерной сварки CO₂-лазерами позволяют принципиально повысить прецизионность процесса благодаря высокой пиковой интенсивности сфокусированного фемтосекундного лазерного пучка, которая позволяет проводить микромодифицирование структуры материала за счет процессов многофотонного поглощения и аккумуляции тепла [4]. Таким образом, становится возможным проводить микросварку прозрачных для лазерного излучения диэлектриков, отечественная технология которой в настоящее время не разработана.

В данной работе исследованы возможности лазерной сварки прозрачных натриевокальциевосиликатных стекол в сравнении с клеевым соединением.

В качестве стекол для сварки выбраны бесцветные предметные стекла Menzel (Thermo Scientific) состава (масс.%) SiO₂ 72,2% Na₂O 14,3% K₂O 1,2% CaO 6,4% MgO 4,3% Al₂O₃ 1,2% Fe₂O₃ 0,03% SO₃ 0,3% размером 26x76x1 мм, разрезанные по длине на образцы шириной около 10 мм.

Эксперимент проводился с использованием сфокусированного пучка фемтосекундного лазера Pharos SP (Light Conversion Ltd.), генерирующего импульсы на длине волны 1030 нм, при энергиях импульса 400, 450 и 500 нДж, длительности импульса 900 фс и частоте повторения 1 МГц. Образцы перемещались на трехкоординатном прецизионном трансляционном столе Aerotech по заданной траектории со скоростью 1 мм/с. Сварное

соединение представляло собой площадку 5x5 мм, содержащую серию прямолинейных сварных швов длиной 5 мм, расположенных на расстоянии 50 мкм от центра друг друга.

Схема эксперимента по лазерной сварке представлена на рис.1.

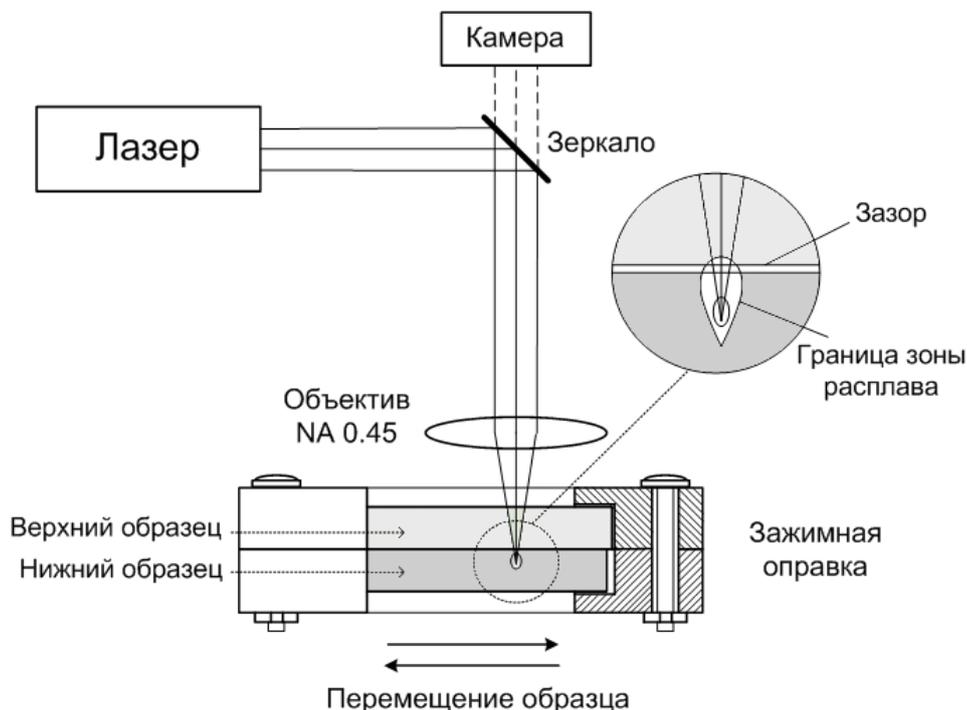


Рис. 1. Схема эксперимента по лазерной сварке

Лазерный пучок фокусировался объективом с числовой апертурой 0,45 ниже верхней поверхности нижнего образца для обеспечения перемещения расплавленного стекла, которое служило бы для сварки [5], на поверхность образца и во избежание абляции. Для сравнения прочности сварного соединения с клеевым были подготовлены образцы, склеенные из двух стекол этилцианакрилатом.

Для определения прочности сцепления в количественном выражении, использовался метод измерения прочности на сдвиг σ , определяемой по формуле $\sigma = F_{max}/S$, где F_{max} – сила нагружения, Н; S – площадь соединения, мм². Измерения велись на разрывной машине Shimadzu AGS-X, скорость нагружения 1 мм/мин в режиме определения силы разрыва по схеме, приведенной в работе [6]. Площадь клеевого или сварного соединения оценивалась с помощью фотографий исследуемых образцов и программного обеспечения IC Measure 2.0.0.245.

В формировании прочного соединения ключевую роль играет ширина зазора между

стеклами и точность фокусировки пучка. При наличии большого зазора в расплавленной лазерным пучком области стекла при охлаждении возникают напряжения растяжения, снижающие прочность сварного соединения [7], так как стекло имеет пониженную прочность на растяжение по сравнению с прочностью на сжатие. Минимальный зазор достигается приведением поверхностей в оптический контакт, когда силы Ван-дер-Ваальса удерживают оба образца вместе. К сожалению, в реальных условиях оптический контакт редко достижим из-за микродефектов поверхности, загрязнений и пыли. Для минимизации зазора между стеклами в процессе лазерной сварки и склейки тщательно промытые и обезжиренные ацетоном стекла помещались в специально сконструированную оправку с зажимными винтами, регулирующими силу прижима по краям образцов.

На рисунке 2 показаны фрагменты площадок, полученных при различной энергии импульса: 400, 450 и 500 нДж.

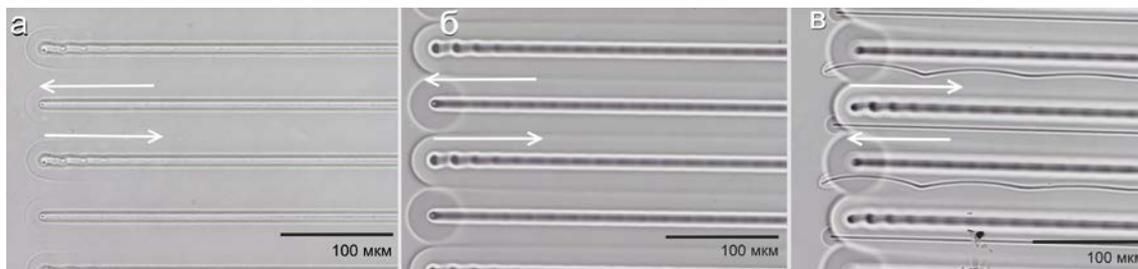


Рис. 2. Площадки, сформированные при различной энергии импульса: а) 400 нДж; б) 450 нДж; в) 500 нДж. Стрелками показано направление перемещения лазерного пучка.

При сварке импульсами с энергией 400 нДж смежные области модифицирования не перекрываются, а при энергии импульса 500 нДж в стекле возникают напряжения, приводящие к образованию продольных трещин, поэтому для измерений прочности были выбраны образцы, подвергнутые сварке при 450 нДж.

Согласно данным, полученным в результате испытаний, прочность на сдвиг сварного соединения составила 16 ± 3 МПа, а клеевого – 22 ± 4 МПа. Пониженная по сравнению с клеевым соединением прочность сварного шва обусловлена наличием трещин и напряжений в стекле, возникших в процессе лазерного воздействия. Можно рассчитывать, что включение стадии отжига в технологический процесс лазерной сварки позволит существенно повысить прочность сварного шва.

Исследование разрушенных образцов позволило установить характер разрушения. На рисунке 3 видно, что разрушение клеевого соединения происходит по клеевому пятну – клей отделяется от одной из поверхностей частично или полностью, за счет чего происходит разделение склеенных образцов. При этом сами стекла остаются неповрежденными в отличие от сваренных образцов, в которых происходит разрушение по границе участка сваренной области.

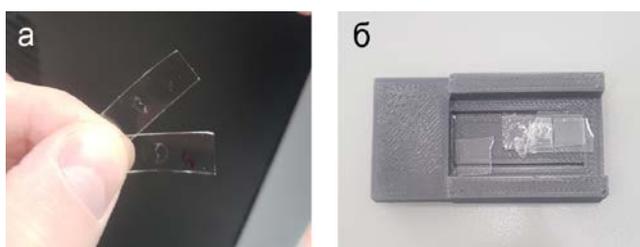


Рис. 3. Фотографии образцов после разрушения: а) клеевое соединение; б) сварное соединение

Дальнейшая оптимизация параметров лазерного пучка – глубины фокусировки, энергии импульса, частоты следования импульсов и скорости перемещения, применение отжига лазерно-индуцированных напряжений позволит снизить

количество трещин и повысить прочность сварного шва. Принимая во внимание повышенную термостойкость, прозрачность сварного соединения, полученного методами локальной лазерной сварки и повышенную химическую устойчивость по сравнению с клеевым соединением [3], применение фемтосекундной лазерной сварки можно считать целесообразным в технологиях изготовления оптических деталей, микрофлюидных чипов и лазерных систем высокой мощности.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант МК-1707.2020.8).

Список литературы

1. Cvecek K. et al. A review on glass welding by ultra-short laser pulses // International Journal of Extreme Manufacturing. – 2019. – Т. 1. – №. 4. – С. 042001.
2. Wlodarczyk K. L. et al. Fabrication of Three-Dimensional Micro-Structures in Glass by Picosecond Laser Micro-Machining and Welding // 18th International Symposium on Laser Precision Microfabrication. – 2017.
3. Kaiser E. Laser Welding of Glass Replaces Glueing Procedure: Glass welding with a femtosecond laser brings economic advantages and new design options // Laser Technik Journal. – 2016. – Т. 13. – №. 3. – С. 22-25.
4. Gattass R. R., Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials // Nature photonics. – 2008. – Т. 2. – №. 4. – С. 219-225.
5. Richter S. et al. Toward laser welding of glasses without optical contacting // Applied Physics A. – 2015. – Т. 121. – №. 1. – С. 1-9.
6. Carter R. M. et al. Picosecond laser welding of similar and dissimilar materials // Applied optics. – 2014. – Т. 53. – №. 19. – С. 4233-4238.
7. Miyamoto I. et al. Internal modification of glass by ultrashort laser pulse and its application to microwelding // Applied Physics A. – 2014. – Т. 114. – №. 1. – С. 187-208.

УДК 666.91

Локтионова М.Д., Потапова Е.Н.

СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Локтионова Мария Дмитриевна, студентка 2 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

e-mail: loktionova-masha@mail.ru

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

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

В данной статье затрагивается актуальность использования гипсовых вяжущих и решение некоторых проблем, связанных с недостатками этого материала, мешающие их широкому применению. Впервые получено гипсоцементно-пуццолановое вяжущее на основе гипсового вяжущего, белого портландцемента и активной минеральной добавки – метаксаолин. Показано, что введение модифицирующих добавок приводит к существенному повышению прочностных характеристик и водостойкости затвердевшего вяжущего.

Ключевые слова: гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, водостойкость, модифицирующие добавки, прочность, водопотребность.

PROPERTIES OF COMPOSITE GYPSUM BINDERS

Loktionova Maria Dmitrievna, Potapova Ekaterina Nikolaevna.

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

This article discusses the relevance of the use of gypsum binders and the solution of some problems associated with the disadvantages of this material, which prevent their widespread use. For the first time, a gypsum-pozzolan binder based on gypsum binder, white Portland cement and an active mineral additive – metakaolin was obtained. It is shown that the introduction of modifying additives leads to a significant increase in the strength characteristics and water resistance of the hardened binder.

Keywords: gypsum-cement pozzolanic binders, water resistance, modifying additives, strength, water demand.

Гипсовые вяжущие – это минеральные вяжущие воздушного твердения, применяемые с незапамятных времён. Главными факторами, обуславливающими применение гипсовых вяжущих в строительной индустрии являются – наличие в России крупнейших месторождений исходного сырья (двуводного гипса и ангидрита), простота его переработки в вяжущие вещества и небольшие расходы топлива и электроэнергии при производстве.

Гипсовые вяжущие имеют наибольшие преимущества, по сравнению с другими минеральными вяжущими. При производстве для них характерны низкие технологические энергозатраты. При затворении гипсовых вяжущих водой образуется удобоукладываемое пластичное тесто. Среди достоинств гипсовых вяжущих можно отметить следующие: экологическая чистота, хорошие термо- и звукоизоляционные свойства, огнестойкость и простота использования. Особо важным свойством гипсовых вяжущих веществ является скорость их твердения и схватывания - это и объясняет высокую производительность поточных линий.[1]

Однако, у данной группы вяжущих есть определенные недостатки, мешающие их широкому применению: низкая водостойкость, проявляющаяся в значительном падении прочности при его

увлажнении, недостаточная морозостойкость, повышенная ползучесть.

Существует несколько способов по повышению водостойкости гипсового камня. Один из наиболее эффективных является разработка гипсоцементно-пуццолановых вяжущих композиций, сочетающих в себе достоинства гипсового вяжущего и портландцемента.

Как правило, в составах гипсоцементно-пуццоланового вяжущего ранее использовали серый портландцемент [2-3]. В данной работе традиционный портландцемент был заменен на белый портландцемент.

В работе использовали белый портландцемент ГОСТ 965–89 производства «Щуровский цементный завод»; гипс строительный Г-5 «Пешеланский гипсовый завод»; высокоактивную пуццолановую добавку метаксаолин ВМК-45 ООО «Синерго»; суперпластификатор Melment F15(СП); редиспергируемый полимерный порошок Vinnapas 5010N (РПП) и эфиры целлюлозы Mecerlose 7177(ЭЦ). Для создания ГЦПВ использовали методику ТУ 21-31-62-89 [4], согласно которой было приготовлено вяжущее (табл.1).

Нормальная густота гипсоцементно-пуццоланового вяжущего составила 50 %, начало схватывания – 2 мин, конец – 3 мин (табл. 2).

Таблица 1 – Состав гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

Наименование материала	Гипсовое вяжущее	Портландцемент	Метакаолин
Содержание в составе ГЦПВ, %	53,3	33,3	13,4

Таблица 2 – Влияние модифицирующих добавок на свойства гипсоцементно-пуццоланового теста

Добавка	Содержание, %	НГ, %	Сроки схватывания, мин	
			начало	конец
-	-	50	2	3
Melment F15	0,3	42	1,5	2,5
	0,5	39	1	2
	0,7	37	1	2
Vinnapas 5010N	0,3	40	1,5	4
	0,5	41	2	4
	0,7	41,5	2,5	4
Mecellose 7177	0,3	50	2,5	4
	0,5	50,5	3	4,5
	0,7	51,0	3	5

При введении в состав ГЦПВ суперпластификатора Melment F15 нормальная густота уменьшалась на 8-13%, по сравнению с бездобавочным составом, сроки схватывания незначительно сократились (на 0,5 мин). При введении в состав редиспергируемого полимерного порошка Vinnapas 5010N нормальная густота уменьшилась на 8,5-10 %, а сроки схватывания, наоборот, увеличились на 0,5 мин. При добавлении эфира целлюлозы Mecellose 7177 наблюдается незначительное повышение водопотребности 0,5-1%, а сроки схватывания увеличивались: начало – до 2,5-3 мин, конец – до 4-5 мин.

Изучены прочностные характеристики гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с добавками. Наибольшими прочностями характеризовались составы с 0,5 % пластификатора, 0,7 % редиспергируемого полимерного порошка и 0,3 % эфира целлюлозы. Среди добавок наибольшей прочностью, как при изгибе (12,2 МПа), так и при сжатии (23,8 МПа) характеризовались составы с пластификаторами (рис. 1). В присутствии редиспергируемого полимерного порошка прочность при сжатии также высокая (23,6 МПа), однако прочность при изгибе несколько ниже – 7,2 МПа).

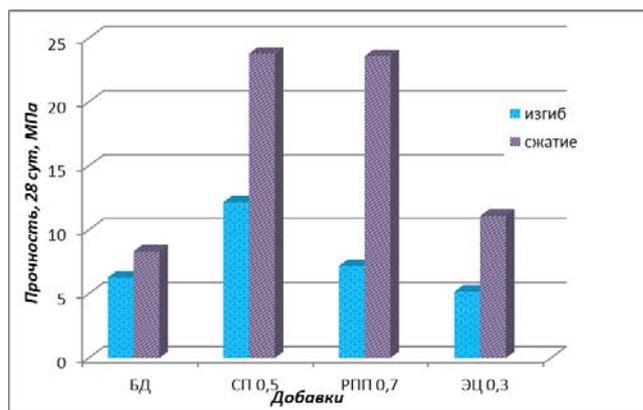


Рисунок 1. Влияние модифицирующих добавок на прочностные характеристики гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

Изучены свойства гипсоцементно-пуццоланового камня в присутствии добавок (табл.3). Введение пластифицирующей добавки в количестве 0,5 % приводит к снижению водопоглощения с 17,7 до 14,4 %. Коэффициент размягчения повышается с 0,78 до 0,88.

Таблица 3. Свойства затвердевшего гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с модифицирующими добавками (28 сут твердения)

Добавка	Содержание добавки, %	Водопоглощение, %	Коэффициент размягчения	Открытая пористость, %
БД	-	17,7	0,78	28,0
СП	0,5	14,4	0,88	12,7
РПП	0,7	15,6	0,84	14,3
ЭЦ	0,3	16,5	0,7	20,2

Редиспергируемый полимерный порошок в составе ГЦПВ (0,7 %) также уменьшает водопоглощение (до 15,6 %) и увеличивает коэффициент размягчения (до 0,84).

Эфиры целлюлозы в силу своего механизма действия несколько повышают водопотребность, и это приводит к снижению водостойкости затвердевшего вяжущего.

Разработка новых составов гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с повышенной прочностью и водостойкостью и использование комплексных добавок полифункционального действия открывает новые перспективы практического использования гипсовых вяжущих веществ (табл.4)

Таблица 4 – Перспективные показатели применения прогрессивных гипсовых изделий по [5]

Области применения	Виды изделий и конструкций на основе гипса и ГЦПВ
Стены наружные	Керамзитобетонная панель на ГЦПВ Гипсобетонные мелкие блоки
Перекрытия	Мелкоштучные плиты Керамзитобетонная панель ГЦПВ
Основания под полы	Безосновный линолеум по гипсобетонной плите на ГЦПВ
Санитарно-технические кабины	Монолитные на ГЦПВ Сборные на ГЦПВ
Внутренняя отделка	Гипсокартонные листы
Акустические изделия	Гипсовые перфорированные литые плиты

Таким образом, проведенные исследования позволили разработать составы гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с модифицирующими добавками, характеризующимися повышенной прочностью и водостойкостью.

Список литературы

1. Потенциал применения гипса в промышленности строительных материалов/ В.Б. Тросницкий [и др.] // Промышленное и гражданское строительство. 2005. № 7. С 25-28.
2. Сегодня Д.Н., Потапова Е.Н. Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее с активной минеральной добавкой метакаолин// Успехи в химии

и химической технологии. - 2014. - Т. 28.- № 8 (157). - С. 77-79.

3. Урбанов А.В., Манушина А.С., Потапова Е.Н., Влияние модифицирующих добавок на свойства композиционного гипсового вяжущего // Успехи в химии и химической технологии. - 2017. - Т. 31. - №3 (184). - С. 111-113.

4. ТУ 21-31-62-89 Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее вещество. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1989. С – 19.

5. Гасанова Ю.Г., Панюшкина Т.А., Исследование свойств гипсоцементно-пуццоланового вяжущего 2017. С -26.

УДК 666.94:541.18.053

Малахин С.С., Кривобородов Ю.Р.

ПОВЫШЕНИЕ СВОЙСТВ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА АКТИВАЦИЕЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Малахин Сергей Сергеевич, студент 2 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: sereza97@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

В настоящее время важнейшей задачей строительной отрасли является повышение качества выпускаемой продукции с одновременным снижением энергетических затрат и повышением производительности технологических линий. Одним из перспективным способом повышения технических свойств вяжущих является активация цементов гидродинамическим воздействием. Установлено, что активированные в процессе обработки в роторно-пульсационном аппарате кристаллогидраты увеличивают скорость гидратации цемента вследствие выкристаллизовывания продуктов гидратации вне зоны реакции гидратации и уменьшения толщины экранирующей оболочки гидратов на поверхности зерна цемента. Это обеспечивает повышение ранней прочности строительных растворов и бетоном.

Ключевые слова: портландцемент, гидродинамическая активация, кристаллогидраты, прочностные свойства.

ACTIVATIVE CURING OF PORTLAND CEMENT WITH TECHNOGENIC MATERIALS

Malakhin S.S., Krivoborodov Yu.R.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Currently, the most important task of the construction industry is to improve the quality of products while reducing energy costs and increasing the productivity of production lines. One of the promising ways to improve the technical properties of binders is the activation of cements by hydrodynamic effects. It has been established that crystalline hydrates activated during processing in a rotary pulsation apparatus increase the rate of cement hydration due to crystallization of hydration products outside the hydration reaction zone and a decrease in the thickness of the hydrate shielding shell on the cement grain surface. This provides an increase in the early strength of mortars and concrete.

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

Широкое использование в строительстве сборных железобетонных конструкций с большим количеством стыков и необходимость повышения скорости возведения сооружений из монолитного бетона требуют применения цементов, обеспечивающих высокую прочность бетона с интенсивным ее нарастанием в начальные сроки твердения.

Производство быстротвердеющих и высокопрочных цементов ограничено необходимостью оптимизации технологических режимов и состава сырьевых смесей, а также большими энерго- и топливозатратами. Одним из путей повышения строительно-технических свойств цемента, в том числе сокращения сроков достижения его марочной прочности и обеспечения более полного использования химической энергии вяжущего, является повышение тонкости его помола и обеспечение рационального гранулометрического состава при измельчении [1-3].

Большая и быстрая потеря активности высокопрочными и быстротвердеющими цементами в процессе их транспортирования и хранения вызывает снижение эффективности энергозатрат на тонкое измельчение. Таким образом, поиск решений, направленных на повышение эффективности

использования рядовых цементов, является весьма актуальным.

Известно, что домол цемента в водной среде позволяет получать высокую удельную поверхность без снижения производительности мельниц и использовать полученную активность вяжущих без потерь при условии расположения помольных систем непосредственно на заводах ЖБИ или строительных площадках [4, 5]. Однако мокрый домол цемента в традиционных измельчителях не нашел промышленного применения: у шаровых мельниц большая металлоемкость и сложные транспортные коммуникации, требующие больших трудозатрат. Вибромельницы характеризуются малой производительностью и низкой надежностью.

В последнее время для интенсификации процессов в гетерогенных средах стали шире применяться устройства, одновременно обеспечивающие гидродинамические потоки и эффективное измельчающее воздействие на дисперсную среду. К аппаратам такого типа относятся роторно-пульсационные аппараты, сочетающее в себе принципы дисмембраторов, коллоидных мельниц и центробежных насосов (рис. 1) [6-9].

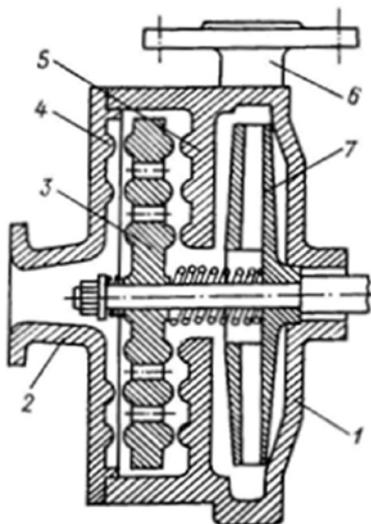


Рисунок 1. Рабочая камера РПА

1 — рабочая камера; 2, 6 — соответственно входной и выходной патрубками; 3 — ротор; 4 — внешний статор; 5 — внутренний статор; 7 — рабочее колесо для удаления смеси

Рабочие элементы РПА представляют собой ротор и статоры с выступами, выполненными в форме полушарий или эллипсов. При вращении ротора со скоростью 3000 об/мин обрабатываемая жидкая среда подвергается интенсивным механическим воздействиям, гидравлическим ударам и кавитации.

Интенсивность обработки, характеризуемая затратами объемной мощности в рабочей камере, составляет 3—5 МВт/м³, что в 2—3 раза выше, чем в емкостных аппаратах с перемешивающими устройствами. Эти факторы в сочетании с влиянием жидкой среды на прочность твердых тел обеспечивают более высокую эффективность РПА при помолу цемента по сравнению с традиционными измельчителями (табл. 1).

Таблица 1. Влияние способа измельчения материалов на удельные энергозатраты

Измельчитель	Домол	В/Ц при мокром домоле	Удельная поверхность цемента*, м ² /кг	Удельные энергозатраты на домол, кВт·ч/т
Шаровая мельница	Сухой	—	400	20,0
			460	44,5
Вибромельница	Сухой	—	460**	28,4
			Мокрый	0,5
УДС	Мокрый	0,5	500	5,5
		0,5	600	14,5

* Удельная поверхность исходного цемента — 300 м²/кг;

** Определение удельной поверхности цемента при мокром домоле проводилось в соответствии с [10].

Высокая эффективность РПА при измельчении цемента позволила, разработать систему, при которой грубый помол осуществляется на цементном заводе, а высокодисперсный — на заводе ЖБИ или строительной площадке.

Для исследования эффективности такой системы были приготовлены цементы с удельной поверхностью 150, 200 и 300 м²/кг путем измельчения клинкера АО «Горнозаводскцемент» в шаровой мельнице. Цементы с удельной поверхностью 150 и 200 м²/кг затем измельчали в

водной среде в РПА до удельной поверхности 300 м²/кг. Сравнение эффективности измельчения цементов различными способами до удельной поверхности $S_{уд.} = 300$ м²/кг показало, что суммарные удельные энергозатраты при измельчении цементов до $S_{уд.} = 150$ и 200 м²/кг в шаровых мельницах с последующим их мокрым, домолом в РПА до $S_{уд.} = 300$ м²/кг снижаются соответственно на 31,2 и 27,6 % по сравнению с измельчением клинкера до этой же тонкости помола в шаровой мельнице (табл. 2).

Таблица 2. Удельные энергозатраты при мокром помолу цемента

Первоначальная удельная поверхность, м ² /кг	Удельные энергозатраты, кВт·ч/т		
	на измельчение клинкера в шаровой мельнице	на мокрый домол цемента в УДС до $S_{уд.} = 300$ м ² /кг	суммарные
300	39,4	—	39,4
200	22,1	6,4	28,5
100	16,8	10,3	27,1

Грубомолотые цементы, в отличие от высокодисперсных, в значительно меньшей степени теряют свою активность при перевозках и хранении, что очень важно для отдаленных районов страны. Кроме того, домол до высокой дисперсности непосредственно на заводе ЖБИ позволяет наиболее

эффективно использовать создающуюся активность цемента и получать цементный камень, отличающийся повышенной прочностью при сжатии и изгибе относительно контрольного цемента с $S_{уд.}=300 \text{ м}^2/\text{кг}$ (табл. 3).

Таблица 3. Прочностные свойства цементов при различном способе измельчения

Удельная поверхность цементов, $\text{м}^2/\text{кг}$		Предел прочности, МПа, в возрасте, сут					
исходного	после мокрого домола в УДС	при изгибе			при сжатии		
		3	7	28	3	7	28
300	—	2,8	4,6	7,0	9,7	16,2	36,7
200	302	3,0	4,9	7,2	12,2	19,8	37,8
	458	4,2	5,7	7,6	17,9	29,1	40,1
150	305	3,2	5,1	7,3	12,8	21,3	38,2
	456	4,4	6,1	7,9	18,6	29,5	41,5

Резкое ускорение твердения цемента, измельченного в УДС, объясняется не только повышением его дисперсности, но и ускорением гидратации клинкерных минералов в условиях механохимической активации. Об этом свидетельствуют и данные, полученные при непрерывной обработке отдельных клинкерных минералов в РПА [11], полная гидратация которых произошла значительно быстрее, чем в других условиях: C_3S — за 4,5 ч; C_4AF — за 15 мин и C_3A — менее чем за 1 мин.

Выводы. Установлено что мокрый помол цемента, обеспечивает снижение энергозатрат. При механоактивации цемента в РПА перешедшие в раствор кристаллогидраты выполняют двойную роль: способствуют появлению на своей поверхности многочисленных центров кристаллизации с образованием закономерных сростков гидросиликатов кальция и являются подложкой для кристаллизации гидратных новообразований, изменяя их структуру в соответствии со структурой самой затравки. Активированные в процессе обработки в РПА кристаллогидраты увеличивают скорость гидратации цемента вследствие выкристаллизовывания продуктов гидратации вне зоны реакции гидратации и уменьшения толщины экранирующей оболочки гидратов на поверхности зерна цемента. Это приводит, в свою очередь, к уменьшению крупных пор и повышению плотности упакова благодаря возникновению большого числа кристаллических сростков, адгезионных контактов, а также просто механических сцеплений в единице объема системы.

Список литературы

1. 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.
2. Ниязбекова Р.К., Шаншарова Л.С., Кривобородов Ю.Р. Исследование свойств

- композиционных материалов на основе цементов, содержащих шламы глинозёмного производства // Техника и технология силикатов. — 2018. — Т. 25, № 1. — С. 26–29.
3. Кузнецова Т.В., Кривобородов Ю.Р. Роль минеральных и химических добавок при производстве цемента и бетона // Бетон и железобетон. Оборудование. Материалы. Технологии. — 2014. — № 1. — С. 60–63.
4. Мокрый помол цемента / Шестоперов С.В., Рояк С.М., Иванов Ф.М. и др. // Тр.НИИцемента. 1952. Вып. 5. С. 3—28.
5. Попов Н.А., Орендлизер Л.П., Дерюгин В.М. Быстротвердеющие легкие бетоны на цементе мокрого помола. М.: Госстройиздат, 1963. 146 с.
6. Гусев Б.В., Ин Иен-лян Самуэл, Кузнецова Т.В. Цементы и бетоны – тенденции развития. – М.: Научный мир. 2012. – 134 с.
7. 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>
8. Кривобородов Ю.Р., Плотников В.В. Эффективность домола цемента в устройстве для диспергирования смесей // Цемент. 1988. № 12. С. 16-17.
9. Кривобородов Ю.Р., Еленова А.А. Применение микродисперсных добавок для ускорения твердения цемента // Строительные материалы. 2016. №9. – С. 65-67
10. Большакова Ю.С., Измайлова Р.А. К методике определения дисперсного состава цемента мокрого помола. В кн.: Материалы конференций и совещаний по гидротехнике. Л.: Энергия, 1978. Вып. 121. С. 129—135.
11. Gusev B.V., In Y.-I.S., Krivoborodov Y. R. Acceleration of slagcement hardening // 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015). — The Chinese Ceramic Society Beijing, China, 2015. — P. 3_9–1–3_9–5.

УДК 622.276.66: 622.245.542

Миклашов Д.Г., Спиридонов Ю.А.

СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ПРОППАНТ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

Миклашов Дмитрий Геннадьевич: студент 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: mdgmono@gmail.com;

Спиридонов Юрий Алексеевич: к.т.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия.

В данной статье описано исследование по получению проппантов из отходов металлургического производства в лабораторных условиях. Были определены такие эксплуатационные характеристики, как насыпная плотность, округлость, сферичность.

Ключевые слова: проппант, расклинивающие агенты, гидравлический разрыв пласта, отходы металлургического производства.

GLASS-CRYSTALLINE PROPPANT BASED ON METALLURGICAL SLAG

Miklashov D.G., Spiridonov Y.A.

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

This article investigates the production of proppants from metallurgical waste in laboratory conditions. Performance characteristics such as bulk density, roundness, sphericity were determined.

Keywords: proppant, propping agents, hydraulic fracture, metallurgical waste.

Введение

Проппант – гранулообразный материал с размерами частиц от 0,5 до 1,2 мм, который используют в нефтедобывающей промышленности для повышения эффективности отдачи скважин путем применения технологии гидравлического разрыва пласта (ГРП) [1]. Она заключается в закачивании жидкости с расклинивающим агентом в скважину, приводящей к возникновению трещин в пласте. В результате проппант попадает в трещины, тем самым предотвращая её смыкание вследствие горного давления. Нефтепродукты, находящиеся в разломе, свободно попадают в скважину, откуда производят их добычу.

В настоящий момент расклинивающими агентами являются: керамический проппант и кварцевый песок. [2]. Керамический проппант изготавливают из синтезированного боксита, каолина, силиката магния. Иногда, для повышения химической стойкости на его гранулы наносят различные полимерные пленки. Кроме того, перспективным направлением производства расклинивающих агентов является получение облегченных проппантов, внутри гранул которых находятся поры. По сравнению с плотноспеченными керамическими образцами они обладают меньшим удельным весом. Это позволяет использовать при закачке проппантов в скважины жидкости малой вязкости, что делает процесс ГРП экономически эффективным.

Для расклинивающих агентов в число важных эксплуатационных характеристик входят насыпная плотность, сферичность, округлость. Данные показатели измеряли в соответствии с ГОСТ Р

51761-2013 «Проппанты алюмосиликатные. Технические условия»

В настоящее время наибольшее распространение получили керамические проппанты. Они хорошо зарекомендовали себя при нефтедобыче. Однако такие проппанты являются достаточно дорогими при производстве, кроме того высокая плотность затрудняет процесс их закачки в скважины. Получение облегченных керамических проппантов является сложным трудоемким процессом, что еще больше удорожает этот материал.

В связи с этим сейчас стоит проблема по получению проппантов из дешевых сырьевых материалов по простой технологии, которая может позволить получение облегченных пористых частиц, что, в свою очередь, даст возможность использовать жидкости гидроразрыва с низкой вязкостью (например, воду).

Учитывая все это, актуальность настоящей работы заключается в использовании металлургических шлаков в качестве сырья для получения проппантов. Одновременно это также позволит частично решить проблему утилизации отходов металлургических производств.

Целью настоящей работы является изучения возможности получения облегченного стеклокристаллического проппанта на основе доменного шлака.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. В работе по получению облегченных проппантов использовали печь фирмы Thermoceramic. На подложку, в виде огнеупорного кирпича наносили слой гипса или глинозема для предотвращения слипания частиц в

процессе термообработки. В исследовании использовали частицы фракции 16/20, для их выделения применяли сита с размерами ячеек 1,180 – 0,850 мм. Для отсева частиц использовали вибратор марки МЛШ 40000012765.

Шлак термообработывали в диапазоне температур от 825 – 1150⁰С. Время выдержки при максимальной температуре составляло 30 минут. После термообработки проппант отсеивали на вибраторе в течение 10 минут.

Определение сферичности и округлости. Сферичность и округлость гранул проппантов определяли визуально сравнением внешнего вида частиц с табличными значениями на диаграмме Крумбьена-Шлосса.

Определение насыпной плотности. Для определения значения насыпной плотности расчет производили по формуле:

$$\rho_{\text{нп}} = (m_{\text{с.п}} - m_{\text{с}}) / V_{\text{п}} \quad (1)$$

где: $m_{\text{с.п}}$ - масса сосуда, заполненного проппантами без встряхивания и трамбования, г;

$m_{\text{с}}$ - масса сосуда, г;

$V_{\text{п}}$ - объем проппантов в сосуде, равный 100 см.

Определение пористости. Для определения открытой пористости использовали метод водопоглощения [3]. Он подразумевает насыщение пористого тела жидкостью в процессе кипячения и определения увеличения массы тела вследствие этого.

Общую пористость рассчитывали как отношение разницы в объемах пористого (прошедшего термообработку) и плотного (нетермообработанного) образца к объему пористого.

Закрытую пористость рассчитывали как разность между общей и открытой пористостью.

Плотность материала определяли на исходных (непористых) образцах шлака методом гидростатического взвешивания.

Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ показал, что при термообработке в исследованном интервале температур в частицах шлака выделяются две кристаллические фазы мелилит ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) и псевдоволластонит ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Максимальные значения пиков обеих фаз достигают при температурах 1050-1100⁰С. На рисунке 1 изображена зависимость интенсивности пиков фаз от режима термообработки шлака.

Помимо частичной кристаллизации в результате термообработки происходит округление и сфероидизации частиц шлака, изображенного на рисунке 2.

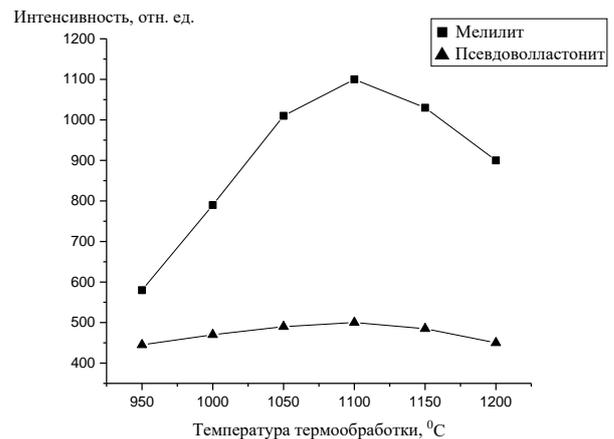


Рис.1. Интенсивность пиков РФА термообработанного шлака

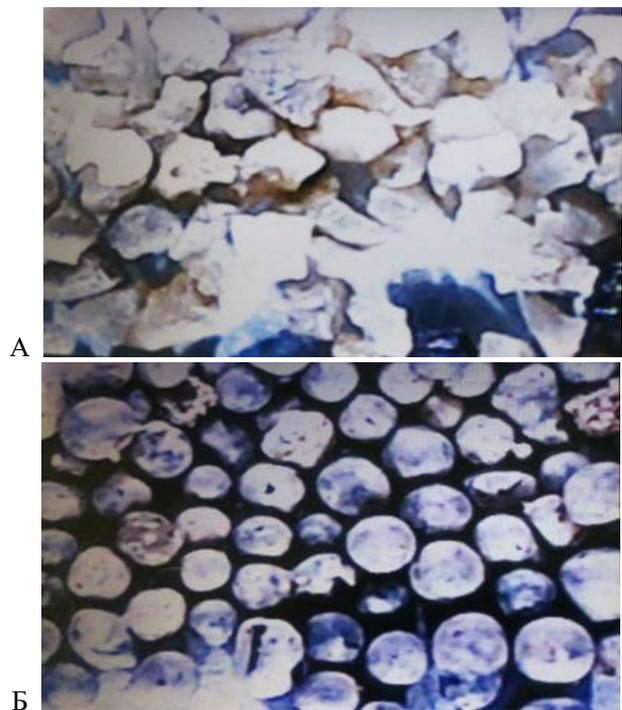


Рис.2. Фотография частиц исходного шлака (А) и термообработанного при температуре 1050⁰С (Б).

Еще одним следствием термообработки является возникновение пористой структуры у частиц шлака. Пористость материала образуется за счет газов, растворенных в шлаке, которые в процессе нагревания выделяются в виде пор. При использовании в качестве подложки гипса общая и открытая пористость выше, чем при использовании глинозема. Это вызвано, по-видимому, тем, что частицы гипса могут впаиваться в поверхностные слои шлаковых зерен, а при дальнейшем нагревании разлагаться с выделением паров воды.

В таблице 1 представлены результаты по измерению насыпной плотности, сферичности, округлости и пористости полученных образцов.

Таблица 1. Свойства полученных пропантов на основе доменного шлака.

Материал подложки	Температура термообработки, °С	Насыпная плотность, г/см ³	Пористость (открытая), %	Сферичность, доля	Округлость, доля
Гипс	850	1,19	0,2	0,5	0,5
	900	0,91	12	0,7	0,7
	950	1,09	27	0,9	0,7
	1050	1,01	24	0,9	0,9
Глинозем	850	1,06	0,9	0,5	0,5
	900	0,82	7	0,7	0,7
	950	0,83	17	0,9	0,7
	1050	0,84	20	0,9	0,9

Выводы

Доменные металлургические шлаки могут выступать в качестве недорогого и недефицитного сырья для получения облегченных стеклокристаллических пропантов.

Термообработка мелких гранул доменного шлака в интервале температур от 850 до 1200⁰С приводит к постепенному округлению и сфероидизации гранул до значений 0,9 и 0,9 соответственно, а также частичной кристаллизации материала. Основными кристаллическими фазами, выделяющимися при термообработке, являются мелилит и псевдоволластонит.

В процессе термообработки параллельно с округлением и кристаллизацией гранул в них происходит образование пузырей. Пористость материала достигает 20%, это позволяет снизить насыпную плотность материала до значений 1,085 г/см³, что сопоставимо со стандартными показателями этого свойства у образцов облегченного пропанта в настоящее время.

Оптимальной температурой термообработки, обеспечивающей образование сферичных округлых пористых стеклокристаллических частиц является 1050⁰С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (грант FSSM-2020-0003).

Список литературы

1. Арбузов В. Н. Эксплуатация нефтяных и газовых скважин. — Томский политехнический университет., 2011. – 271 с.
2. Feng, L. Sayed, M. et al. A comprehensive review on proppant technologies / L. Feng, M. Sayed, G. A. Al-Muntasheri, F.F.Chang // Petroleum – 2015 – №11 – P. 1-14
3. Практикум по технологии керамики [Текст] : учеб. пособие для вузов / Н. Т. Андрианов [и др.] ; ред. И. Я. Гузман. - М. : ООО РИФ Стройматериалы, 2005. - 334 с. - Б. ц.

УДК 666.94:541.18.053

Мин Тхуэйн У, Кривобородов Ю.Р.

СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННОГО ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Мин Тхуэйн У, студент 2 курса магистратуры факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: sunrainyking57@gmail.com;
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 строительной области важнейшей задачей является снижение материалоемкости возводимых объектов, сокращение затрат топливно-энергетических ресурсов. Одним из перспективных направлений, решающих данные задачи является применение многокомпонентных цементов, а именно шлакопортландцемента. Для повышения технических свойств шлакопортландцемента предлагается повысить дисперсность шлаковой составляющей. Для снижения расхода электроэнергии на измельчение шлакопортландцемента предлагается активировать его в водной среде гидродинамическим воздействием. Установлено, что активированный в процессе обработки в роторно-пульсационном аппарате цемент обеспечивает резкое ускорение набора прочности камня в ранние сроки твердения.

Ключевые слова: шлакопортландцемент, гидродинамическая активация, кристаллогидраты, прочностные свойства.

PROPERTIES OF ACTIVATED SLAG PORTLAND CEMENT

Min Thuane U, Krivoborodov Yu.R.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In the construction field, the most important task is to reduce the material consumption of the facilities being built, and reduce the cost of fuel and energy resources. One of the promising areas that solve these problems is the use of multicomponent cements, namely Slag Portland cement. To improve the technical properties of slag Portland cement, it is proposed to increase the dispersion of the slag component. To reduce the energy consumption for grinding Slag Portland cement, it is proposed to activate it in the aquatic environment by hydrodynamic effects. It is established that cement activated during processing in a rotary pulsation apparatus provides a sharp acceleration of the stone's strength gain in the early stages of hardening..

Keywords: Slag Portland cement, hydrodynamic activation, crystalline hydrates, strength properties

В настоящее время основными направлениями развития науки и технологии цемента и бетона являются: уменьшение выбросов CO_2 при производстве клинкера, выпуск малоклинкерных цементов, снижение расхода цемента при производстве бетона [1]. В этом плане шлакопортландцемент является именно той разновидностью вяжущих материалов, при производстве которого затрачивается почти в два раза меньше топлива. Согласно действующего в России стандарта на цемент (ГОСТ 10178-85), максимальное количество шлака при производстве шлакопортландцемента может составлять 80% от массы цемента, то есть расход клинкера на производство тонны шлакопортландцемента более чем в 3 раза меньше, чем его расход на производство портландцемента с минеральными добавками. При производстве шлакопортландцемента марки «400» расход топлива в среднем на 38% ниже, чем при производстве портландцемента той же марки. При использовании цемента с добавками топливо экономиться и при изготовлении бетонных изделий, т.е. полная топливоемкость готовых железобетонных изделий на основе цементов с добавками ниже, чем таких же изделий на основе бездобавочных клинкерных цементов.

Л.А.Малининой [2] была очень четко показана энергоёмкость производства бетона на основе

портландцемента и шлакопортландцемента (табл. 1). Преимущества шлакопортландцемента совершенно очевидны, так как при производстве этого вяжущего экономятся клинкер и энергия, а также используются побочные продукты металлургического производства – доменные шлаки, что улучшает экологические условия окружающей среды.

Использование в производстве цемента доменного гранулированного шлака не только обеспечивает экономию клинкера и увеличение объема производства, но и существенно улучшает основные строительные-технические свойства цемента, повышая долговечность сооружений. При гидратации и твердении цемента образуется гидроксид кальция – наиболее растворимый и уязвимый компонент цементного камня, поэтому весьма важным является связывание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в труднорастворимые соединения, что достигается за счет введения в цемент шлака. В результате взаимодействия гидроксида кальция со шлаком увеличивается количество гидросиликатов кальция. Благодаря этому процессу цемент, содержащий клинкер, гипс и шлак, в поздние сроки твердения не только выравнивается по прочности с бездобавочным портландцементом, но и обгоняет его [3, 4].

Таблица 1 Топливоемкость бетона на основе ПЦ и ШПЦ [2]

Марка бетона	Вид цемента	Марка цемента	Содержание добавки, %	Уд. расход цемента, кг/м ³	Топливоемкость, %
200	ПЦ	400	-	300	87
	ПЦ с добавками	400	18	305	72
	ШПЦ	300	60	340	47
300	ПЦ	500	-	330	97
	ПЦ с добавками	400	18	390	92
	ШПЦ	400	50	395	64

Однако предприятия строительной индустрии не всегда охотно используют шлакопортландцемент и при возможности выбора, зачастую, отдают предпочтение портландцементам с минеральными добавками той же марки. Причин этому несколько, но основной из них является более медленный темп твердения шлакопортландцемента в начальный период гидратации. Исследования по повышению активности шлакопортланд-цемента проводились в течение многих лет. Их обобщение позволяет отметить следующие направления по ускорению гидратации шлакопортландцемента и увеличению прочности цементного камня в ранние периоды твердения:

– разработка рационального минералогического состава клинкера и выбор основности шлаков [5],

Таблица 2. Химический состав используемых материалов

Материал	Содержание оксидов, масс. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O
Портландцементный клинкер	19,63	5,58	4,54	65,50	3,48	0,20	0,80
Природный гипс	4,17	0,62	-	40,89	3,03	50,69	0,41
Шлак	33,6	13,0	2,36	41,60	8,8	0,10	0,26

Минералогический состав клинкера характеризовался следующим содержанием минералов (%): алит – 58; белит – 17; трехкальциевый алюминат – 7; четырехкальциевый алюмоферрит – 15. Доменный гранулированный шлак характеризовался модулем основности $M_0 = 1,08$ и модулем активности $M_a = 0,38$.

Поскольку исследуемый шлакопортландцемент состоит из трех различных по физическим свойствам компонентов на первом этапе изучали размалываемость каждого из них. Для оценки размалываемости использовали методику [7], согласно которой размалываемость материала характеризуется функциональной зависимостью тонкости измельчения от величины удельного расхода энергии, затрачиваемой на процесс помола. Степень измельчения оценивается либо процентным содержанием остатка на сите №008, либо величиной удельной поверхности. Измельчение производили в лабораторной мельнице, загруженной мелющими телами общей массой 55 кг. Количество загружаемого материала составляло 10 кг. После определённого времени помола отбирали пробу, определяли остаток на сите №008 и величину удельной поверхности.

– ускорение твердения за счет ввода кристаллизационных материалов (кренгов), сульфоломинатного клинкера (САК), сульфферритного клинкера (СФК), известняка (доломита), микрокремнезема [6],

– оптимизация тонкости помола с привлечением различных типов мельниц и способов измельчения.

В данной статье приводятся результаты исследований влияния дисперсности шлакопортландцемента и его механоактивации с применением роторно-пульсационного аппарата (РПА) на прочность цементного камня.

Для исследования были взяты портландцементный клинкер, доменный гранулированный шлак и природный гипс, химический состав которых представлен в табл. 2.

Размалываемость компонентов и шлакопортландцемента на их основе приведена в табл. 3. Исследования показали, что наиболее энергоёмким является процесс измельчения шлака. Для получения цемента с удельной поверхностью 3500 см²/г требуется расход электроэнергии в количестве 56 квт.ч/т, в то время как для клинкера эта величина равна 46 квт.ч/т.

Помол гипса вначале характеризуется резким снижением остатков на ситах, но затем он повышается в связи с процессами агломерации материала. Частицы его слипаются и остаток на ситах увеличивается. При этом его удельная поверхность остается выше, чем у других исследуемых материалов. Шлак, обладая высокой твердостью, способствует размалываемости клинкера. При достижении $S_{уд} = 3500$ см²/г удельный расход электроэнергии близок к величине, достигаемой при помоле портландцемента без добавки шлака. Анализ экспериментальных данных показывает, что шлак является наиболее трудно размалываемым компонентом шлакопортландцемента, предопределяющим удельную производительность мельницы и затраты электроэнергии на помол цемента.

Таблица 3. Размалываемость исходных компонентов и шлакопортландцемента

Наименование материала	Время помола, мин	Остаток на сите, %		$S_{уд}$, см ² /г	$\mathcal{E}_{уд}$, квт.ч/г
		R ₀₂	R ₀₈		
Щ-клинкер	10	59	73,2	-	4,7
	30	7,5	44,6	1390	9,3
	60	3,6	5,2	2500	26,0
	90	0,0	4,5	2900	37,3
	100	0,0	3,5	3500	46,6
Шлак	10	67,5	82,3	-	5,0
	30	23,0	54,5	1000	14,0
	60	5,6	20,0	1500	32,7
	90	1,5	6,0	2500	46,6
	120	0,5	3,6	3500	56,0
Гипс	10	33,0	58	1700	4,7
	30	21,8	54	1000	11,7
	60	9,0	47	980	21
	80	14,5	56	820	35
Шлакопортландцемент	10	60	75	1000	4,7
	30	6,7	36,7	1800	11,7
	60	0,5	8,8	2600	23,5
	90	0,5	7,0	3100	28,0
	120	0,4	6,0	3500	45,0

В последнее время была предложена активация путем гидропульсационного диспергирования [8, 9]. Сущность этого способа механо-химической активации цемента заключается в предварительной его обработке в водной среде в роторно-пульсационном аппарате (РПА).

Высокая эффективность РПА при измельчении позволила разработать систему, при которой обычный помол осуществляется на цементном заводе, а высокодисперсный – на заводе железобетонных изделий или строительной площадке. Домол цемента приводит к увеличению прочности цементного камня (табл. 4).

Таблица 4 Результаты испытаний при домале ШЩ

Цемент	Обработка	Расплав конуса, мм	Прочность, МПа, через сут			
			при изгибе		при сжатии	
			3	28	3	28
ШЩ 400	-	109	4,6	5,9	18	41
То же	РПА – 3 мин	112	5,5	6,8	30	55

Выводы

Тонкое измельчение и активация шлакопортландцемента обеспечивает увеличивает прочность цементного камня и бетона. Его использование в строительной индустрии сопровождается меньшими затратами топлива в производстве цемента и бетона.

Список литературы

1. XIII International Congress on Chemistry of Cement/ Abstracts and Proceedings. – Madrid, 2011.- 538 p.
2. Малинина Л.А. Проблемы использования в бетонах цементов с активными добавками / Цемент, 1986, № 5, С.10-14.
3. Бугт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов / учебник. – М.: Высшая школа, 1980.–472 с.
4. Тихомирова И.Н., Шибаква В.С. Цемент на основе активированных доменных гранулированных шлаков // Техника и технология силикатов.–2011.–№1. –С.19- 22.
5. Гусев Б.В., Самуил Иень-лянь, Кузнецова Т.В. Цемент и бетон. Перспективы развития. – М.:
6. Антонов Г.Л., Островский О.Л., Кривобородов Ю.Р. Безусадочный шлакопортландцемент // Стендовые доклады II Международного совещания по химии и технологии цемента. Том III. – СПб, 2000.– с.242-244.
7. Крыхтин Г.С., Кузнецов Л.Н. Интенсификация работы мельницы. – Новосибирск: ВО «Наука», 1993. – 240 с.
8. Кривобородов Ю.Р., Плотников В.В. Эффективность домолы цемента в устройстве для диспергирования смесей // Цемент. 1988. № 12. С. 16-17.
9. Gusev B.V., In Y.-I.S., Krivoborodov Y. R. Acceleration of slag cement hardening // 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015). — The Chinese Ceramic Society Beijing, China, 2015. — P. 3_9–1–3_9–5.

УДК 339.138:628.477.6

Михайлов А.А., Шахгильдян Г.Ю., Пиянзина К.И., Михайлов Ю.В., Черевута О.С., Сигаев В.Н.

ХИМИЧЕСКАЯ ПОСТОБРАБОТКА НАНОПОРИСТОГО СТЕКЛА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ОСТАТОЧНОГО СОДЕРЖАНИЯ БОРА

Михайлов Антон Александрович, аспирант 1 курса кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
Шахгильдян Георгий Юрьевич, к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
e-mail: georgiy.shahgildyan@gmail.com

Пиянзина Ксения Ивановна, аспирант 3 курса кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
Михайлов Юрий Владимирович, студент 4 курса кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
Черевута Ольга Сергеевна, студент 4 курса кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
Сигаев Владимир Николаевич, д.х.н., заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов.

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

Исследовано влияние химической постобработки (промывки) нанопористого стекла, получаемого из ликвидированного стекла в системе $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$, на содержание бора. Методом лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии показано, что применение раствора соляной кислоты для промывки стекла позволяет существенно снизить содержание бора.

Ключевые слова: нанопористое стекло, пористое стекло, ЛИЭС.

CHEMICAL POST-TREATMENT OF NANOPOROUS GLASS FOR REDUCING OF RESIDUAL BORON CONTENT

Mikhaylov Anton Aleksandovich, Shakhgildyan Georgiy Yurievich, Piyanzina Ksenia Ivanovna, Mikhaylov Yuriy Vladimirovich, Cherevuta Olga Sergeevna, Sigaev Vladimir Nikolaevich

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

We present results of the study on the chemical post-treatment (washing) of nanoporous glass for controlled boron content. With the laser-induced breakdown spectroscopy we showed that washing glass in the hydrochloric acid solution allows reducing the boron content to the values corresponding to industrial samples of nanoporous glass.

Keywords: nanoporous glass, porous glass, LIBS.

Нанопористые стекла (НПС) – это продукты химической обработки фазово-разделенных щелочборосиликатных стекол: под действием неорганических кислот происходит селективное вытравливание химически нестойкой натриево-боратной фазы, что приводит к формированию сквозных наноканалов, заполненных глобулами вторичного кремнезема. Диаметр таких каналов может достигать 7-10 нм, а при дальнейшей обработке щелочными растворами увеличиваться до 100-400 нм. Важной особенностью НПС является возможность получения пор с узким распределением по размерам [1]. Благодаря наличию сквозной открытой пористости и возможности тонкой настройки размеров пор НПС представляют большой интерес для применений в области биотехнологических исследований, хроматографии, катализе, при создании сенсорных устройств и биоматериалов [2, 3].

Необходимость создания новых люминесцентных и лазерных сред, а также сред для лазерной записи, создает новый запрос на НПС. Импрегнация НПС растворами, содержащими редкоземельные или переходные металлы, позволяет создавать нанокompозиты, содержащие заданную концентрацию ионов металлов. Последующая консолидация этих композитов при температуре схлопывания пор НПС (более 1000°C) приводит к получению прозрачного монолитного стекла,

содержащего необходимое количество ионов-активаторов, однородного распределенных в объеме материала [4]. Лазерное формирование двулучепреломляющих микрообъектов в НПС позволяет значительно повысить скорость записи данных, открывая пути для создания новых носителей информации [5, 6].

Однако в случае, если процесс химического травления прошел не полностью, то в сформированных наноканалах остаются соединения бора и натрия в заметном количестве. Для большинства классических применений НПС наличие этих компонентов не играют заметной роли, но при консолидации монолитных пластин НПС, а также при лазерном облучении, примеси бора и натрия, подвергнутые воздействию высокой температуры, препятствуют равномерному схлопыванию пор, формированию микрообъектов и приводят к деформации материала.

Как было отмечено выше, данная проблема важна для монолитных прозрачных пластин НПС с небольшим размером пор (в диапазоне 5-10 нм), в то время как промышленное производство НПС в настоящее время ведется только для порошковых материалов. Производство монолитных изделий из прозрачного НПС до последнего времени велось компаний Corning (США), изделия выпускались под маркой «Vусог 7930», однако их производство остановлено. Согласно данным компании Corning, в

состав пористого стекла входило до 3 мол.% B_2O_3 и до 0,4 мол.% Na_2O [7]. Таким образом, нарастающая потребность в монолитных изделиях из НПС с минимальным содержанием примесных соединений бора и натрия, ставит материаловедческую задачу оптимизации режимов их получения.

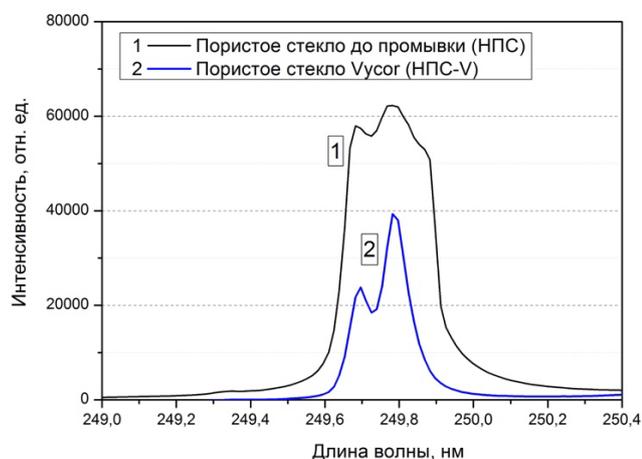


Рис. 1. Атомно-эмиссионные спектры образцов НПС 1) до пост-обработки, 2) Vycor 7930 (образец сравнения)

Данная работа посвящена установлению возможности снижения содержания соединений бора в монолитных пластинах НПС в сравнении с НПС марки «Vycor 7930». Образцы НПС в виде пластин

были получены по стандартной методике из стекла состава мол.% $4Na_2O$; $27B_2O_3$; $69SiO_2$ путем фазового разделения при температуре $530^\circ C$ в течение 24 ч и последующего химического травления в растворе H_2SO_4 в течение 12 ч при постоянном давлении и температуре. В качестве подходов к снижению остаточного содержания соединений бора в НПС применялась химическая постобработка (промывка) образцов в различных растворах в течение 4 ч. В данной работе для промывки были использованы: дистиллированная вода, 1М раствор HNO_3 , царская водка (водный раствор HNO_3+HCl), 1М раствор HCl .

Контроль элементного содержания бора в данной работе осуществлялся методом лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии с использованием лазерного анализатора элементного состава LEA-S500 (SOL Instruments). Спектры возбуждались при помощи излучения Nd:YAG лазера, сфокусированного на поверхность образца, и регистрировались спектрографом с встроенной цифровой камерой в спектральном диапазоне 230-260 нм. Для каждого образца записывалось десять спектров, после чего полученные результаты усреднялись. Анализ содержания бора в исследуемых образцах осуществлялся путем сравнения среднего значения интенсивностей атомных линий В-249,68 и В-249,77.

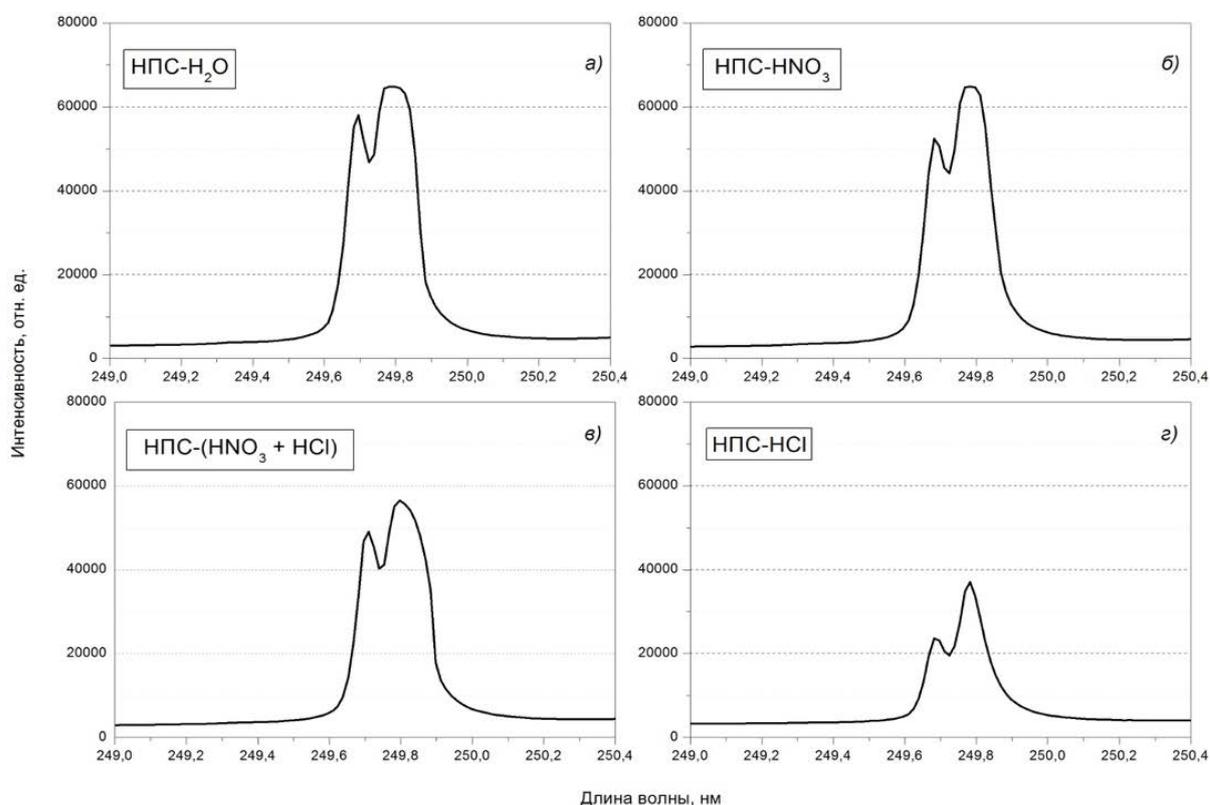


Рис. 2. Атомно-эмиссионные спектры образцов НПС при пост-обработке с использованием а) H_2O , б) HNO_3 , в) смеси (HNO_3+HCl), г) HCl

На рис. 1 приведены атомно-эмиссионные спектры образца НПС марки «Vycor 7930», обозначенного в дальнейшем как НПС-V, и синтезированного образца НПС без дополнительной химической обработки. Средняя интенсивность линий бора для образца НПС более чем в 2 раза превышает интенсивность линий образца НПС-V. Этот факт говорит о том, что без дополнительной промывки в образцах НПС может содержаться более 6 мол.% B_2O_3 .

В то же время, пост-обработка образцов в различных средах приводит к изменению интенсивностей линий бора и, как следствие, содержанию соединений бора в стекле. На рис. 2 приведены атомно-эмиссионные спектры образцов НПС после промывки в воде и растворах кислот. На спектрах видно, что в ряду «вода – азотная кислота – царская водка – соляная кислота» изменяется форма спектра и интенсивность аналитических линий. При промывке в воде и HNO_3 линии В-249,68 и В-249,77 становятся более разрешенными, однако их средняя интенсивность снижается незначительно. Промывка образца НПС в царской водке ведет к снижению средней интенсивности линий на 15%, а промывка в растворе HCl приводит к снижению интенсивности линий до значений, соответствующих образцу НПС-V. Спектральные кривые этих образцов также становятся схожими.

Количественное сравнение значений средней интенсивности атомных линий бора для исследуемых образцов НПС приведено на рис. 3. Видно, что при промывке образца НПС в растворе HCl средние значения интенсивностей несколько ниже значений для образца НПС-V. Это говорит о том, что пост-обработка в растворе HCl позволяет снизить содержание B_2O_3 в НПС до значений менее 3 мол.%. Большая эффективность HCl для удаления соединений бора в сравнении с HNO_3 , по всей видимости, связана с меньшим значением константы кислотности HCl , что характеризует ее как более сильную кислоту.

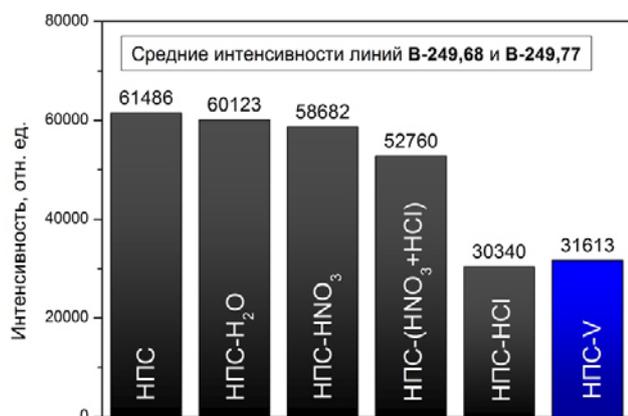


Рис. 3. Средние значения интенсивностей атомных линий бора для различных образцов НПС

Таким образом, в работе показано, что использование 1М раствора HCl в течение 4 ч для химической постобработки образцов НПС позволяет снизить содержание остаточных соединений бора до уровня, соответствующего промышленным образцам НПС. Дальнейшая работа в этой области будет посвящена оптимизации химической постобработки НПС как с целью полного удаления соединений бора, так и максимального снижения содержания соединений натрия из НПС.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ для молодых ученых кандидатов наук №МК-1194.2020.3

Список литературы

1. Levitz P. Et al. Porous Vycor glass: The microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfer, small-angle scattering, and molecular adsorption //The Journal of chemical physics. – 1991. – Т. 95. – №. 8. – С. 6151-6161.
2. Mazilu C. Et al. Nanoporous glass in $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ oxidic system, for potential biomedical applications //Journal of optoelectronics and advanced materials. – 2007. – Т. 9. – №. 7. – С. 2036-2040.
3. Shakhgil'dyan G. Y. Et al. Nanoporous glass with controlled pore size for high-efficiency synthesis of oligonucleotides //Glass and Ceramics. – 2019. – Т. 75. – №. 9-10. – С. 377-382.
4. Xia J. et al. Rare-earth doped silica microchip laser fabricated by sintering nanoporous glass //Optics letters. – 2005. – Т. 30. – №. 1. – С. 47-49.
5. Fedotov S. S. Et al. 3-bit writing of information in nanoporous glass by a single sub-micro second burst of femtosecond pulses //Optics letters. – 2018. – Т. 43. – №. 4. – С. 851-854.
6. 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.
7. Wakeling P. R. What is Vycor glass? //Appl. Opt. – 1979. – Т. 18. – С. 3208-3210.

УДК 666.266.6:66.047.72:620.22

Наумов А.С., Липатьев А.С., Лотарев С.В., Липатьева Т.О., Сигаев В.Н.

ЛАЗЕРНАЯ ЗАПИСЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДОВ β -BaB₂O₄ В ОКСИДНОМ СТЕКЛЕ

Наумов Андрей Сергеевич – аспирант 1 года обучения кафедры химической технологии стекла и ситаллов; 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;

Липатьева Татьяна Олеговна - к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

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

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

Продемонстрирована возможность применения импульсного лазерного излучения для записи кристаллических волноводов β -BaB₂O₄ в стекле состава 47,5BaO-5Al₂O₃-47,5B₂O₃ (здесь и далее мол.%), актуальность которых определяется свойствами кристаллов β -бората бария, характеризующихся значительной оптической нелинейностью второго порядка и высокой оптической прозрачностью в видимом и ближнем ИК диапазонах. Проведена оценка волноводных свойств протяженных кристаллических треков β -BaB₂O₄. По сравнению с лантаноборогерманатным стеклом запись кристаллических волноводов в бариевоалюмооборатном стекле реализуется при значительно меньшей энергии лазерных импульсов и более высокой скорости перемещения лазерного пучка.

Ключевые слова: бариевоалюмооборатное стекло, лазерная кристаллизация, β -BaB₂O₄, ФС лазер.

LASER WRITING OF β -BaB₂O₄ CRYSTAL WAVEGUIDES IN OXIDE GLASS

Naumov A.S., Lipatiev A.S., Lotarev S.V., Lipatieva T.O., Sigaev V.N.

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

In this work we demonstrate the use of pulsed laser radiation for direct writing of β -BaB₂O₄ crystal waveguides in 47,5BaO-5Al₂O₃-47,5B₂O₃ glass (hereafter mol.%). β -BaB₂O₄ crystals have significant second-order optical nonlinearity and have excellent optical transparency in the visible and near-IR ranges. The waveguiding properties of extended crystal tracks of β -BaB₂O₄ were evaluated. In comparison with lanthanum borogermanate (LBG) glass, the writing of crystal waveguides in barium aluminoborate (BAB) glass can be performed at significantly lower pulse energy and higher scanning speed of the laser beam.

Keywords: barium aluminoborate glass, laser crystallization, β -BaB₂O₄, fs-laser.

Тенденция к миниатюризации в приборостроении оказала большое влияние на развитие оптоэлектроники и интегральной оптики. Дополнительным стимулом их развития стали колоссальные энергетические затраты, которые сейчас требуются для передачи и обработки цифровой информации, объем которой увеличивается в геометрической прогрессии. Исследования в области лазерного микромашииннга уже сегодня позволяют разрабатывать миниатюрные оптоэлектронные приборы с пониженным энергопотреблением для решения задач по обработке световых потоков. В частности, изучение процессов, возникающих при воздействии лазером на стекло, перспективны для применения в таких областях как оптическая память, трехмерные голографические дисплеи, интегральная оптика.

Для передачи оптического сигнала требуются волоконнооптические системы передач, состоящие из волноводов. Благодаря лазерному модифицированию стекол в их объеме и на поверхности могут быть получены активные и пассивные, планарные и каналные волноводы [1]. Прямая лазерная запись происходит при фокусировке фемтосекундных (ФС) лазерных

импульсов в объем стекла, при этом в диэлектриках, имеющих высокую светопрозрачность на длине волны лазерного излучения, взаимодействие с ФС импульсами и модифицирование структуры происходит в области перетяжки лазерного пучка за счет нелинейных процессов многофотонного поглощения излучения, что позволяет модифицировать материал с высоким пространственным разрешением, в некоторых случаях даже преодолевая дифракционный предел [2]. Хотя лазерно-индуцированная кристаллизация была продемонстрирована для многих стекол с различной кристаллизационной способностью [1-3], запись кристаллических волноводов в стекле лазерным пучком изучалась в меньшей степени. Формирование в стекле каналных кристаллических волноводов происходит за счет локального нагрева ФС лазерным пучком с частотой следования импульсов более 100 кГц, обеспечивающей эффект аккумуляирования тепла. Ранее в лантаноборогерманатном стекле был продемонстрирован волноводный эффект в записанных ФС лазером кристаллических треках [4]. Оценочный уровень оптических потерь в таких кристаллических волноводах, равный ~3,1 дБ/см, требует повышения качества их структуры и

разработки новых подходов к прямой лазерной записи таких волноводных структур.

Эффективность прямой лазерной записи кристаллических треков в объеме стекла подтверждена на примере треков, сформированных фазами LaBGeO_5 и $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ в стеклах составов $25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}45\text{GeO}_2$ [4] и $40\text{BaO}\text{-}20\text{TiO}_2\text{-}40\text{SiO}_2$ [5] соответственно. В настоящей работе подход к лазерной записи кристаллических канальных волноводов в оксидных стеклах развивается на примере стекла, для которого найден режим лазерной обработки, позволяющий сформировать в его объеме кристаллические волноводы на основе сегнетоэлектрической фазы $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ (ВВО).

В рамках исследований синтезировано бариевоалюмообратное (ВAB) стекло состава $47,5\text{BaO}\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}47,5\text{B}_2\text{O}_3$, в котором оксиды BaO и V_2O_5 находятся в эквимольном соотношении, соответствующем составу кристалла ВВО. Синтез стекла производился из реактивов BaO , Al_2O_3 и H_3BO_3 марки «ОСЧ» в платиновом тигле емкостью 50 мл. Расплав выдерживали в течение 1 ч при максимальной температуре 1250°C . Стекло получали закалкой расплава между стальными плитами с последующим отжигом при 500°C в течение 6 ч. Из отожженного стекла изготавливались полированные плоскопараллельные пластины площадью $\sim 2\text{ см}^2$ и толщиной $\sim 1,5\text{ мм}$.

В экспериментах по лазерному модифицированию стекла использовался ФС лазер Pharos SP в режиме генерации импульсов длительностью 180 фс с частотой следования 200 кГц. Лазерный пучок диаметром около 4,5 мм

фокусировали в объем образца стекла на глубину 100 мкм с помощью объектива Olympus 20X с числовой апертурой 0,45. Влияние характеристик лазерного пучка (энергии импульса, скорости сканирования) на морфологию сформированных кристаллических треков было изучено при помощи поляризационного оптического микроскопа Olympus BX61. Анализ состава сформированных кристаллических треков проводился методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), с использованием конфокального КРС-микроспектрометра «ИНТЕГРА Спектра».

На начальном этапе записи кристаллических треков в ВAB стекле подбирались оптимальное сочетания энергии лазерных импульсов и скорости сканирования лазерным пучком (рис.1). Энергия импульса считалась оптимальной, если при модифицировании стекла получался однородный по двулучепреломлению кристаллический трек. В ходе всего эксперимента энергия импульса (E) изменялась в интервале 150-300 нДж (с шагом в 50 нДж), с постоянной скоростью записи 50 мкм/с. Микрофотографии, полученные на оптическом микроскопе Olympus BX 51 в режиме скрещенных поляризаторов, показывают, что при энергии импульсов равной 150 нДж структура трека получается наиболее однородной (рис.1,а). При этом нужно отметить, что, увеличивая энергию импульсов, можно в больших пределах изменять ширину получаемого кристаллического трека. В исследуемых режимах ширина треков изменялась в диапазоне от ~ 2 до $\sim 12\text{ мкм}$.

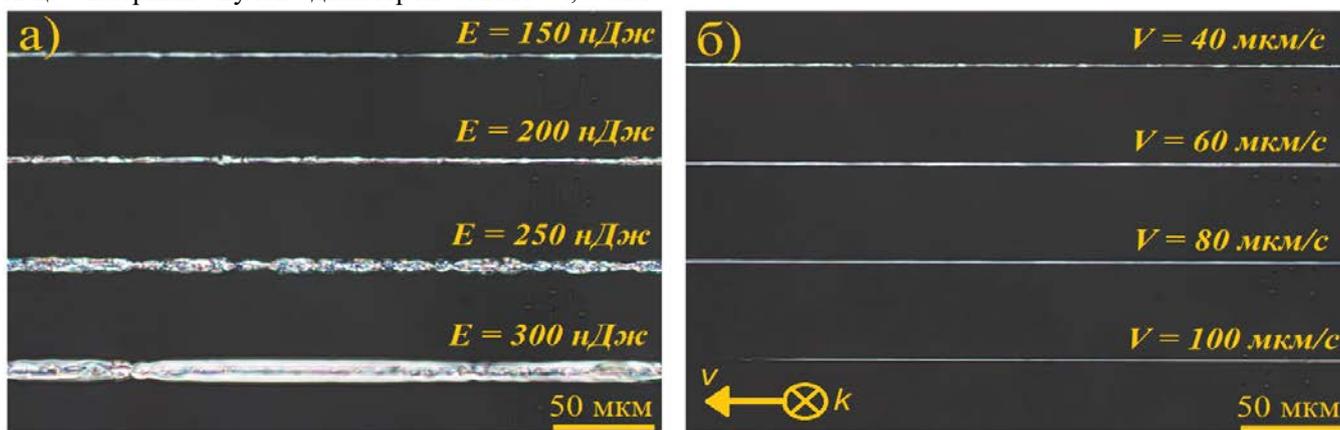


Рис.1. Оптические микрофотографии в скрещенных поляризаторах кристаллических треков, сформированных при варьировании: а) энергии импульса; б) скорости записи.

При энергии импульсов 150 нДж была подобрана скорость сканирования стекла лазерным пучком, при которой удалось реализовать запись однородных кристаллических треков. Скорости записи (V) варьировали от 40 до 100 мкм/с с шагом в 20 мкм/с. Визуальная оценка обработанных областей образца стекла на микрофотографиях в скрещенных поляризаторах показывает, что при скорости 80 мкм/с кристаллический трек записывался непрерывно (рис.1(б)) и имел наиболее гладкие края. При увеличении скорости сканирования наблюдался обрыв фронта кристаллизации. Стоит отметить, что

изменение скорости сканирования не оказывает существенного влияния на ширину кристаллического трека, которая оставалась практически неизменной – около 1,5 мкм.

Таким образом, найден оптимальный режим записи кристаллических треков в объеме ВAB стекла (энергия импульса 150 нДж, скорость сканирования 80 мкм/с, пучок сформирован модой TEM_{00}), обладающих волноводными свойствами (рис.2). Пики на спектре КРС этого трека хорошо совпадают с данными для кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ [6], что подтверждает выпадение этой кристаллической фазы

(рис.3). Для оценки волноводного эффекта кристаллических треков использовалась ФС лазерная система ТЕТА-100 (длина волны 1030 нм) при частоте следования импульсов 100 кГц и длительности импульса 300 фс. Образец стекла с записанными кристаллическими структурами полировался таким образом, что исследуемый каналный волновод выходил обоими концами на

полированные поверхности торцов образца (рис.2,б). Лазерный пучок заводился в волновод путем фокусировки объективом с числовой апертурой 0,45. Для регистрации профиля распределения мод волновода, выходящее из волновода излучение собирали с помощью объектива с числовой апертурой 0,3 и направляли на анализатор профиля пучка Spiricon SP620U.

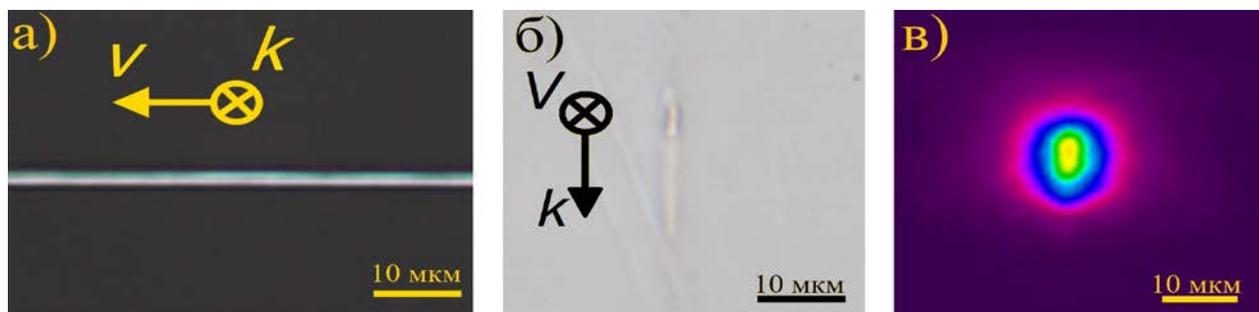


Рис.2. а) Оптический снимок в скрещенных поляризаторах продольного вида кристаллического трека, записанного при $E = 150$ нДж, $V = 80$ мкм/с; б) оптический снимок с торца кристаллического трека β - BaV_2O_4 ; в) профиль распределения интенсивности излучения на выходном конце кристаллического волновода β - BaV_2O_4 . Стрелками указаны направления: распространения лазерного луча k и сканирования лазерным пучком v .

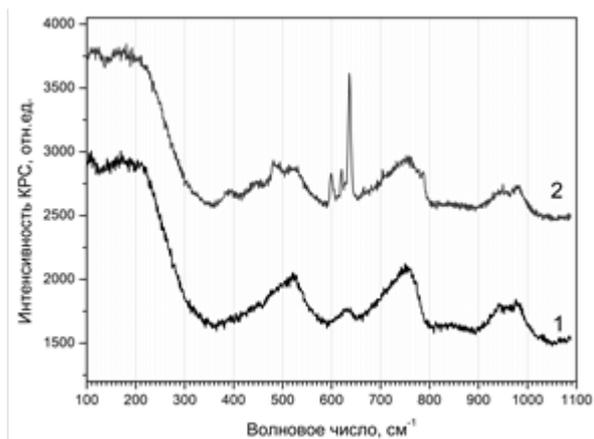


Рис.3. Поляризованные спектры КРС исходного стекла (1) и кристаллического трека β - BaV_2O_4 (2)

Таким образом, в формировании однородных кристаллических каналных волнопроводов β - BaV_2O_4 в объеме ВАВ стекла состава $47,5\text{BaO}-5\text{Al}_2\text{O}_3-47,5\text{V}_2\text{O}_5$ была оптимизирована энергия импульса и скорость сканирования лазерным пучком. Выявлено, что скорость записи практически не влияет на ширину получаемых кристаллических треков. Все кристаллические треки, записанные при энергии импульсов 150 нДж и скорости сканирования в диапазоне от 40 до 100 мкм/сек (с шагом в 20 мкм/с), имели среднюю ширину около 1,5 мкм. Однако, при увеличении энергии импульса от 150 нДж до 300 нДж с шагом в 50 нДж ширина получаемых кристаллических треков увеличивается от ~ 2 до ~ 12 мкм. Рост кристалла ВВО в таких условиях был нестабильным и неравномерным. Однако оценка волноводного эффекта кристаллических треков, сформированных Гауссовым пучком, демонстрирует перспективность лазерной записи протяженных кристаллических структур в ВАВ стекле. Профиль распределения интенсивности основной моды на выходном конце кристаллического волновода β -

BaV_2O_4 (рис.2,в) подтверждает, что сформированный кристаллический трек обладает волноводными свойствами. Более детальная характеристика кристаллических волнопроводов β - BaV_2O_4 находится в процессе изучения. Полученные результаты работы открывают большие перспективы применения методики лазерной кристаллизации стекла для расширения элементной базы волоконной и интегральной оптики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (грант FSSM-2020-0003).

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. Cao J., *et al.* Femtosecond Laser-Induced Crystallization in Glasses: Growth Dynamics for Orientable Nanostructure and Nanocrystallization. Crystal Growth & Design, 19(4), 2189-2205, (2019).
3. Veenhuizen K. *et al.* Fabrication of graded index single crystal in glass //Scientific reports. – 2017. – Т. 7. – С. 44327.
4. Lipatiev A. S., *et al.* Direct laser writing of LaBGeO_5 crystal-in-glass waveguide enabling frequency conversion //Crystal Growth & Design. – 2017. – Т. 17. – №. 9. – С. 4670-4675.
5. Lipatiev A. S., *et al.* Growth of fresnoite single crystal tracks inside glass using femtosecond laser beam followed by heat treatment //Crystal Growth & Design. – 2018. – Т. 18. – №. 11. – С. 7183-7190.
6. Liu S., *et al.* High-temperature Raman spectroscopy of microstructure around the growing β - BaV_2O_4 crystal in the $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ system //Journal of Applied Crystallography. – 2014. – Т. 47. – №. 2. – С. 739-744.

УДК 666.3.017

Павлов С.С., Макаров Н.А.

ИЗНОСОСТОЙКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
МОДИФИЦИРОВАННАЯ ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИПавлов Степан Сергеевич, студент 1 курса магистратуры факультета ТНВиВМ;
e-mail: stepanpahome@gmail.comМакаров Николай Александрович, д.т.н., профессор кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

В данной статье рассматривается использование корундовых мелющих тел, модифицированных эвтектической добавкой $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Произведено их сравнение с мелющими телами марки Alubit (Европейский Союз), путем интенсивного измельчения. Рассмотрена микроструктура, а также кинетика измельчения образцов. Установлено, что максимальная удельная поверхность при помолу электроплавленного корунда наблюдалась при его измельчении мелющими телами Ш-4.

Ключевые слова: эвтектические добавки, измельчение, микроструктура, спекание.

WEAR RESISTANT CERAMIC BASED ON ALUMINA MODIFIED WITH EUTECTIC
ADDITIVESPavlov Stepan Sergeevich, Makarov Nikolay Aleksandrovich
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

This article discusses the use of corundum grinding media modified with the eutectic $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ additive. They were compared with grinding media of the brand Alubit (European Union), by intensive grinding. The microstructure as well as the kinetics of sample grinding are considered. It was found that the maximum specific surface during grinding of electrofused corundum was observed when grinding it with grinding media Ш-4.

Keywords: eutectic additives, grinding, microstructure, sintering.

Керамические материалы на основе корунда хорошо зарекомендовали себя на рынке конструкционных материалов. Перспективность данной керамики обуславливается высокой износостойкостью, термостойкостью и электроизоляционными свойствами. Материалы, изготовленные из корундовой керамики, могут использоваться в качестве изоляторов и транзисторов, а также футеровок и мелющих тел, благодаря высокому уровню механических свойств. Такая керамика обладает пределом прочности при изгибе 300 – 800 МПа. Керамика на основе корунда обладает высокой термостойкостью и может использоваться при температурах 1750 – 1850 °С. Однако высокая температура спекания корундовых материалов, 1700 – 1800 °С, приводит к большим энергозатратам, а также износу печного оборудования.

Следует отметить, что износостойкость керамики определяется таким факторами как внутренние и внешние. К внутренним факторам относят структуру и свойства керамики. Внешние факторы характеризуют технологический процесс, а также конструкционные особенности помольных агрегатов, размер и форму мелющих тел. Важнейшее влияние на износостойкость данных материалов оказывает фазовый состав и микроструктура.

Основной целью данной работы является исследование износостойкости материала на основе корунда с температурой спекания не выше 1550 °С. Снизить температуру спекания можно с помощью трех основных способов: введение

модифицирующих добавок, увеличение дисперсности порошка и внесение дефектов в кристаллическую решетку [1, 2].

В данной работе были изготовлены корундовые мелющие тела с эвтектической добавкой в системе $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. В качестве исходного сырья использовали глинозем марки ГН-1, с содержанием корунда 95%, а также четырехкомпонентную эвтектическую добавку. Количество примесей в глиноземе – 1-2 %. Примеси в связанном состоянии содержат оксиды кремния, железа и кальция, а также щелочноземельных металлов. Синтез модифицированной добавки проводили при смешении таких компонентов как оксид цинка (ZnO), тальк ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), каолин, основной минерал которого – каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), бентонит и доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). В работе использовали мелющие тела двух различных составов – Ш-4 и Ш-5. Рассмотрено влияние эвтектической добавки на структурные свойства полученного материала.

В качестве временной технологической связи был использован поливиниловый спирт (ПВС) со следующими характеристиками: молекулярная масса – 55000-60000 у.е.; температура стеклования – 358 °С; интервал разложения – 200-600 °С.

Важнейшей задачей было снижение температуры спекания до 1450-1550 °С, при этом сохраняя высокие физико-механические свойства материала. Введенная четырехкомпонентная добавка позволила снизить температуру спекания на 200 °С, за счет образования жидкой фазы при нагревании [3,

4]. Дальнейшее охлаждение заготовки позволило получить плотный мелкокристаллический материал.

Исследование микроструктуры и износостойкости проводили на образцах в виде цилиндров $\varnothing = 24$ мм, $h = 24$ мм и балочек размером $40 \times 6 \times 4$ мм. В качестве связующего добавлялся 5% поливиниловый спирт. Изделия были сформованы одноосным двусторонним полусухим прессованием с давлением 100 МПа, после чего производили обжиг в воздушной среде. Образцы обжигали на воздухе по следующему режиму: 100 °С/час до 1200 °С, далее до максимальной температуры со скоростью 40 °С/час. Выдержка составляла 3 часа. Охлаждение производили вместе с печью. Полученный материал обладал относительной плотностью 98% при температуре обжига 1450 °С.

Оценку закономерностей спекания материала проводили при температурах 1450 – 1550 °С. Был произведен анализ линейной усадки в обжиге, предела прочности при трехточечном изгибе, средней плотности, открытой и закрытой пористости. Полученные данные показали, что с повышением температуры обжига наблюдается рост линейной усадки, составляющий 21,5 % при 1550 °С. При этой температуре наблюдается отсутствие открытой пористости. Определения средней плотности дали следующие результаты: для Ш-5 – 3,55 г/см³; Ш-4 – 3,57 г/см³. Результаты определения механических свойств показали, что наиболее прочным материалом является керамика состава Ш-4, предел прочности которой при трехточечном изгибе составил – 486 МПа. У материала Ш-5 этот показатель ниже, он составил 477 МПа.

Анализ микроструктуры показал, что матрица состоит из зерен корунда, изометрической и короткопризматической формы (рис. 1).

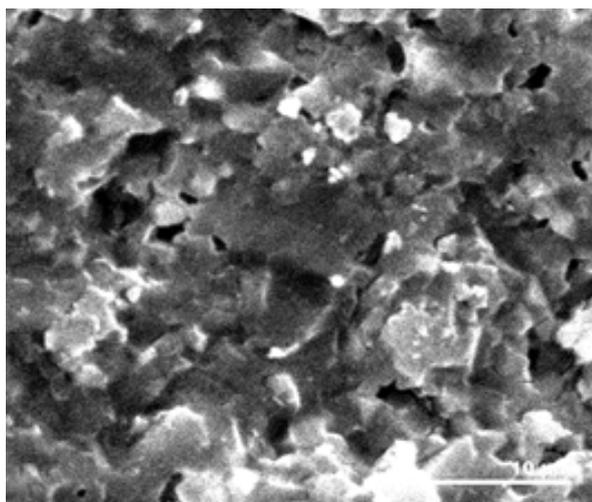


Рис. 1. Фотография микроструктуры образца Ш-4. Увеличение 3000^x

Размер кристаллов лежит в пределах – 4 – 15 мкм, с преобладающим размером – 4 – 6 мкм. Было отмечено, что добавка образует сетчатую структуру по периферии кристаллов корунда. Объемное содержание составляющей, связывающей зерна

корунда, лежит в пределах 8 – 9 %. Состав связки представлен стекловидной фазой. Содержание стекловидной фазы составляет 1 – 1,5 %. Аморфная стекловидная фаза однородна по составу, имеет показатель преломления $n = 1,530 - 1,545$. Материал обладает закрытой межкристаллической пористостью, распределенной в объеме в виде округлых скоплений 8 – 12 мкм. Количество пор – до 2,0 %.

Оценку установления уровня истираемости полученного материала проводили модельным экспериментом по измельчению кварцевого песка и электроплавильного корунда в шаровых мельницах. Каждые 10 ч. от начала испытания производился контроль намола шаров по потере их массы. Помимо этого, оценивали удельную поверхность полученного материала. Динамику измельчения воспроизводили на мелющих телах нашего производства – Ш-4 и Ш-5, а также иностранном аналоге Alubit, при помоле кварцевого песка и электрокорунда.

Из данных, которые были получены следует, что скорость истирания разработанного материала и Alubit практически одинаковы и равны $36 \cdot 10^{-3}$ %/ч. и $35,5 \cdot 10^{-3}$ %/ч.

Изменение удельной поверхности кварцевого песка и электроплавильного корунда показан на рис. 2 и 3. Рост удельной поверхности с наибольшей скоростью происходит в во временном интервале 0–50 ч. После 50 ч. помола наблюдается меньшее возрастание скорости. Прирост скорости удельной поверхности незначителен для обоих материалов. Анализ измельчения кварцевого песка показал, что максимальная удельная поверхность наблюдается при измельчении мелющими телами Alubit (~ 9400 см²/г). При помоле электроплавильного корунда, максимальная удельная поверхность наблюдалась при измельчении мелющими телами состава Ш-4 (~ 7100 см²/г).

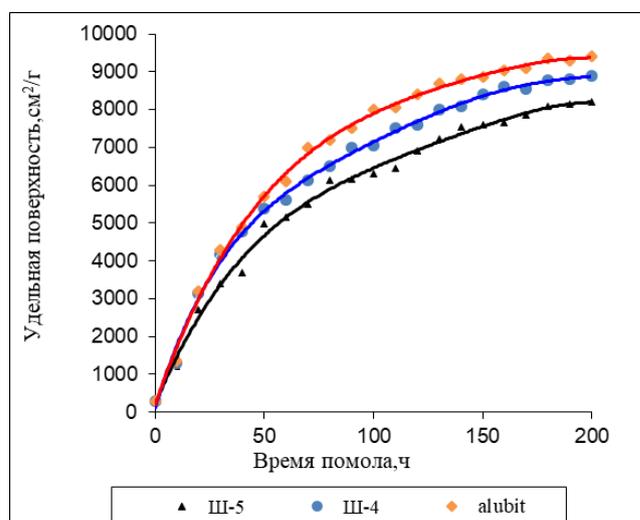


Рис. 2. Динамика измельчения кварцевого песка мелющими телами Ш-4, Ш-5 и Alubit

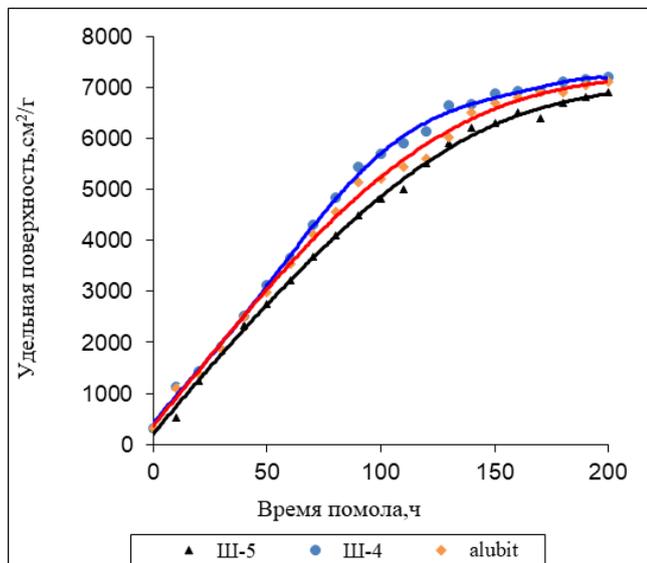


Рис. 3. Динамика измельчения электроплавленного корунда мелющими телами Ш-4, Ш-5 и Alubit

Таким образом, был разработан материал с температурой спекания 1450 – 1550 °С, средней плотностью 3,57 г/см³ и закрытой пористостью ~ 2,0 %. Определение механических свойств на трехточечный изгиб показало, что наиболее прочным материалом является керамика состава Ш-4, с

пределом прочности при изгибе 486 МПа. Анализ кинетики измельчения электроплавленного корунда показал, что материал состава Ш-4 не уступает иностранному аналогу Alubit.

Литература

1. Акиншин Д.В., Солощев А.В., Вартанян М.А., Макаров Н.А. Изучение кинетики спекания корундовой керамики с добавкой эвтектического состава // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 1 (182). С. 91-93.
2. Евтеев А.А., Макаров Н.А. Закономерности спекания корундовой керамики, модифицированной эвтектическими добавками // Успехи в химии и химической технологии. 2009. Т. 23. № 7 (100). С. 53-58.
3. Макаров Н.А., Евтеев А.А., Лемешев Д.О., Житнюк С.В. Расчет оптимальных режимов обжига керамики на основе оксидов циркония и алюминия // Стекло и керамика. 2014. №8. С. 15-21.
4. Макаров Н.А., Евтеев А.А., Лемешев Д.О. Особенности спекания керамики в системе оксид алюминия – диоксид циркония с добавками эвтектических составов // Техника и технология силикатов. 2013. №4. С. 2-8.

УДК 549.212:66.097

Парамонова Н.Д., Вартамян М.А., Крюков А.Ю.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ НА РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Парамонова Надежда Дмитриевна, студент 2 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, e-mail: paramonova-nd@mail.ru;

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

Крюков Александр Юрьевич, к.х.н., доцент, доцент кафедры физической химии.

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

Проведен сравнительный анализ углеродных нанотрубок, полученных на различных катализаторах на основе данных о микроструктуре нанотрубок, их геометрии и удельной поверхности.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, наноматериалы, Таунит.

COMPARATIVE DESCRIPTION OF CARBON NANOTUBES OBTAINED ON VARIOUS CATALYSTS

Paramonova Nadezhda Dmitrievna, Vartanyan Maria Alexandrovna, Kryukov Alexander Yurievich

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

A comparative analysis of carbon nanotubes synthesized on various catalysts was carried out based on nanotube microstructure, geometry and specific surface area.

Keywords: carbon nanotubes, nanomaterials, Taunit.

В настоящее время идет активный рост исследований нанотехнологий и наноматериалов, где значительную часть занимают наноматериалы на основе углерода, а именно – углеродные нанотрубки (УНТ). Проводятся многочисленные исследования по применению УНТ в качестве армирующего агента для получения композиционных материалов. Введение углеродных нанотрубок, как правило, значительно улучшает физико-механические свойства материалов, такие как модуль упругости, прочность и ударная вязкость. В связи с этим применение углеродных наноматериалов для создания композитов является перспективным направлением науки и техники.

В зависимости от технологии производства и используемого катализатора углеродные наноматериалы могут иметь различную структуру. В данной работе проводили сравнение углеродных нанотрубок, синтезированных на различных катализаторах, по величине их удельной поверхности, порозности и геометрическим характеристикам. Удельную поверхность и объем пор углеродных нанотрубок определяли методом БЭТ на анализаторе Gemini VII 2390 (Micromeritics Instruments Corp., США), внешний диаметр и длину оценивали по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием растрового электронного микроскопа VEGA3 (TESCAN, Чехия) с энерго-дисперсионным спектрометром INCA Energy 300 (OXFORD Instruments, Великобритания).

Образцы углеродных нанотрубок на катализаторе CoMo/MgO получены компанией «Глобал СО» газофазным синтезом из метана в реакторе непрерывного CVD-синтеза при содержании катализатора 5 и 10 мас. % (маркировка №№ 164 и 174 соответственно). Полученные

нанотрубки имеют высокую поверхностную энергию и образуют агрегаты. Элементный состав данных нанотрубок представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав углеродных нанотрубок, полученных на катализаторе CoMo/MgO

Массовое содержание элемента, %	Массовое содержание катализатора, %	
	5	10
Углерод (C)	97,19	94,78
Водород (H)	0,40	0,33
Азот (N)	0,17	0,08
Сера (S)	0,23	–
Кислород (O)	1,99	0,01

Образцы углеродных нанотрубок марок «Таунит-М» и «Таунит-МД» изготовлены компанией «НаноТехЦентр» также CVD-синтезом из пропан-бутановой смеси в реакторе мобильного слоя. По данным качественного элементного анализа золы данных образцов (см. табл. 2), при их синтезе применяют катализаторы CoMo/MgO-Al₂O₃ («Таунит-М») и CoFeMo/Al₂O₃ («Таунит-МД»). Насыпная плотность таких УНТ составляет 0,03 – 0,05 г/см³ [1]. УНТ «Таунит-М» представляют собой коаксиальные нанотрубки, состоящие преимущественно из 6 – 10 цилиндрических графеновых слоев средним внешним диаметром 8 – 15 нм и длиной около 2 мкм. Нанотрубки «Таунит-МД» также являются коаксиальными, но имеют диаметр более 30 нм и длину более 20 мкм [2]. Также УНТ «Таунит-МД» характеризуются тем, что 40 – 60 % общего объема материала занимают прямые или волнистые цилиндрические нанотрубки, расположенные параллельно друг другу [3].

Таблица 2. Результаты качественного элементного анализа золы образцов углеродных нанотрубок

Образец	Таунит-М	Таунит-МД
Mg	+	-
Al	+	+
Ni	-	-
Co	+	+
Mo	+	+
Fe	-	+

Все образцы представляют собой многослойные углеродные нанотрубки, спутанные в агрегаты из-за высокой поверхностной энергии. Влажность всех рассмотренных в работе УНТ составляла не более 1 %, зольность – менее 5 %. Микроструктуры углеродных нанотрубок и их агрегатов показаны на рис. 1.

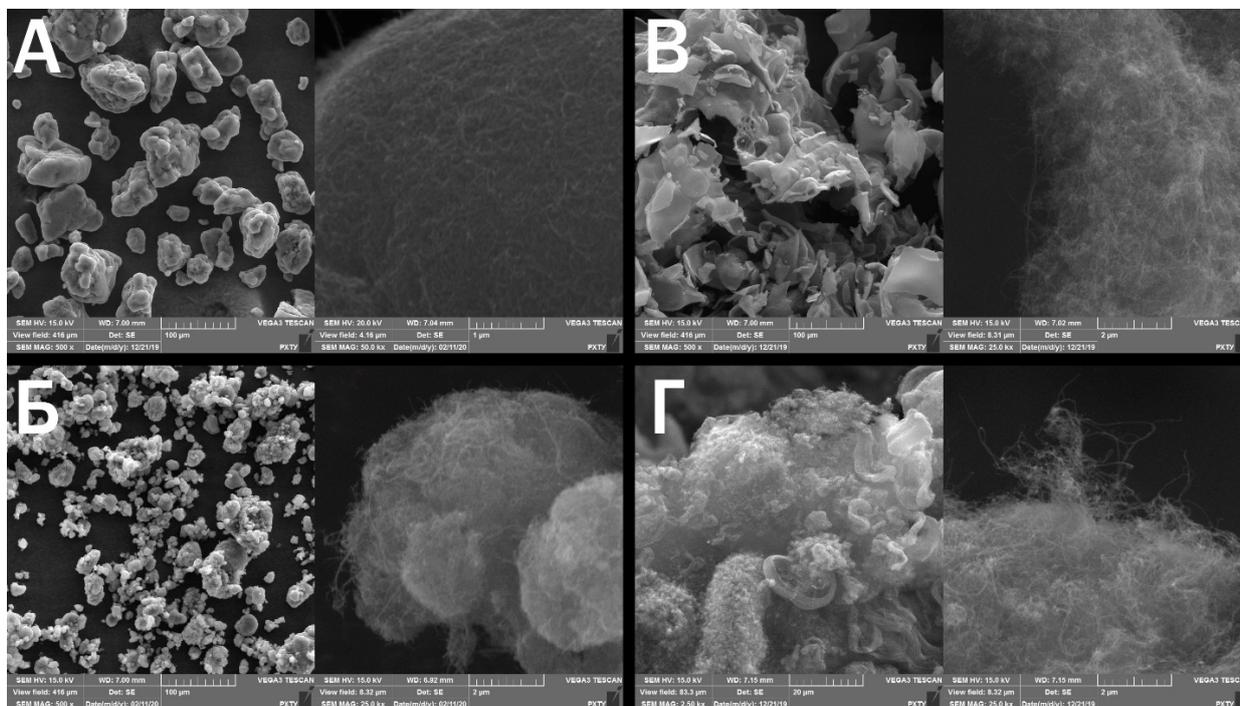


Рис. 1. Микроструктура УНТ, полученных на катализаторах CoMo/MgO (№№ 164 (А) и 174 (Б)), CoMo/MgO-Al₂O₃ («Таунит-М») (В) и «Таунит-МД») (Г) соответственно. Увеличение 500× (слева) и 25000× (справа)

Форма агрегатов УНТ, полученных на катализаторе CoMo/MgO, приближена к изометрической, средний размер агрегатов зависел от количества используемого катализатора. При использовании 5 % катализатора (образец № 164) образуются более крупные агрегаты (размером 25 – 80 мкм), нежели при использовании 10 % (образец № 174), где агрегаты имеют размер около 10 – 50 мкм и, соответственно, обладают большей удельной поверхностью (277 м²/г).

УНТ, синтезированные на катализаторах CoMo/MgO-Al₂O₃ и CoFeMo/Al₂O₃, обладали совершенно иной морфологией и не образовывали четко оформленных агрегатов. В первом случае («Таунит-М») дополнительное введение оксида алюминия в катализатор CoMo/MgO изменило структуру агрегатов УНТ на пластинчатую. Во втором случае («Таунит-МД») полная замена оксида магния на оксид алюминия и внесение металлического железа образовали структуру ближе

к волокнистой. Такая волокнистая структура примерно наполовину слагалась пучками, образованными параллельно расположенными нанотрубками. При этом пластинчатой структуре соответствует самое большое значение удельной поверхности из всех рассмотренных видов УНТ (510 м²/г).

Данные о порозности исследуемых образцов УНТ, полученные методом БЭТ, хорошо согласуются с данными об их удельной поверхности. Поры вносят свой вклад в общую поверхность материала, поэтому удельная поверхность материала выше при большем объеме пор. Образцы, полученные с использованием катализатора CoMo/MgO, имеют больший объем пор (около 0,5 см³/г), вероятно, это связано с морфологией образуемых агрегатов, поскольку такие УНТ образуют агрегаты, имеющие внутренние полости. Сравнительные характеристики исследуемых в работе УНТ представлены в табл. 3.

Таблица 3. Сравнительные характеристики УНТ, полученных на катализаторах CoMo/Mg (№№ 164 и 174), CoMo/MgO-Al₂O₃ («Таунит-М») и CoFeMo/Al₂O₃ («Таунит-МД»)

Параметр	Свойства образцов УНТ			
	№ 164	№ 174	Таунит-М	Таунит-МД
Удельная поверхность, м ² /г	211	277	510	303
Объем пор, см ³ /г	0,46	0,51	0,0147	0,0055
Внешний диаметр, нм	15 – 20	25 – 30	10 – 20	25 – 40
Длина, мкм	–	–	≥ 2	≥ 20
Размер агрегатов, мкм	25 – 80	10 – 50	≥ 30	≥ 20

Таким образом, в данной работе выполнен сравнительный анализ углеродных нанотрубок, полученных на катализаторах CoMo/MgO, CoMo/MgO-Al₂O₃ и CoFeMo/Al₂O₃. Установлено, что при сравнимых геометрических параметрах основные различия между такими УНТ состоят в их агрегативной способности и в морфологии образующихся агрегатов. Агрегаты углеродных нанотрубок, синтезированные на катализаторе CoMo/MgO, приближены к изометрической форме и имеют большой объем пор. Углеродные нанотрубки, полученные на катализаторе с использованием оксида алюминия, образуют плотные агрегаты, пластинчатого строения в присутствии CoMo/MgO-Al₂O₃ либо волокнистого – в случае использования CoFeMo/Al₂O₃. Эти особенности необходимо учитывать при введении углеродных наноматериалов в качестве армирующих агентов для получения композиционных материалов. Поскольку углеродные нанотрубки, благодаря их высокой поверхностной энергии, склонны к образованию

агрегатов, основной технологической проблемой становится получение однородного распределения УНТ в объеме матрицы будущего композита.

Авторы выражают благодарность ООО «Глобал СО» и ООО «НаноТехЦентр» за предоставленные образцы.

Список литературы

1. ООО «НаноТехЦентр» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.nanotc.ru/> (Дата обращения: 10.04.2020)
2. Ткачев А.Г., Мележик А.В., Дьячкова Т.П., Блохин А.Н., Буракова Е.А., Пасько Т.В. Углеродные наноматериалы серии «Таунит»: Производство и применение // Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56, вып. 4. – С. 55-59.
3. Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. – М.: Издательский дом «Спектр», 2013. – 152 с.

УДК 339.138:628.477.6

Пиянзина К.И., Шахгильдян Г.Ю., Черевта О.С., Сигаев В.Н.

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КСЕРОГЕЛЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО МАГНЕТИТОМ

Пиянзина Ксения Ивановна, аспирант 3 курса кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
e-mail: kсения.pianzina@mail.ru

Шахгильдян Георгий Юрьевич, к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Черевта Ольга Сергеевна, студент 4 курса кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

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

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

Получена серия ксерогелей диоксида кремния, функционализированных магнетитом в различном содержании. Исследована структура материалов методом рентгенофазового анализа и магнитные характеристики с использованием вибрационного магнетометра. Показано, что с увеличением содержания магнетита в ксерогеле линейно возрастают значения остаточной намагниченности и намагниченности насыщения.

Ключевые слова: ксерогель, магнетит, магнитные свойства.

STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF SILICA XEROGEL FUNCTIONALIZED WITH MAGNETITE

Piyanzina Ksenia Ivanovna, Shakhgildyan Georgiy Yurievich, Chereuta Olga Sergeevna, Sigaev Vladimir Nikolaevich
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

A series of silica xerogels, functionalized with magnetite in different contents, was obtained. The structure of materials was studied by XRD analysis and magnetic characteristics using a vibration magnetometer. It is shown that the values of residual magnetization and saturation magnetization increase linearly with an increase in the content of magnetite in the xerogel.

Keywords: xerogel, magnetite, magnetic properties.

На основе ксерогелей возможно получать материалы с заданными характеристиками, путем функционализации различными наночастицами. Так, композиты на основе функционализированного ксерогеля SiO_2 применяются в мембранных и адсорбционных технологиях, медицине, катализе и др. [1,2]. Особый интерес представляют композиты на основе ксерогелей SiO_2 с магнитными свойствами, которые могут быть получены импрегнированием ксерогелей магнитными наночастицами. Такие композиты в виде микросфер могут применяться для адресной доставки магнитных наночастиц к опухоли при лечении онкологических заболеваний методом гипертермии. Под действием внешнего магнитного поля наночастицы разогреваются и разрушают раковые клетки [3]. Использование силикатного ксерогеля в качестве носителя для адресной доставки магнитных наночастиц, по аналогии с алюмосиликатными микросферами для доставки радиоизотопа ^{90}Y [4], может в перспективе повысить эффективность метода локальной гипертермии.

Для биомедицинских исследований в большей степени используются наночастицы магнетита (Fe_3O_4), маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ферриты и гибридные наночастицы железо-магнетит [5]. Основная магнитная характеристика наночастиц - петля гистерезиса, контрольными точками которой являются намагниченность насыщения, остаточная намагниченность и коэрцитивная сила. В связи с этим, в данной работе мы исследовали основные

магнитные характеристики ксерогеля SiO_2 , с различным содержанием наночастиц магнетита.

Ксерогель SiO_2 был получен из 25 мас.% щелочного золя ортокремниевой кислоты. Процесс получения включал в себя следующие стадии: гелеобразование, сушка на воздухе, термообработка при 800°C и помол. После этого равные порции полученного порошка ксерогеля были импрегнированы эквимольным водным раствором FeCl_2 и FeCl_3 в различных концентрациях: 0,25М, 0,5М, 1М и 2М. Затем порошки были высушены на воздухе при 120°C , обработаны 25 мас.% водным раствором NH_3 и термообработаны при 700°C в инертной атмосфере. В результате температурной обработке в объеме ксерогелей были сформированы наночастицы магнетита. Полученные образцы были обозначены как Г-0,25, Г-0,5, Г-1 и Г-2, в зависимости от концентрации раствора хлорида железа.

Фазовый состав полученных образцов контролировался с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 (Cu-K α -излучение). На рис. 1 приведены рентгенограммы образцов ксерогелей и порошка магнетита, полученного из раствора хлорида железа. Сравнительный анализ рентгенограмм показывает, что во всех синтезированных образцах ксерогеля присутствует фаза магнетита (Fe_3O_4 , карточка PDF 87-2334).

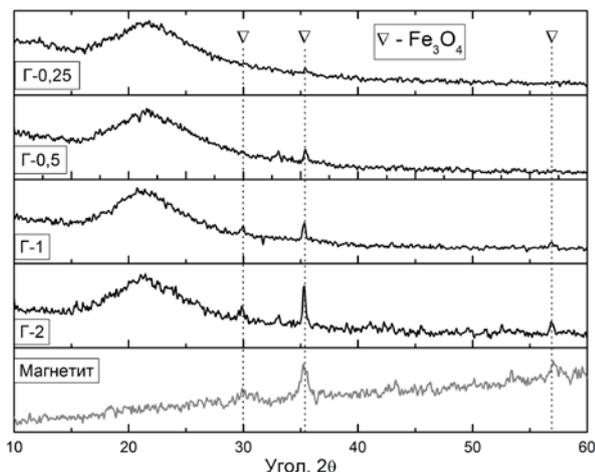


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных образцов геля с различным содержанием магнетита и образца магнетита

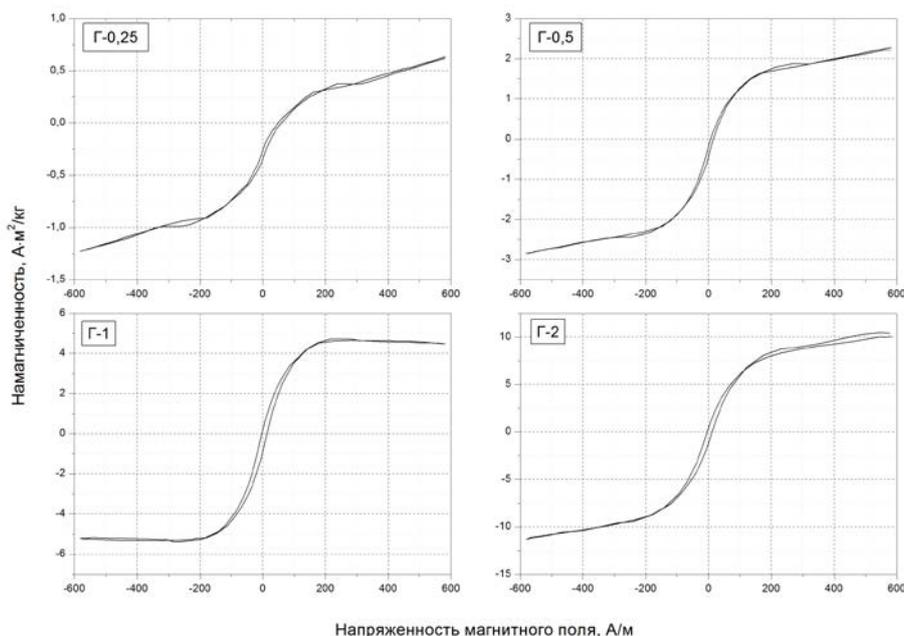


Рис. 2. Кривые перемагничивания синтезированных образцов геля с различным содержанием магнетита

На рис. 2 представлены кривые перемагничивания исследуемых образцов ксерогелей. Анализ формы петлевых зависимостей для всех изученных образцов демонстрирует наличие гистерезиса и отсутствие достижения насыщения, что свидетельствует о наличии в образцах ксерогелей суперпарамагнитных частиц. Это частицы малого размера, у которых при отсутствии внешнего магнитного поля средняя намагниченность равна нулю, что позволяет избежать скопления магнитных частиц после того, как будет убрано магнитное поле.

Расчет значений магнитных характеристик образцов ксерогелей показал (рис. 3), что с увеличением концентрации магнетита наблюдается линейное увеличение значений остаточной намагниченности ($M_{ост}$) и намагниченности насыщения ($M_{нас}$). Значения $M_{ост}$ возросли с 0,04 до 0,81 $A \cdot m^2/kg$, тогда как $M_{нас}$ с 1,4 до 12,1 $A \cdot m^2/kg$.

Увеличение концентрации раствора хлорида железа ведет к росту интенсивностей дифракционных пиков, что говорит об увеличении содержания наночастиц магнетита в ряду образцов от Г-0,25 до Г-2. Также стоит отметить, что на всех рентгенограммах присутствуют аморфное гало, свидетельствующее о стеклообразном состоянии ксерогеля SiO_2 .

Магнитные свойства синтезированных образцов ксерогелей были исследованы при помощи вибрационного магнетометра по методике, описанной в работе [6]. Масса навески порошка ксерогеля для каждого измерения составляла 20 мг, величину магнитного поля изменяли источником постоянного тока GPR-30H10D в диапазоне от $-0,73$ до $0,73$ Тл. Значения величины магнитного поля были получены при помощи измерителя РШ1-10. Колебания измерительной ячейки совершались с постоянной амплитудой 0,5 мм в вертикальной плоскости с частотой 35 Гц.

Полученные значения немного ниже таких для наночастиц магний-железистой шпинели ($MgFe_2O_4$), полученных методом глицин-нитратного горения [7] и на порядок ниже значений для наночастиц магнетита и железа (Fe), полученные осаждением из газовой фазы [5].

Коэрцитивная сила исследуемых ксерогелей, характеризующая напряженность приложенного магнитного поля, необходимую для полного уменьшения намагниченности ферромагнитного материала, с увеличением содержания магнетита изменялась нелинейно (рис. 3). Для образцов Г-0,25 и Г-0,5 значения находились на уровне 4 кА/м, тогда как для образцов Г-1 и Г-2 значения увеличились до уровня 8 кА/м. Для сравнения, наночастицы магнетита, полученные осаждением из газовой фазы, обладают коэрцитивной силой 22 кА/м, а наночастицы железа – 32 кА/м [5].

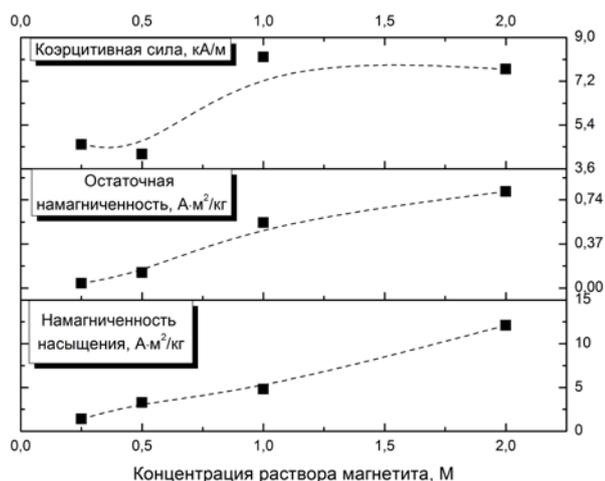


Рис. 3. Зависимость коэрцитивной силы, остаточной намагниченности и намагниченности насыщения синтезированных образцов геля от содержания магнетита

Увеличение значений магнитных свойств в синтезированных образцах ксерогеля с изменением концентрации магнетита свидетельствуют об увеличении магнитной фазы в ксерогеле. Однако по сравнению с магнитными наночастицами, полученными в других работах, значения магнитных характеристик синтезированных образцов ксерогеля значительно снижены. По всей видимости, это может быть связано с несовершенной кристаллической структурой, а также с неоднородным распределением по размерам полученных наночастиц магнетита, в сравнении с работами [5, 7].

Таким образом, в данной работе синтезирована серия ксерогелей SiO_2 , функционализированных наночастицами магнетита в разной концентрации. Показано, что с увеличением концентрации магнетита возрастают значения намагниченности насыщения (до $12,1 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$) и остаточной намагниченности (до $0,81 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$), а также возрастают значения коэрцитивной силы (до 8 кА/м). Дальнейшая работа в этой области будет связана с оптимизацией процесса формирования

наночастиц магнетита в ксерогеле, исследования их структуры и распределению по размерам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (грант FSSM-2020-0003).

Список литературы

1. Lee E. J. et al. Membrane of hybrid chitosan–silica xerogel for guided bone regeneration //Biomaterials. – 2009. – Т. 30. – №. 5. – С. 743-750.
2. Huang H. Y. et al. Amine-grafted MCM-48 and silica xerogel as superior sorbents for acidic gas removal from natural gas //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2003. – Т. 42. – №. 12. – С. 2427-2433.
3. Bañobre-López M., Teijeiro A., Rivas J. Magnetic nanoparticle-based hyperthermia for cancer treatment //Reports of Practical Oncology & Radiotherapy. – 2013. – Т. 18. – №. 6. – С. 397-400
4. Атрошенко Г. Н. и др. Стеклообразные микросферы для ядерной медицины с повышенным содержанием иттрия //Стекло и керамика. – 2012. – №. 2. – С. 3-7.
5. Камзин А. С. Мессбауэровские исследования магнитных наночастиц Fe и Fe_3O_4 для гипертермических применений //Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – №. 3.
6. Чернавский П. А. и др. Установка для исследования топохимических превращений наночастиц ферромагнетиков //Приборы и техника эксперимента. – 2014. – №. 1. – С. 119-119.
7. Жерновой А. И., Комлев В. И., Дьяченко С. В. Определение магнитных характеристик наночастиц MgFe_2O_4 , полученных глицин-нитратным способом //Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – №. 2. – С. 146-148.

УДК 666.3, 666.651.4, 666.3.016

Пономарева Ю.А., Вершинин Д.И., Макаров Н.А.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$ **Пономарева Юлия Андреевна**, студентка 4-го курса бакалавриата 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 имени Д.И. Менделеева», г. Москва, Россия.*Рассмотрено изменение фазового состава порошков в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$ при различных температурах синтеза. Определено, что синтез соединений $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ возможен при температурах 850-900 °С, причём с увеличением температуры интенсивность основной фазы возрастает, а побочных уменьшается. Синтез фазы $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ также возможен при этих температурах, но при температуре синтеза в 1000 °С образуется соединение без побочных фаз.***Ключевые слова:** керамические диэлектрики, LTCC, низкотемпературная со-обжиговая керамика, фазовые превращения**THE INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE PHASE COMPOSITION OF POWDERS IN THE $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$ SYSTEM**

Ponomareva J.A., Vershinin D.I., Makarov N.A.

«Mendeleev University of Chemical Technology of Russia», Moscow, Russian Federation.

*The change in the phase composition of the powders in $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$ system at various synthesis temperatures has considered. It was determined that the synthesis of $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ is possible at temperatures of 850-900 °C, and with increasing temperature, the intensity of the main phase increases, and the secondary decreases. Synthesis of $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ is also possible at these temperatures, but at a synthesis temperature of 1000 °C a compound is formed without secondary phases.***Keywords:** ceramic dielectrics; LTCC; low temperature co-firable ceramic.

Постоянное развитие технологий в современном мире привело к необходимости создания миниатюрных, недорогих электронных устройств ВЧ - диапазона. Одним из наиболее перспективных типов материалов для этой цели является керамика с высокими диэлектрическими свойствами, в связи с чем большой интерес для исследований вызывают соединения на основе диоксида титана, который характеризуется высоким показателем диэлектрической проницаемости ($\epsilon_r = 130$) и малыми диэлектрическими потерями ($\text{tg } \delta = 1 \times 10^{-3}$) [1]. При этом, исследователи задаются целью снизить температуру обжига получаемых соединений до температуры ниже 961 °С (температура плавления Ag) с минимальными потерями в их диэлектрических свойствах, что позволит использовать полученные соединения в технологии низкотемпературного со-обжига (LTCC).

В частности, одной из наиболее перспективных систем для использования в этой технологии является система $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$. На текущий момент эта система изучена крайне мало, а в научной литературе систематизированных данных об условиях синтеза и устойчивости соединений в этой системе практически не существует. Встречающаяся же информация об условиях синтеза соединений, а также их свойствах, ощутимо отличается в различных источниках [2 – 4].

В данном исследовании с целью оптимизации процесса синтеза были рассмотрены соединения в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$. В ней насчитывается порядка 11 соединений, из которых 3 обладают отличными диэлектрическими свойствами [5]. Это фазы состава $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$, $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ и $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

(стехиометрическое соотношение оксидов 1:1:1, 1:1:3 и 1:3:4 соответственно). Согласно литературе, температура синтеза этих соединений находится в пределах: 800 – 1000 °С. [3,4,6].

Исходные материалы для синтеза порошков: Li_2CO_3 , MgO , TiO_2 квалификации «ч» и выше. Порошки в соответствии с заданными соотношениями и учетом потерь при прокаливании смешивали в мельнице планетарного типа в среде ацетона в течение 24 ч. Полученную суспензию высушивали при температуре 75 °С, после чего порошок просеивали через сито № 05. Далее проводили синтез соединений в печи на воздухе при следующих условиях:

- $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ – при 850, 900, 1000 °С и выдержке 4 ч;
- $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ – 850, 900 °С и выдержке 4 ч;
- $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ - 850, 900 °С и выдержке 4 ч.

Фазовый состав полученных порошков изучали при помощи рентгенофазового и петрографического анализа.

Результаты РФА образцов, полученных при синтезе соединения $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$, представлены на рисунке 1. Согласно этим результатам, для порошков с соотношением оксидов 1:1:1 во всех случаях после синтеза присутствует искомая фаза $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$. При температуре синтеза 850 °С дополнительно наблюдается наличие побочной фазы Mg_2TiO_4 . С увеличением температуры синтеза до 900 °С интенсивность основной фазы возрастает, а побочной уменьшается. Можно предположить, что при увеличении длительности выдержки, монофазного состояния можно достичь уже при 900 °С. При 1000 °С наличие вторичных фаз не наблюдается.

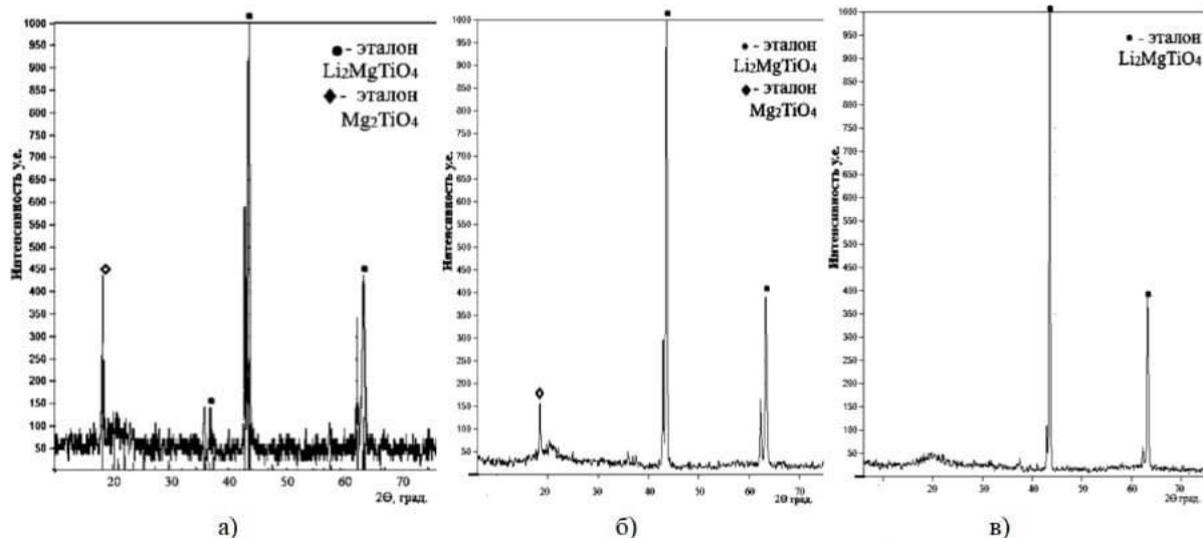


Рис. 1. Результаты РФА порошков, полученных при синтезе $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ (а – при температуре 850°C , б – при температуре 900°C , в – при температуре 1000°C).

Результаты РФА для образцов, полученных при синтезе соединения $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$, представлены ниже на рисунке 2. При синтезе соединения $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ во всем диапазоне исследуемых температур синтеза преобладает искомая фаза, так же присутствует побочная фаза Mg_2TiO_4 , однако, с повышением температуры синтеза с 850°C до 900°C ее количество уменьшается. Дополнительно, согласно результатам петрографического анализа, при температуре синтеза 850°C присутствует свободный Li_2O , количество которого с увеличением температуры синтеза уменьшается. Это связано с тем, что из вторичных фаз – Li_2O и Mg_2TiO_4 , в дальнейшем формируется

необходимая фаза состава $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$. Размер частиц при температуре синтеза 850°C варьируется в диапазоне 1,4 – 5,0 мкм, при температуре синтеза 900°C в диапазоне 2,5 – 10,0 мкм. Таким образом, при увеличении температуры синтеза значительно возрастает размер кристаллов. Увеличение температуры синтеза до 1000°C не является целесообразным ввиду повышенной рекристаллизации. Оптимальным вариантом будет увеличение времени выдержки при 900°C , что позволит повысить долю необходимой фазы в порошке, а также избежать излишнего роста кристаллов.

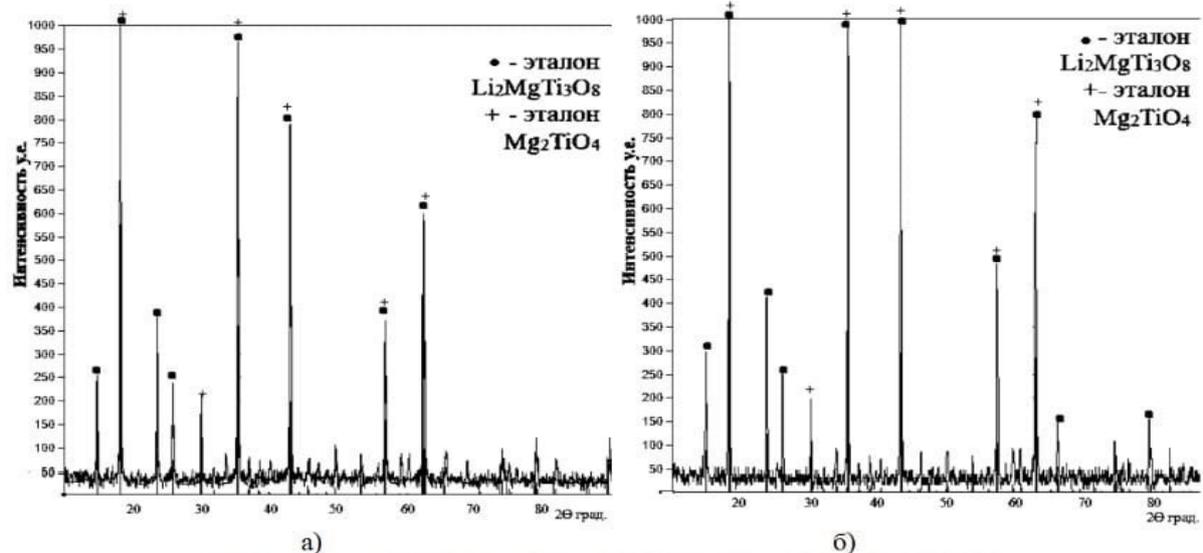


Рис. 2. Результаты РФА порошков, полученных при синтезе $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ (а – при температуре 850°C , б – при температуре 900°C).

На рисунке 3 отображены результаты РФА образцов, полученных при синтезе $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Исходя из них, можно сделать вывод что при синтезе этого соединения также преобладает искомая фаза, а доля побочных фаз MgTiO_3 и $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ с увеличением температуры синтеза снижается. Так, если при синтезе при 850°C доля вторичных фаз составляет $\sim 30\%$, то при увеличении температуры

синтеза доля уменьшается до $\sim 10\%$. При этом, согласно петрографическому анализу, размер частиц в первом случае варьируется от 1,8 до 4,0 мкм, во втором случае от 3,0 до 6,0 мкм. При этом с увеличением температуры синтеза возрастает и степень огранки кристаллов, что подразумевает совершенствование микроструктуры порошка.

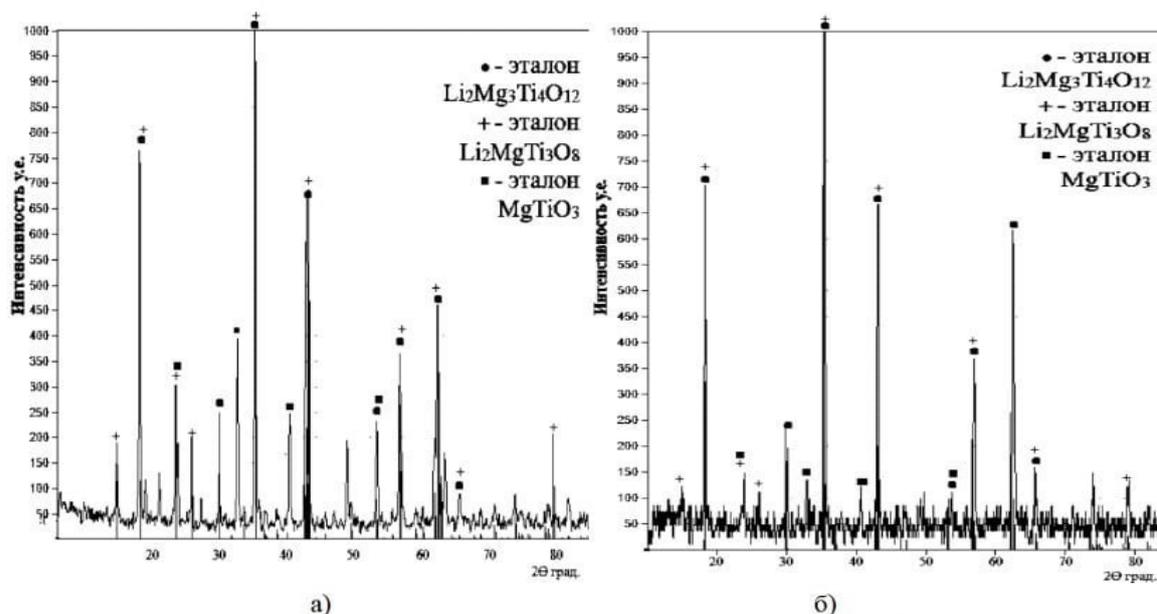


Рис. 3. Результаты РФА для порошков, полученных при синтезе $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (а – при температуре 850°C , б – при температуре 900°C).

По результатам исследований можно сделать вывод, что необходимые фазы всех трёх соединений можно получить уже при 850°C . С увеличением температуры до 900°C доля вторичных фаз уменьшается, а основной увеличивается.

Таким образом, в случае синтеза фазы $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ оптимальными условиями является 900°C с выдержкой при конечной температуре порядка 8 часов. В случае синтеза при 1000°C дополнительно будет происходить процесс рекристаллизации, что нежелательно с точки зрения активности порошка к спеканию в дальнейшем.

Процесс формирования фазы $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ начинается уже при 850°C . Тем не менее, оптимальной температурой для синтеза необходимой фазы является 900°C при условии увеличения времени выдержки при конечной температуре. Данные условия синтеза позволят получить порошок монофазного состава и избежать активной рекристаллизации.

При синтезе фазы $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ при температуре 850°C наблюдается большое количество побочных фаз MgTiO_3 и $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$. Увеличение температуры синтеза до 900°C позволяет снизить их количество до ~10 %. Дальнейшее увеличение температуры синтеза является нецелесообразным ввиду излишнего роста кристаллов и повышения степени совершенства микроструктуры, так как данные процессы снизят активность порошка к спеканию в дальнейшем.

Литература

1. Sebastian M.T., Ubic R., Jantunen H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties // International Materials Reviews. 2015. Iss. 60, № 7. P. 392-412.
2. Yao G.G. et al. Synthesis and microwave dielectric properties of $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ ceramics // Ceramics International. 2015. Iss. 41. P. S563-S566.
3. Zhou H. et al. Sintering behavior, phase evolution and microwave dielectric properties of thermally stable $\text{Li}_2\text{O}-3\text{MgO}-m\text{TiO}_2$ ceramics ($1 \leq m \leq 6$) // Ceramics International. 2017. Iss. 43. №. 4. P. 3688-3692.
4. Gu J., Yang X., Wang X., Huang J. et al. Low temperature sintering and dielectric properties of $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ microwave ceramics with BaCu (B_2O_5) addition for LTCC applications // Journal of Material Science: Materials and Electronics. 2019. № 30. P. 18025-1803.
5. Zhang Y.D., Zhou D. Pseudo phase diagram and microwave dielectric properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$ ternary system // Journal of the American Ceramic Society. 2016. Iss. 99. №. 11. P. 3645-3650.
6. George S., Sebastian M.T. Synthesis and microwave dielectric properties of novel temperature stable high Q, $\text{Li}_2\text{ATi}_3\text{O}_8$ (A= Mg, Zn) ceramics // Journal of the American Ceramic Society. 2010. Iss. 93. №. 8. P. 2164-2166.

УДК 546.05, 666.3-16, 535.8

Протасов А.С., Сенина М.О., Лемешев Д.О.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОРОШКОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ

Протасов Алексей Станиславович, обучающийся группы МН-12 кафедры химической технологии керамики и огнеупоров факультета ТНВиВМ

Сенина Марина Олеговна, ассистент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров факультета ТНВиВМ, e-mail: snnmarina@gambler.ru

Лемешев Дмитрий Олегович, к.т.н., декан факультета ТНВиВМ

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

В данной работе рассмотрены основные области применения керамики из иттрий-алюминиевого граната. Показаны новейшие исследования методов синтеза керамических порошков из иттрий-алюминиевого граната. Приведены достоинства и недостатки различных методов. В работе освещены достижения и результаты, которых добились исследователи в этой области на данный момент.

Ключевые слова: прозрачная керамика, оптическая керамика, иттрий-алюминиевый гранат, синтез иттрий-алюминиевого граната, спекающие добавки.

METHODS OF SYNTHESIS OF POWDERS OF YTTRIUM-ALUMINUM GRANATE FOR PRODUCING TRANSPARENT CERAMICS

Protasov A.S., Senina M.O., Lemeshev D.O.

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

The work examines the latest research on the synthesis of ceramic powders from yttrium-aluminum garnet. The advantages and disadvantages of various methods are given. The work highlights the achievements and results achieved by researchers in this field at the moment.

Key words: transparent ceramics, optical ceramics, yttrium-aluminum garnet, yttrium-aluminum garnet synthesis, sintering additives.

Иттрий-алюминиевый гранат (YAG) состава $Y_3Al_5O_{12}$ является одним из наиболее важных соединений в семействе гранатов. Он имеет centrosymmetric кубическую структуру и является изотропным. Керамика на основе иттрий-алюминиевого граната обладает рядом ценных свойств: высокой твердостью по Виккерсу (16 ГПа), прочностью на изгиб (360 МПа) и хорошей вязкостью разрушения ($8 \text{ МПа}^{1/2}$) [1], термостабильностью, химической инертностью в отношении многих агрессивных сред, крайне низкой ползучестью при высоких температурах. В связи с этим он перспективен в качестве конструкционного материала – материалы из керамических волокон применяется в самолето- и ракетостроении. Однако основное применение керамики из YAG нашел в качестве рабочего тела в лазерной технике, в том числе в мощных фемтосекундных импульсных лазерах, иттрий-алюминиевый гранат допированный неодимом впервые представлен в этой роли в середине 1990-х годов. С тех пор области применения иттрий-алюминиевого граната значительно расширились: люминофоры в светодиодах, дисплеях, сцинтилляторах и т.д. [2]. Изготовление керамических материалов для лазерной техники из YAG намного проще и дешевле, чем выращивание монокристаллов. В настоящее время ведутся многочисленные исследования, связанные с иттрий-алюминиевым гранатом, совершенствование методик всех этапов технологического процесса, теоретические изыскания, необходимые для получения керамики с заданными свойствами, в частности с

прозрачностью материала максимально близкой к таковой у монокристаллов.

Для получения керамических порошков применяют множество методов, таких как твердофазное реакционное спекание порошков оксидов, методы «мягкой химии». Достоинства твердофазного спекания – получение керамики высокого качества с пропусканием света, сравнимым с таковым для монокристалла. Среди недостатков метода можно отметить, что материал загрязняется примесями в процессе длительного измельчения и происходит неконтролируемый рост зерен из-за высоких температур и большой продолжительности процесса спекания [3].

Многие методы мягкой химии, применимые для получения высокоплотной керамики, непригодны или вызывают трудности при получении оптически прозрачных материалов. Так керамика после спекания синтезированных цитратным золь-гель методом порошков обладает низким светопропусканием из-за наличия остаточной пористости и карбонизации. Поэтому данный метод не получил широкого распространения. Однако недавно авторами [4] были подобраны условия эксперимента и удалось синтезировать высококачественную керамику Nd:YAG с очень хорошими свойствами. В раствор, содержащий нитраты иттрия, неодима и алюминия в стехиометрическом соотношении $Nd_{0,03}Y_{2,97}Al_5O_{12}$ вводили раствор лимонной кислоты. При температуре 75°C образовывался гель, который сушили при 120°C . Ксерогель прокалывали в трубчатой печи при $400-900^\circ\text{C}$ в течение 1 ч в токе кислорода. Трехмерная

сетчатая и очень пористая структура полученного материала легко подвергалась механической дезагрегации. Все этапы процесса изучали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии. Был предложен механизм процессов на всех этапах получения порошка. В результате эксперимента после спекания получены образцы керамики с коэффициентом пропускания при длине волны 1064 нм - 83,4 %.

Среди методов мягкой химии используются следующие: соосаждение, золь-гель метод, метод Печини, микроволновый и гидротермальный синтез, применение СКФ, распылительный пиролиз, синтез горения и пр. [1].

Перечисленные способы лишены недостатков присущих твердофазному синтезу, но при их использовании возникают другие проблемы: отклонение от стехиометрии состава из-за разной растворимости соединений металлов при разных значениях pH; градиент концентраций компонентов на микроуровне, обусловленный разницей в скорости осаждения ионов металлов; широкое распределение частиц по размерам из-за меняющихся условий во время синтеза. Все эти проблемы приводят к появлению дефектов в керамике - остаточной пористости или примесных фаз, которые вызывают рассеяние света и снижают оптические качества керамического материала. Предложенный новый метод двухстадийного осаждения с использованием гексаметилентетрамина [3] позволяет преодолеть ряд трудностей. Раствор аммиака, гидрокарбоната аммония, мочевины – наиболее распространенные осадители. Недостатком их применения является изменение pH реакционной среды в процессе осаждения. Следовательно, морфология и химический состав частиц, полученных в начале и в конце процесса, различаются. Решением проблемы стало использование гексамина, выступающего и в роли прекурсора аммиака и как вещество, раствор которого обладает достаточной буферной емкостью для поддержания значений pH на заданном уровне. В результате подобраны условия и получены наноразмерные, слабоагломерированные, монофазные порошки Yb: YAG.

К достоинствам описанных методов синтеза можно отнести получение высокодисперсных, высокоактивных порошков. Однако без использования спекающих добавок достичь высокой плотности материала можно только с помощью высоких температур, длительного времени спекания и/или использования технологий горячего и горячего изостатического прессования, микроволнового спекания. Авторы [1] предложили способ достичь хороших результатов с помощью простой твердофазной реакции и одностадийного вакуумного спекания без добавок или с использованием минимального их количества. Осаждение прекурсора оксида иттрия в суспензии, содержащей субмикронные зерна оксида алюминия с карбонатом аммония, приводит к образованию порошка с морфологией ядро-оболочка. Дальнейшее спекание позволяет получить

материал, имеющий относительную плотность около 98 % и коэффициент пропускания в видимом диапазоне, превышающий 70 %.

Важным моментом в проектировании синтеза керамического материала, в том числе керамики из иттрий-алюминиевого граната, является понимание взаимосвязи между всеми этапами технологии от выбора исходных веществ до получения конечного продукта. Не часто проводятся многомерные исследования, нацеленные на выявление взаимного влияния факторов различных технологических стадий и на свойства и характеристики продуктов/полупродуктов. Совсем недавно такое исследование провели авторы в работе [5], где они рассмотрели влияние дисперсности и морфологии керамических порошков на характеристики формовок и оптическое светопропускание готовой керамики Yb: YAG. Они получили порошки, выбрав по их мнению наиболее перспективный метод обратного гетерофазного соосаждения. Провели сравнительное исследование взаимосвязи свойств (удельной площади поверхности и коэффициента агломерации) порошков и условий формования (одноосного прессования), а также оценили влияние сульфата аммония как диспергатора на морфологию порошка.

Влияние сульфата аммония, введенного на различных стадиях синтеза порошков Yb: YAG из хлоридов на их агломерацию, морфологию и на содержание примесей хлорид-ионов было исследовано в работе [6]. Были получены слабоагломерированные (степень агломерации меньше 10) нанопорошки, площадь удельной поверхности которых составила 12,4 м²/г. Сульфат аммония использовался на нескольких стадиях: химического соосаждения, отмывки, дезагрегации. В ходе экспериментальных исследований содержание хлора в порошках прекурсорах было снижено с 5,44 до 0,05 ат.%. Полученные на завершающей стадии эксперимента керамические порошки характеризовались высокой степенью однородности, они содержали в своем составе наночастицы со средним диаметром 50–60 нм. Светопропускание образцов керамики после спекания из порошков иттрий-алюминиевого граната, допированного иттербием увеличилась с 40 до более 80 % (диапазон 500–1050 нм без учета полос поглощения иттербия).

Следующие исследования являются разными подходами к изучению влияния добавок на иттрий-алюминиевый гранат. В работе [7] изучаются особенности влияния ионов Mg²⁺ как спекающей добавки в реакционном твердофазном спекании прозрачной керамики из иттрий-алюминиевого граната. Исследованы фазовый состав, микроструктура и оптические свойства керамики из иттрий-алюминиевого граната, легированной 0 ÷ 0,15 мас. % MgO. Установлен предел растворимости ионов Mg²⁺ в кристаллической решетке YAG: 0,06 ÷ 0,1 мас. % MgO. Проведен сравнительный анализ расчета *ab initio* и данных рентгеновской дифракции. Найдено, что введение оксида магния служит довольно эффективным ингибитором рекристаллизации.

Установлено, что ионы магния замещают ионы алюминия, но как именно (по тетраэдру или октаэдру) еще предстоит выяснить. Сами авторы признают, что до сих пор открытым остается вопрос: происходит ли компенсация заряда за счет образования заряженной кислородной вакансии или за счет образования сложных дефектов, содержащих два или более ионов Mg^{2+} .

Добавками в работе [8] служат магний и лантан. Для прогнозирования фазовой стабильности материалов на наноразмерном уровне, для оценки влияния на процессы укрупнения, нуклеации и роста монокристаллов необходимо располагать сведениями о термодинамических характеристиках поверхностей кристаллов. Авторы предприняли сравнительное исследование энтальпии поверхности наночастиц чистого и легированного магнием и лантаном иттрий-алюминиевого граната. Метод основан на термодинамической корреляции между энтальпией поверхности и теплом, выделяемым при адсорбции воды на поверхности с использованием изотермы адсорбции Гиббса. Поскольку адсорбция воды происходит не на определенных плоскостях, данные о поверхностной энергии, полученные этим методом, являются средними значениями существующих плоскостей. Поверхностная энтальпия чистого иттрий-алюминиевого граната составила $1,29 + 0,11$ Дж/м², а измеренные поверхностные энтальпии наночастиц YAG, легированных 2 % La и Mg, составляют $0,98 + 0,09$ и $1,11 + 0,07$ Дж/м². На основании этих данных можно говорить о некотором снижении поверхностной энергии при легировании граната. Однако, сами исследователи с осторожностью относятся к полученным результатам, так как присутствие воды, обусловленное выбранной методикой, может вносить существенный вклад в результаты измерений.

В последнее время появились работы, посвященные изучению еще одного распространенного метода – распылительного пиролиза, зарекомендовавшего себя как способ получения сферических ультрадисперсных частиц с очень узким распределением по размерам. В работе [9] изучено влияние растворителей на свойства и характер получаемых частиц. Исследовались системы этанол, бутанол, этанол/2-этилгексановая кислота, бутанол/2-этилгексановая кислота. Показано, что введение 2-этилгексановой кислоты в состав аэрозоля позволяет получить гомогенные нанопорошки размером около 10 нм, тогда как использование чистых этанола и бутанола приводит к образованию неоднородных, полых частиц. При этом замена этанола на бутанол в системе спирт/2-этилгексановая кислота приводит к образованию с лучшей кристаллическостью. Кроме этого, исследовались характеристики пламени, температурные зависимости. Были предложены механизмы физико-химических процессов, происходящих в частицах аэрозоля в зависимости от состава растворителя.

Иттрий-алюминиевый гранат зарекомендовал себя как перспективный материал для все возрастающих

требований быстроразвивающихся технологий. Исследования, связанные с разработкой и совершенствованием методов получения керамических материалов из иттрий-алюминиевого граната, становятся все более актуальными. Высока роль развития теоретических представлений о процессах, происходящих на различных стадиях получения конечного продукта. Знания о взаимосвязи этих процессов, о структуре и свойствах исходных веществ необходимы для получения продукта – функциональных керамических материалов с заданными высокими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д. И. Менделеева. Номер проекта 2020-21.

Список литературы

1. Transparent YAG material prepared from nano-powder with core-shell morphology / R. Lach, K. Wojciechowski, Ł. Łańcucki [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, №15. – P.19141–19147.
2. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review / Z. Xiao, S. Yu, Y. Li [et al.] // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2019. – P.100518.
3. Novel synthesis of low-agglomerated YAG:Yb ceramic nanopowders by two-stage precipitation with the use of hexamine / A.A. Kravtsov, I.S. Chikulina, V.A. Tarala [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, №1. – P.1273–1282.
4. Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics using powders synthesized by citrate sol-gel method / S. Yu, W. Jing, M. Tang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 772. – P.751–759.
5. Influence of the ceramic powder morphology and forming conditions on the optical transmittance of YAG:Yb ceramics / F.F. Malyavin, V.A. Tarala, S.V. Kuznetsov [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, №4. – P.4418–4423.
6. Synthesis of low-agglomerated YAG:Yb nanopowders for transparent ceramics by method of reverse co-precipitation from chloride salts / M.S. Nikova, I.S. Chikulina, A.A. Kravtsov [и др.] // *Journal Scientific and Technical Of Information Technologies, Mechanics and Optics*. – 2019. – Т.122, №4. – С.630.
7. Effect of MgO doping on the structure and optical properties of YAG transparent ceramics / I. Vorona, A. Balabanov, M. Dobrotvorska [и др.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – Т.40, №3. – С.861–866.
8. The influence of dopants on the surface enthalpy of Yttrium aluminum garnet (YAG) / G. Sharma, K. Nakajima, D.N.F. Muche, R.H.R. Castro // *Thermochimica Acta*. – 2020. – Т.683. – С.178471.
9. Jili Wei, Shuiqing Li, Yihua Ren, Yiyang Zhang, Stephen D. Tse, Investigating the role of solvent formulations in temperature-controlled liquid-fed aerosol flame synthesis of YAG-based nanoparticles // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2019. – Т. 37. № 1. С. 1193–1201.

УДК

Рогова А.Н., Чувикина М.С., Беляков А.В., Вартамян М.А., Адршина Е.А.

ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АДДИТИВНЫХ МЕТОДОВ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Рогова Алена Николаевна², студентка 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

e-mail: ralena12@gmail.com

Чувикина Мария Сергеевна², студентка 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Беляков Алексей Васильевич¹, д.х.н., профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Вартамян Мария Александровна¹, к.т.н., доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Адршина Елена Анатольевна², аспирантка 4 курса специальность Химическая технология.

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

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

² Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия.

119334, г. Москва, Ленинский проспект, 49

В данной статье рассматриваются основные аддитивные методы получения керамических материалов, оцениваются достоинства и недостатки применения методов 3D-печати в технологии производства керамики.

Ключевые слова: керамика, аддитивные технологии, 3D-печать, аддитивное производство (AM).

PROSPECTS FOR THE USE OF ADDITIVE METHODS IN THE PRODUCTION OF CERAMIC MATERIALS

Rogova A.N.^{1,2}, Chuvikina M.S.^{1,2}, Belyakov A.V.¹, Vartanyan M.A.¹, Adrshina E.A.²

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

² A.A. Baikov Institute of metallurgy and Material Sciences of RAS, Moscow, Russia

This article discusses the main additive methods for obtaining ceramic materials and assesses the advantages and disadvantages of using 3D printing methods in the production of ceramics.

Keywords: ceramic, additive technologies, 3D-printing, additive manufacturing (AM).

Высокие температуры плавления многих керамических материалов затрудняют их использование в аддитивном производстве по сравнению с металлами и полимерами. В настоящее время только с помощью аддитивных технологий можно получить керамические изделия сложной формы и структуры, поскольку стандартными методами переработки керамики значительно сложнее добиться формирования сложных геометрических форм. Существенными недостатками, возникающими в процессе переработки керамики, является пористость и неоднородность, влияющие на конечную прочность изделий за счет образования трещин.

Кроме того, большая усадка при спекании, составляющая $15 \pm 20\%$, ограничивает геометрическую точность конечного изделия и требует существенной дополнительной механической обработки. Эти недостатки ограничивают использование керамики, несмотря на ее превосходные свойства, такие как возможность работы при высоких температурах, сохраняя достаточно высокую прочность [1].

Разработка полимерно-керамических материалов обеспечит возможность варьирования в широком диапазоне конечных свойств изделия за счет изменения молекулярной структуры, состава

полимера и использования различных наполнителей и модификаторов. Это позволит управлять подвижностью макромолекул полимеров в поверхностном слое и, тем самым, регулировать скорость, глубину процесса отверждения и его температуру. Частичное превращение органического полимера в органические и неорганические гибридные материалы позволит получать новые материалы, проявляющие свойства и полимеров, и керамики.

На сегодняшний день существует острая потребность в разработках новых способов получения полимерно-керамических материалов, которые бы позволяли быстро производить неорганические керамические компоненты сложных геометрических форм с минимальной усадкой.

Целью данной работы является выявление перспективности использования методов аддитивной печати на этапе формования керамических изделий.

В последние годы в производство стали широко внедряться аддитивные технологии, позволяющие изготавливать изделия из керамики. Большая часть из них представляет собой послойное получение изделий, и, лишь некоторые предлагают изготовление изделий либо путем селективного отверждения светочувствительной смолы, содержащей керамические частицы, либо путем

селективного осаждения жидкого связующего агента на керамические частицы (струйное связывание), либо селективного расплавления порошкового слоя лазером [2, 3]. Сегодня возрастает интерес к новым способам получения трехмерных микроструктур, при изготовлении которых невозможно использование традиционных технологий в связи с высокими требованиями к геометрии и точности получаемых изделий.

Трехмерные керамические микроструктуры широко востребованы для использования в устройствах, где невозможно использование полимеров в чистом виде. Например, если их применяют при высоких температурах или в агрессивных средах, а также для изготовления изделий с повышенной механической и химической стойкостью [4].

Широко известными способами переработки керамических порошков являются селективное лазерное спекание (Selective Laser Sintering – SLS), струйная трехмерная печать (Three-Dimensional Printing – 3DP), метод послойного наплавления (Fused Deposition Modeling – FDM) и стереолитография (Stereolithography Apparatus – SLA).

Селективное лазерное спекание и 3D-печать являются хорошо известными способами аддитивного производства керамических порошков, в то время как технологии стереолитографии используют для изготовления керамических компонентов, начиная с керамической суспензии.

Метод селективного лазерного спекания (SLS) основан на использовании порошков, которые превращаются в сплошное твердое вещество. Первым этапом является формирование тонкого непрерывного слоя порошка, а на следующем и решающем этапе, либо связующее вещество распыляют струйным способом (распыление связующего вещества), либо применяют лазерное облучение для связывания частиц. Порошки, которые можно использовать, варьируют от гипса, который затвердевает при контакте с жидким связующим, до пластиковых или металлических

частиц, способных к спеканию (например, нейлона и титана) при локальном нагревании мощным лазером [5].

Важно отметить, что основной аддитивной технологией получения керамических изделий является стереолитография (SLA). Однако, несмотря на высокую точность печати, при отверждении усадка полимера настолько сильна, что приводит к деформированию поверхности изделия, а, значит, точность воспроизведения заметно уменьшается.

Перспективным способом получения керамических материалов является моделирование методом послойного наплавления (FDM), который основан на фазовом переходе из твердого в текучее состояние термопластичных филаментов. Нить проходит через нагретое сопло (обычно при 100–300°C), и, как только расплавленный пластик помещается в нужное место, он охлаждается и сразу затвердевает. FDM-метод также рекомендуют для получения крупногабаритных компонентов сложной формы.

В других процессах изготовления трехмерной керамики, таких как изготовление объектов методом ламинирования (Laminated object manufacturing – LOM) и автоматизированное производство ламинированных конструкционных материалов (Computer-Aided Manufacturing of Laminated Engineering Materials – CAM-LEM), используют материалы в виде листов. Именно технология LOM позволяет изготавливать передовые керамические конструктивные элементы как с однородной, так и многослойной композитной микроструктурой высокой прочности. Однако, для использования как порошков, так и суспензий, требуются однородно диспергированные частицы, необходимые для получения высокого качества поверхности. Также это касается и листовых керамических материалов, которые должны обладать высокой однородностью, гибкостью и адгезией [6, 7].

Технология получения полимерно-керамических полуфабрикатов представлена на Рисунке 1 [8].

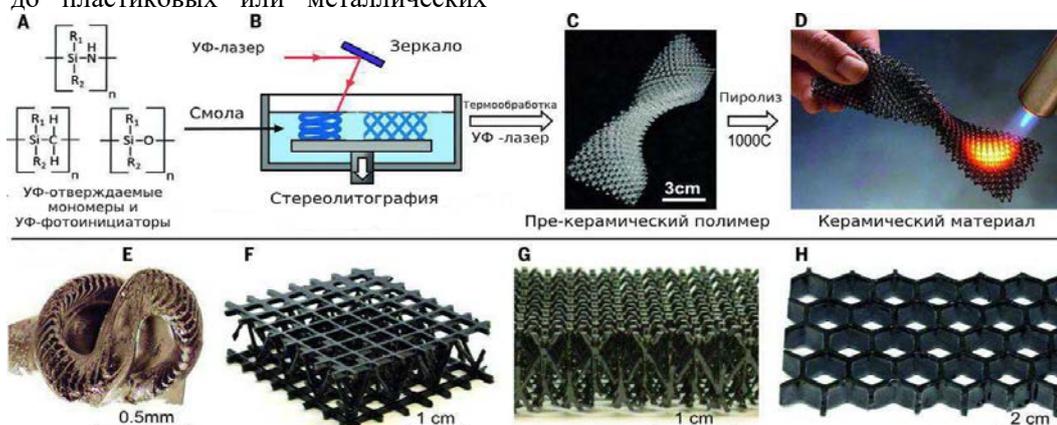


Рисунок 1 – Аддитивное производство полимерно-керамических полуфабрикатов: (A) УФ-отверждаемые пре-керамические мономеры смешивают с фотоинициатором; (B) смола подвергается воздействию ультрафиолетового света на 3D-принтере SLA; (C) получение пре-керамической полимерной детали; (D) превращение полимера в керамику пиролизом; (E) пробковый винт SLA 3D; (F и G) микро-решётка, полученная SPPW; (H) соты

Для технологии производства керамики рекомендуют выбирать методы печати, которые способны производить материалы наилучшего разрешения с наименьшей дисперсностью (до 50 мкм), что позволяет печатать трехмерные объекты с оптимальными оптическими и механическими свойствами [9-11].

Главным достоинством представленных в данной статье методов производства керамических изделий является достаточно высокая точность получения материалов сложной геометрической формы с заданными характеристиками структуры. Следует отметить, что методы аддитивной печати позволяют иногда получать керамические материалы с наименьшей усадкой.

К недостаткам относят низкую скорость изготовления деталей и трудоемкость процессов удаления связующего. Кроме того, наличие остаточной пористости, неоднородностей, трещин и усадки в таких изделиях неизбежно, хотя иногда оно не превышает показатели изделий, произведенных по традиционной технологии.

Таким образом, использование аддитивных методов печати на этапе формования керамических полуфабрикатов способно иногда получать достаточно большую плотность изделий, уменьшить их усадку и пористость, что говорит о перспективности такой технологии. Одной из важных проблем современных аддитивных технологий является часто недостаточная чистота поверхности получаемых заготовок.

Авторы выражают благодарность за оказанную помощь в написании данной работы к.т.н. Анохину А.С., к.т.н. Стрельниковой С.С.

Данная работа написана в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы».

Список литературы

1. Стрельникова С.С., Андрианов Н.Т., Анохин А.С. Влияние различных технологических параметров на свойства покрытий на основе муллита. В кн.: V междунар. конф.-школа по химической технологии, Волгоград, 16-20 мая 2016. С. 293–295.
2. Guo Y., Ji Z., Zhang Y., Wang X., Zhou F. Solvent-free and photocurable polyimide inks for 3D printing // Journal of Materials Chemistry A. 2017. V. 5. №31. P. 16307–16314.
3. Wang F., Chong Y., Wang F., He C. Photopolymer resins for luminescent three-dimensional printing // Journal of Applied Polymer Science. 2017. V. 134. №32. P. 44988.
4. Han Y., Yeo C. C. J., Chen D., Wang F., Chong Y., Li X., Wang F. Nanowire enhanced dimensional accuracy in acrylate resin-based 3D printing // New Journal of Chemistry. 2017. V. 41. №16. P. 8407–8412.
5. Halloran J. W. Ceramic stereolithography: additive manufacturing for ceramics by photopolymerization // Annual Review of Materials Research. 2016. V. 46. P. 19–40.
6. Chen Z., Song X., Lei L., Chen X., Fei C., Chiu C. T., Chen Y. 3D printing of piezoelectric element for energy focusing and ultrasonic sensing // Nano Energy. 2016. V. 27. P. 78–86.
7. Chartier T., Dupas C., Geffroy P. M., Pateloup V., Colas M., Cornette J., Guillemet-Fritsch S. Influence of irradiation parameters on the polymerization of ceramic reactive suspensions for stereolithography // Journal of the European Ceramic Society. 2017. V. 37. №. 15. P. 4431–4436.
8. Zhang S., Sha N., & Zhao Z. Surface modification of α -Al₂O₃ with dicarboxylic acids for the preparation of UV-curable ceramic suspensions // Journal of the European Ceramic Society. 2017. V. 37. №. 4. P. 1607–1616.
9. Eckel Z.C., Zhou C., Martin J.H., Jacobsen A. J., Carter W. B., Schaedler T.A. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics // Science. 2016. V. 351. № 6268. P.52–62.
10. Методы получения керамических композитных мембран с нано- и микропорами / Ю. М. Аверина, Е. О. Рыбина, Г. Е. Калякина, Е. Н. Субчева // 40я Международная научная конференция Евразийского Научного Объединения. — Т. 40 из Интеграция науки в современном мире. — Москва: ЕНО Москва, 2018. — С. 39–41.
11. Development of nanofiltration ceramic membrane production technology / Y. M. Averina, A. Y. Kurbatov, D. A. Sakharov, E. N. Subcheva // Glass and Ceramics. — 2020. — Vol. 77, Nos. 3 – 4. — P. 98-102.

УДК 666.227.7

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОПРЕЛОМЛЯЮЩИХ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$

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. кафедрой 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 и определена область устойчивого стеклообразования, внутри которой стекла характеризуются значениями показателя преломления в пределах от 1,69 до 1,99; значения их плотности изменяются в пределах 4,10–4,61 г/см³. Стекла обладают хорошим пропусканием в видимой и ближней ИК области до 1500 нм. Определены составы стекол, перспективные для последующего модифицирования с целью дальнейшего улучшения их оптических характеристик в сочетании с минимизацией кристаллизационной способности и повышением технологичности получения.

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

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

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

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

High refractive index glasses in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ system were synthesized in a wide range of compositions and the region of stable glass formation was determined. Depending on the content of the main components, glasses inside the glass forming region are characterized by a refractive index in the range of 1,69 to 1,99. The density values vary in the range of 4,10–4,61 g/cm³. Also, glasses have good transmittance in the visible and near infrared regions up to 1500 nm. The compositions of the glasses for subsequent modification, which has optimal optical and technological characteristics were determined.

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

Разработка новых высокопреломляющих стекол является актуальным направлением исследований в области оптического материаловедения. Современная научная и патентная литература показывает, что в целях получения оптических стекол с уникальным сочетанием оптических характеристик в состав стекла необходимо вводить максимально возможное количество модифицирующих оксидов. Однако такие составы имеют высокую склонность к кристаллизации и ликвации, что обуславливает поиск подходящих стеклообразующих матриц и оптимальных соотношений компонентов в них.

Одними из основных компонентов, используемых при разработке высокопреломляющих оптических

стекол, являются редкоземельные элементы, которые увеличивают не только показатель преломления, но и коэффициент дисперсии. В частности, широко применяемым модификатором при разработке оптических стекол является оксид лантана [1].

В данной работе синтезирован ряд высокопреломляющих стекол в трехкомпонентной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ с высокими концентрациями нестеклообразующих оксидов. Условия синтеза и температурно-временные режимы варки и выработки стекол были освещены ранее в работе [2], в которой установлена область устойчивого стеклообразования (в мол.%): (20–30%) La_2O_3 , (0–32%) Nb_2O_5 , (47–78%) B_2O_3 . Однако в этой системе в достаточно широком диапазоне

концентраций компонентов располагается область стабильной ликвации. Известно из литературных данных, что стекла, полученные в двухкомпонентной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$, проявляют признаки стабильной ликвации при содержании оксида лантана менее 22 мол.%, а при содержании оксида лантана свыше 28 мол.% составы кристаллизуются при выработке [3, 4]. Результаты, полученные в данной работе, подтверждают литературные данные и свидетельствуют о расширении области стеклообразования при добавлении Nb_2O_5 к стеклам системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$. Определенная область устойчивого стеклообразования изображена на рисунке 1.

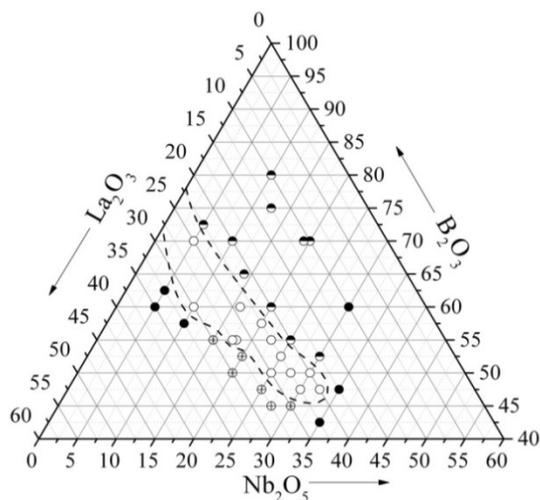


Рисунок 1. Диаграмма синтезированных составов в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ (● – стабильная ликвация, ● – кристаллизация, ○ – стекло, ⊗ – поверхностная кристаллизация)

С помощью диаграмм состав-свойство в трехкомпонентной системе были построены изолинии свойств внутри области стеклообразования. Поверхности отклика многокомпонентных систем имеют, как правило, очень сложный характер. Для описания таких

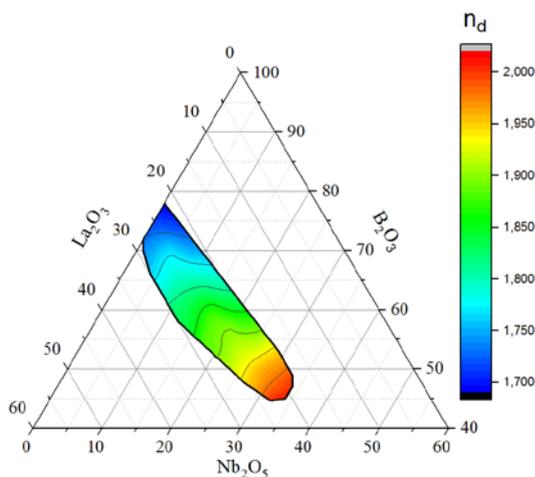


Рисунок 2. Распределение показателя преломления в области стеклообразования системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$

поверхностей рекомендуется при расчетах использовать полиномы наивысших степеней. В данной работе представленные изолинии получены с помощью определения коэффициентов уравнения регрессии третьего порядка для трехкомпонентной системы по 10 экспериментальным значениям составов. Уравнения регрессии третьего порядка имеют общий вид [5]:

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \gamma_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \gamma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \gamma_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \gamma_{123} x_1 x_2 x_3$$

Плотность стекол закономерно увеличивается с увеличением содержания тяжелых компонентов. Максимальное значение плотности стекол, наблюдаемое в системе, составляет $4,61 \text{ г/см}^3$.

Изолинии показателя преломления и коэффициента дисперсии стекол тройной системы представлены на рисунках 2 и 3 соответственно. В области стеклообразования показатель преломления увеличивается с увеличением содержания оксида лантана и ниобия от минимальных 1,69 ($22\text{La}_2\text{O}_3\text{--}78\text{B}_2\text{O}_3$) и 1,73 ($28\text{La}_2\text{O}_3\text{--}72\text{B}_2\text{O}_3$), по данным [3,4], до максимального показателя преломления 1,99 для стекла состава $22,5\text{La}_2\text{O}_3\text{--}32,5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}47,5\text{B}_2\text{O}_3$. Коэффициент дисперсии с увеличением содержания оксида лантана и ниобия уменьшается.

На диаграммах состав-свойство наблюдаются немонотонные зависимости оптических свойств, что, вероятно, связано с изменениями в структуре стекол. По данным рисунков 4 и 5 можно предположить, что атомы ниобия включаются в структуру стекла в виде искаженных октаэдров NbO_6 , встраиваясь в борокислородный тетраэдрический каркас. При увеличении содержания оксида лантана свыше 20 мол.% происходит разрыв связей парных октаэдров NbO_6 , что повышает связанность стеклообразующей сетки и способствует получению стекол без признаков фазового разделения.

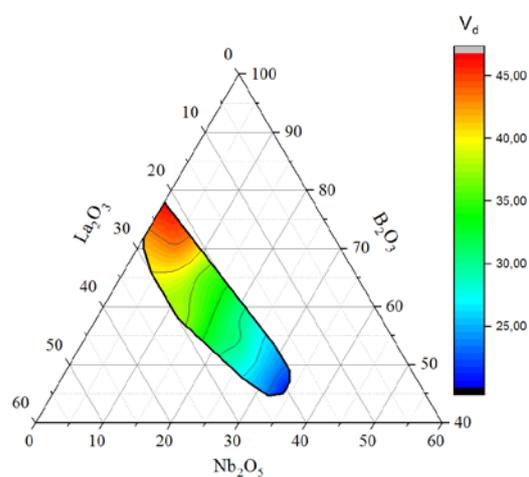


Рисунок 3. Распределение коэффициента дисперсии в области стеклообразования $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$

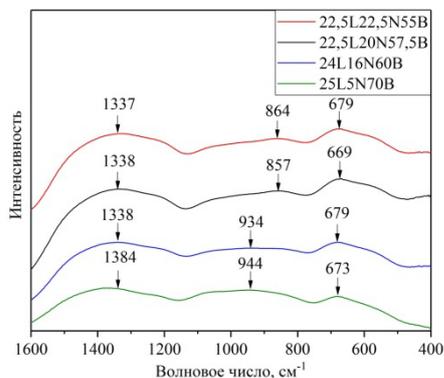


Рисунок 4. ИК-спектры образцов, образующих область стеклообразования

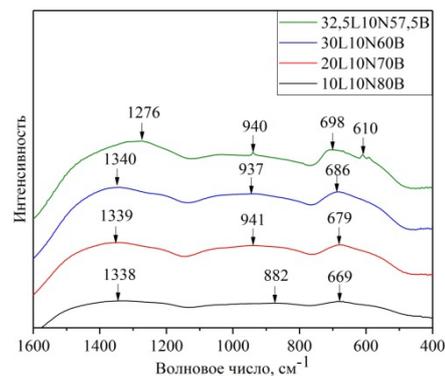


Рисунок 5. ИК-спектры образцов, находящихся в областях фазового разделения и в областях стабильного стеклообразования

С помощью дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) определены значения характеристических температур синтезированных стекол. Значения температур стеклования, начала кристаллизации и пиков кристаллизации находились в интервале: 629–666 °С, 806–878 °С и 834–856 °С соответственно. На основании полученных данных были определены значения температурных интервалов между температурой стеклования (T_g) и температурой начала кристаллизации ($T_{н.кр.}$), которые используются в качестве одного из параметров, определяющих склонность стекла к кристаллизации. По данным ДСК наибольшим температурным интервалом равным 153–159 °С, т.е. наименьшей склонностью к кристаллизации обладают составы с содержанием компонентов (мол.%): 20–25% La_2O_3 , 17,5–22,5% Nb_2O_5 , 55–60% B_2O_3 .

Все стекла обладают высоким светопропусканием (75–80%) в видимой и ближней ИК области. Анализ спектров пропускания свидетельствует о том, что при увеличении содержания оксида ниобия в стекле край фундаментального поглощения смещается в сторону больших длин волн, соответствующих видимой области спектра, что сказывается на характерной светло-желтой окраске образцов с высоким содержанием оксида ниобия.

Таким образом, в данной работе определены составы стекол в исходной трехкомпонентной матрице, которые обладают оптимальными физико-химическими и технологическими параметрами и перспективны для дальнейшей модификации. Составы с содержаниями компонентов в 20–25% La_2O_3 , 17,5–22,5% Nb_2O_5 , 55–60% B_2O_3 характеризуется показателем преломления (n_d) и

коэффициентом дисперсии (ν_d) равным 1,88–1,94 и 28,4–32,8 соответственно, значение плотности (ρ) равно 4,30–4,45, значение температурного интервала (ΔT) составляет 153–159 °С. На основе этих составов целесообразно осуществлять разработку целого ряда бесвинцовых высокопреломляющих стекол путем модифицирования их состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (грант FSSM-2020-0003).

Список литературы

1. Riker L.W. The use of rare earths in glass compositions. Industrial Applications of Rare Earth Elements. Chap. 4. American Chemical Society, Washington DC. 1981. P. 81–94.
2. Романов Н.А., Алексеев Р.О., Савинков В.И., Сигаев В.Н. Оптические стекла в системе $La_2O_3-Nb_2O_5-B_2O_3$ с высоким показателем преломления // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33, № 4. С. 8–10.
3. 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.
4. Chakraborty I. N. et al. Structure-property relations in lanthanide borate glasses // Journal of the American Ceramic Society. 1985. Vol. 68. № 7. С. 368–371.
5. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: Учеб. Пособие для хим.-технол. спец. вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк. 1985. 327 с.

УДК: 535.3+535.5+535.8

Соломатин А.С., Панкрушина А.В., Царева Е.В., Машченко В.И., Ермакова М.В.

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ОПАЛОВЫХ СТЕКОЛ

Соломатин Алексей Сергеевич, д.т.н., профессор, e-mail: Sotrudnica_UNC@mail.ru

Царева Елена Владимировна, к.т.н., доцент

Панкрушина Алла Вадимовна, к.т.н., доцент

Кафедра Информатики и Компьютерного Проектирования

Российский Химико-Технологический Университет им.Д.И. Менделеева, Москва, Россия

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

Машченко Владимир Игоревич, к.х.н., с.н.с. учебно-научной лаборатории теоретической и прикладной нанотехнологии Московский государственный областной университет (МГОУ) 141014, Московская область, г.Мытищи, ул. Веры Волошиной, д. 24.

Ермакова Мария Вадимовна магистрант факультета Инженерная Академия Российского Университета Дружбы Народов

Для опаловых стекол разработаны на основе 4-циано-4-октилксидифенила и боросилоксановых гелей светофильтрующие многоцветные оптические элементы. Предложены оригинальные (с регулируемой заметностью на фоне) анизотропные оптические конструкции. Показана их актуальность в качестве элементной базы средств маскировки от оптико-электронных средств. Предложены рекламно-информационные средства и осветительное оборудование с их использованием.

Ключевые слова: оптическая анизотропия, опалесценция, светофильтры, боросилоксановые гели, жидкокристаллические композиты.

LIQUID CRYSTAL COMPOSITES FOR OPAL GLASSES

Solomatin A.S., Pankrushina A.V., Tsareva E.V., Mashchenko V.I.*, Ermakova M.V.*

Department of Computer Science and Computer Engineering

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

*Moscow Region State University, 24 Very Voloshinoy str., 141014, Mytishi, Russia

Light-filtering multicolored optical elements have been developed for opal glasses based on 4-cyano-4-octyloxydiphenyl and borosiloxane gels. Original (with adjustable visibility on the background) anisotropic optical structures are proposed. Their relevance as an element base of masking means from optoelectronic means is shown. Advertising and information tools and lighting equipment with their use are offered.

Keywords: optical anisotropy, opalescence, light filters, borosiloxane gels, liquid crystal composites.

Введение

Прозрачные среды с рассеивающими (преломляющими) заданные спектральные диапазоны пространственно дискретно распределенными включениями (областями, доменами, частицами) актуальны в различных по назначению покрытиях, в том числе стремящихся быть малозаметными на фоне, то есть демонстрировать заданное сочетание светорассеивающих свойств для широкой совокупности спектральных диапазонов (возможно, как оптического, так и инфракрасного).

В настоящее время интенсивно развиваются средства визуального отображения информации, в том числе светорассеивающие – проекционные экраны, дисплеи, работающие при естественном освещении. В их конструкции также могут быть применены предлагаемые в данной работе сочетания светорассеивающих и управляемо светофильтрующих материалов.

В данной работе, являющейся продолжением [1-3], предлагается перенастраиваемое в дискретные

моменты времени покрытие с заданным светорассеиванием на основе постоянной составляющей – опалового стекла и регулируемой составляющей – жидкокристаллических (ЖК) композитов.

Рассеивание и пропускание света прозрачной средой с дискретными включениями

Для придания прозрачной среде светорассеивающих свойств (глушение стекла) в среде присутствуют частицы красителя (так называемого глушителя), показатель преломления которых отличается от основной среды (стекла). Светорассеяние определяется комплексом их характеристик и в том числе размерами.

Включения до 10 нм не заметны. Превышающие 10 нм частицы приводят к рассеиванию света (конус Тиндаля), при этом визуально стекло кажется прозрачным. Неоднородности размером близким к 100 нм приводят к опалесценции – заметному, хотя и слабому, помутнению стекла, считающемуся признаком глушения, и придают стеклу анизотропные спектрально-светорассеивающие

свойства: стекло желтое на просвет и синее в рассеянном на большие углы свете (при боковом освещении), по закону Рэля рассеивая свет различных длин волн неодинаково на малых частицах. Такие стекла – опаловые, при малой толщине опаловость стекла не заметна. Спектрально анизотропные светорассеивающие свойства зависят от спектра поглощения материала частиц, так, например, при добавлении в опаловое стекло ~0,001% закиси кобальта усиливается интенсивность рассеянного вбок синего света, а также более спектрально равномерно пропускание (не желтый прошедший свет).

При размерах включений в стекле 100-200 нм рассеяние света вполне отчетливое и усиливается с ростом размеров частиц вплоть до 0,1 мм. Количество частиц в сильно заглушенных (молочного цвета) стеклах достигает 100 000 частиц на кубический миллиметр. С ростом степени рассеяния, сокращается количество света, достигающее окрашенной (светофильтрующей) подложки и затем проходящего еще раз через стекло, рассеиваясь уже как совокупность цветов дискретного спектра подложки. Таким образом, для соответствия фону обеспечивается как рассеивание падающего света (имитация рассеивающей с заданными характеристиками пыли на естественной поверхности), так и полосовой (дискретный) спектр рассеянного подложкой света, рассеивающийся еще раз (имитация растительности, минеральных разноцветных поверхностей под слоем пыли).

Работа [1] посвящена синтезу и исследованию новых составов опаловых стекол.

Светофильтры

На основе нематических жидких кристаллов (ЖК) и ЖК-композигов в данной работе, являющейся продолжением [1-3], в качестве светофильтрующей подложки под прозрачным (опалесцирующим) стеклом – между стеклом и металлической поверхностью, на которой укреплены все оптически прозрачные слои – предложены регулируемые приложением электрического поля [4,5] оптические элементы.

Светофильтрующие свойства рассмотрены для слоя (ячейки) нематического ЖК с планарной ориентацией в скрещенных поляризаторе и анализаторе, при плоскости ориентации директора ЖК на 45° к поляризатору, с показателем преломления обыкновенным $n_o=1.5$ и показателем преломления необыкновенным $n_e=1.65$, в сравнении с цветами RGB. Красный в RGB имеет длину волны $\lambda=650$ нм, зеленый имеет длину волны $\lambda=530$ нм, синий имеет длину волны $\lambda=460$ нм.

В скрещенных поляроидах. Как показано на рис.1, ячейка с толщиной слоя ЖК $L=19.7$ мкм обеспечивает распределение пропускания от длины волны, соответствующее светофильтру на три RGB цвета. Светофильтр имеет максимумы пропускания на 657 нм (красный), на 537 нм (зеленый), на 454 нм (синий).

В параллельных поляроидах. Как показано на рис.2, ячейка с толщиной слоя ЖК $L=21.45$ мкм обеспечивает распределение пропускания от длины волны, соответствующее светофильтру на три RGB цвета. Светофильтр имеет максимумы пропускания на 643 нм (красный), на 537 нм (зеленый), на 460 нм (синий).

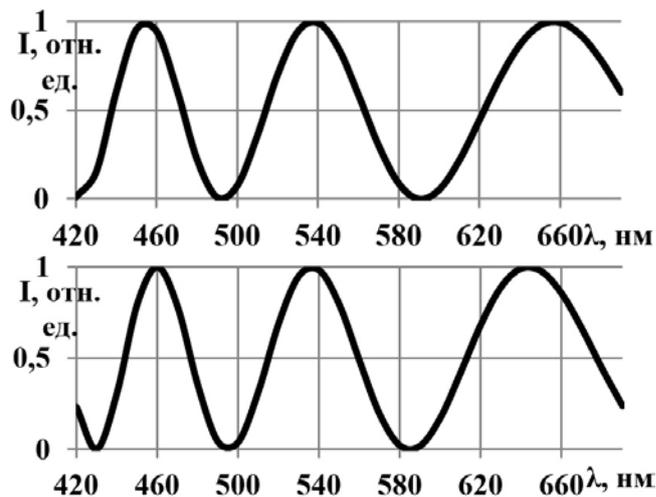


Рис.1. Распределение интенсивности пропускания нормально падающего луча света от длины волны. Скрещенные поляроиды. Толщина слоя ЖК 19,7 мкм.

Рис.2. Распределение интенсивности пропускания нормально падающего луча света от длины волны. Параллельные поляроиды. Толщина слоя ЖК 21,45 мкм.

Можно обеспечить приложенным полем [4] приведение слоя ЖК в ориентационную конфигурацию, оптически эквивалентную, как видно из вышеприведенных примеров, произвольно заданному набору цветовых (спектральных) характеристик, и в том числе, заданной заранее комбинации интенсивностей RGB цветов, то есть так, как это делается в дисплейной технике.

Регулирование оптических свойств

К долговременному фиксированию полученных микроструктур- кристаллизации ЖК, с размерами от долей до десятков микрон, приводит резкое охлаждение ориентированных ЖК-композигов 4-циано-4-октилосидифенил (8ОЦБ) на основе БС-геля [2,3] ниже температуры плавления. Электрическим полем могут быть переориентированы [4] под другое светофильтрующее состояние при нагревании композигов (требует включения соответствующих элементов в конструкцию) выше температуры плавления 8ОЦБ (выше 55°C). Светофильтры аналогично могут быть перерегулированы под другой набор полос пропускания (перекрашены в другой цвет).

Как вариант, можно под прозрачным стеклом располагать слой ПДЖК (полимерно-дисперсные ЖК) [5] с соответствующими размерами (см. выше про опаловые стекла и структуры в них) ЖК структур, и тогда можно управлять их светорассеивающими свойствами, а уже под слоем с

ПДЖК располагать слой с управляемыми (перенастраиваемыми) светофильтрами на основе ЖК-композитов. Кроме того, упомянутые выше новые ЖК-композиты как раз и есть аналог ПДЖК, дискретно перенастраиваемый и в настроенном состоянии энергонезависимый, как и светофильтры на их основе.

Таким образом, возможно приводить окраску поверхности (например, летательного аппарата на малой высоте – на фоне поверхности) в максимальное соответствие характерным цветам и геометрическим формам цветных пятен на фоновой поверхности в режиме постоянной малозаметности для оптико-электронных систем. Под конкретные (явно преобладающие) оптические свойства фона подбирается оптимальное сочетание частично прозрачного (опалового) стекла с predeterminedными характеристиками и управляемого цветного (светофильтрующего) слоя под ним.

В сочетании с бортовой видеосистемой, анализирующей естественный фон, можно обеспечить, чтобы под несколькими разными углами обзора определенный участок поверхности сливался с фоном на каждом из направлений обзора (казался как бы прозрачным).

Можно применять перекрашиваемые таким образом элементы (крупные пиксели) для больших рекламных экранов, в том числе таких, на которых под разными углами обзора видно разное содержание (информация). Функционируют в рассеянном (солнечном) свете, а ночью можно подсвечивать их извне. Время смены информации составляет порядка нескольких секунд. Также может быть востребовано в осветительной технике для специальных светотехнических режимов.

Кроме того, можно использовать такого рода сочетание верхнего светорассеивающего и нижнего управляемого светофильтрующего (перекрашиваемого) слоя в уличных экранах, отображающих визуальную информацию при естественном свете (ночью просто освещать их).

Сами по себе светорассеивающие слои перспективны для проекционных экранов, эксплуатируемых как в помещениях, так и на улице, в том числе, как при естественном свете, так и при искусственном освещении, а также в рекламных элементах и вывесках, выгодно обыгрывающих, например, освещение фарами проезжающих автомобилей.

Выводы

Разработаны светофильтрующие элементы, основанные на ориентированных ЖК-композитах 4-циано-4-октилоксидифенил (8ОЦБ) на основе БС-геля, в сочетании с опаловым стеклом с predeterminedными характеристиками (или в сочетании с ПДЖК) позволяющие управлять анизотропными светорассеивающими свойствами поверхностного покрытия.

Предложены возможные варианты использования новых материалов с управляемым анизотропным светорассеиванием в цветомаскирующих покрытиях, рекламно-информационных экранах, осветительном оборудовании.

Отмечены значительные перспективы применения предложенных в данной работе двухслойных анизотропных спектрально светорассеивающих систем в средствах отображения визуальной информации различного назначения.

Материалы на базе опаловых стекол и исследованных ЖК-композитов могут быть использованы в проекционной и дисплейной технике, оптоэлектронике.

Список литературы

1. Царева Е.В. Ювелирные эмали для благородных металлов: дис. канд. техн. наук. – М, 2012. – С. 62-63.
2. Мащенко В.И. Особенности формирования микроструктуры жидкокристаллических композитов на основе боросилоксана / В.И. Мащенко, Ю.О. Шашкова, А.С. Соломатин, В.В. Беляев // Вестник Московского Государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. - 2017. - №2. - С.34 - 45.
3. Мащенко В.И. Микроструктуры жидкокристаллических композитов на основе боросилоксана. Оптические свойства дисперсной жидкокристаллической структуры на их основе / В.И. Мащенко, А.С. Соломатин, Ю.О. Шашкова, В.В. Беляев // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. - 2017. - № 3. - С.97 – 107. DOI: 10.18384/2310-7251-2017-3-97-107
4. Невская Г.Е. Адаптивные линзы на основе жидких кристаллов. / Г.Е. Невская, М.Г. Томилин // Оптический журнал. – 2008. – Т.75. – №9. – С.35-48.
5. Коншина Е.А. Оптика жидкокристаллических сред. – СПб: СПб НИУ ИТМО, 2012. – 99 с.

УДК 666.3.022.41

Трапезникова Е.С., Макаров Н.А.

СПОСОБЫ ДЕКОРИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР С ЦЕЛЬЮ СВЯЗЫВАНИЯ С КЕРАМИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ (ОБЗОР)

Макаров Николай Александрович: д.т.н., профессор, профессор кафедры керамики и огнеупоров;
Трапезникова Екатерина Станиславовна: студентка 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: trapeznikova_97@mail.ru;
 Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия.

Рассмотрены основные способы декорирования углеродных нанотрубок с целью повышения прочности межфазного сцепления МУНТ-керамика.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, декорирование, композиты, керамика.

DECORATION OF CARBON NANOSTRUCTURES IN ORDER TO BIND A CERAMIC MATRIX (REVIEW)

Trapeznikova E.S., Makarov N.A.

The main methods for decorating carbon nanotubes with the aim of increasing the strength of interfacial adhesion of MWNTs-ceramics are considered.

Keywords: carbon nanotubes, decoration, composites, ceramic

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются материалом, который привлекает внимание многих исследователей из-за своих свойств и применяется в различных областях. Они показывают хорошие механические, электрические и термические характеристики. Так, например, нанотрубки в 50-100 раз прочнее стали, а также имеют модуль упругости вдвое больше, чем обычные углеродные волокна. Это объясняет их применение в создании керамических композитов с повышенной прочностью и трещиностойкостью [1].

Однако углерод химически инертен, что является причиной плохого межфазного взаимодействия между многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ) и матрицей и, следовательно, это ухудшает свойства синтезируемых композиционных материалов. Таким образом, одной из главных проблем при создании таких материалов является улучшение межфазного сцепления МУНТ с керамической матрицей. Для этого предварительно проводят декорирование МУНТ, т.е. модифицирование их боковой поверхности материалом, обладающим сродством к материалу матрицы [2].

Декорирование углеродных нанотрубок может проводиться как металлами (Cu, Al), так и оксидами металлов (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2), карбидами и нитридами металлов. Перечень подобных веществ может быть продолжен [3]. Впервые попытки декорирования МУНТ были предприняты в 1994 году профессором Аджаян и его сотрудниками. На сегодняшний день существует достаточно большое количество способов декорирования МУНТ, которые могут быть разделены на две группы. Декорирование можно проводить непосредственно осаждением или выращиванием наночастиц на поверхности нанотрубок, либо же присоединением заранее полученных наночастиц путем их ковалентного связывания через органические фрагменты [4].

К первой группе относятся такие методы как: электроосаждение, гидротермальный, золь-гель метод, осаждение из растворов и газовой фазы и т.д. Самым перспективным является метод осаждения из газовой фазы металлоорганических соединений (МОСВД).

Достоинства этого метода заключаются в большом выборе летучих металлоорганических соединений, температура процесса варьируется от 150 до 500 °С, а также возможность регулирования толщины и состава осаждаемого покрытия [5].

Нанесение на МУНТ гидроксида и оксида алюминия может быть осуществлено термическим или химическим разложением изопропоксида алюминия $Al(O-i-Pr)_3$, нитрата алюминия ($Al(NO_3)_3$), трихлорида алюминия ($AlCl_3$), или при окислении смеси порошка алюминия и МУНТ воздухом или кислородом с образованием нанотрубок Al_2O_3 [3]. При выдержке этой же смеси в атмосфере NH_3 при температуре в пределах от 300 до 500 °С образуются частицы AlN . Синтез Al_2O_3 /МУНТ также может быть осуществлен методом МОСВД, где в качестве исходного реагента выступает ацетилацетонат алюминия. Благодаря вышеперечисленным преимуществам этого метода были получены материалы с различной толщиной покрытия (от 10 до 100 нм), сплошностью и степенью кристалличности. Аналогичным способом были получены Cr_2O_3 /МУНТ и Fe_2O_3 /МУНТ [6].

В работе [7] получены композиты МУНТ- Al_2O_3 с содержанием МУНТ 1 об. %. Предварительно МУНТ покрывали наночастицами бемита при введении суспензии МУНТ в золь бемита, с последующим введением полученной суспензии в суспензию оксида алюминия. Прокаливание полученного порошка при температуре 500 °С привело к превращению бемита в γ - Al_2O_3 , что подтверждается РФА (рис. 1). После микроволнового спекания при температуре 1520 °С образцы имели ударную вязкость приблизительно на 37% выше, чем образцы без МУНТ. Покрытие на МУНТ также улучшило их распределение в образцах.

Модифицирование МУНТ наночастицами диоксида циркония проводят с использованием золь-гель метода, описанного в работе [8]. Очищенные МУНТ помещали в золь оксихлорида циркония, этанола и воды и затем обрабатывали ультразвуком. После проводили декантирование избытка золя, а МУНТ подвергали сушке при комнатной температуре. Для увеличения толщины покрытия аналогичная процедура

проводилась трехкратно с последующим спеканием. В результате были получены покрытия толщиной порядка 10 нм (рис. 2.). Исследования показывают наличие на поверхности МУНТ как моноклинной, так и тетрагональной фазы диоксида циркония. Использование МУНТ с покрытием диоксида циркония, находящегося в тетрагональной фазе, перспективно в создании керамических композиционных материалов на основе оксида алюминия, упрочненного диоксидом циркония и МУНТ.

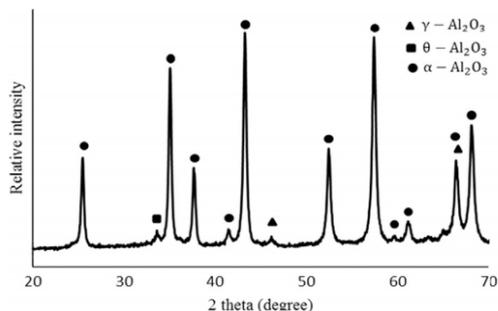


Рис. 1. РФА композитного порошка, прокаленного при 500 °С [7].

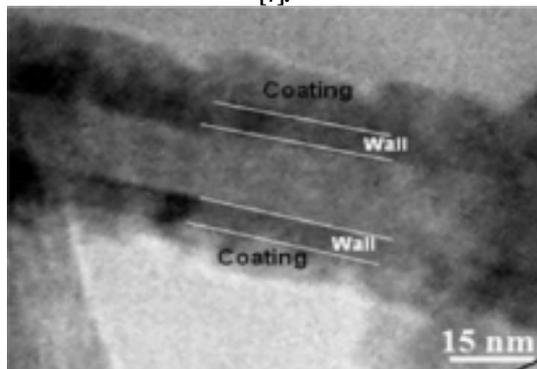


Рис. 2. ПЭМ изображение покрытых и спеченных МУНТ [8].

Известен способ получения ZrO_2 /МУНТ путем разложения смеси $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ – этанол с диспергированными МУНТ в сверхкритическом растворе диоксида углерода при относительно низких температурах. Регулирование толщины покрытия можно осуществлять варьированием соотношения $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ /МУНТ. Данное покрытие можно также синтезировать гидротермальной обработкой МУНТ в водном растворе $ZrOCl_2$ при 150 °С [9].

Нанесение на поверхность МУНТ покрытий из карбида титана может быть осуществлено электронно-лучевым испарением титана с последующим его осаждением, нагреванием смеси $TiCl_3 + TiH_2$ с МУНТ в вакууме при 550-750 °С, а также осаждением в вакууме из паров $TiCl_4$. Недостатками этих методов в основном является многостадийность процесса. В исследовании [2] представлен способ получения покрытия путем МOCVD, заключающийся в создании в реакторе предварительного разряжения, пропускание металлорганического соединения титана через нагретые УНТ и его разложению на их поверхности. В качестве исходного реагента был использован бис(циклопентадиенил)титандихлорид. $(C_5H_5)_2TiCl_2$.

Декорирование МУНТ наночастицами SiO_2 может быть реализовано золь-гель методом. Как правило, исходным реагентом является тетраэтоксисилан

$(C_2H_5O)_4Si$. В работе [10] на МУНТ были выращены наночастицы диоксида кремния уже на функционализированных нанотрубках путем их взаимодействия с $(C_2H_5O)_4Si$.

Взаимодействие SiO_2 с МУНТ при высоких температурах позволяет получить покрытия карбида кремния (SiC). Образование такого покрытия также возможно при отжиге МУНТ с нанесенными частицами кремния. Для модификации МУНТ аморфными пленками нитрида и карбида кремния применяется плазмохимическое осаждение из смеси SiH_4 с C_2H_2/NH_3 (в зависимости от целевого продукта) [3]. Так, материалы из карбида кремния, упрочненные МУНТ, нашли свое применение в военной технике.

Таким образом, одним из условий для образования прочных керамических композиционных материалов является хорошее сцепление МУНТ и керамической матрицы. Обеспечить это можно модифицированием боковой поверхности – декорированием. При этом для лучшего взаимодействия нанотрубки должны содержать фазу схожую с матрицей.

Список литературы

1. Сухно И.В., Бузько В.Ю. Углеродные нанотрубки. Часть 1. Высокотехнологичные приложения. – Краснодар, 2008. – 55 с.
2. Патент РФ 2612247 03.03.2017 Способ получения гибридного материала на основе многостенных углеродных нанотрубок с покрытием карбида титана.
3. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: учеб. пособие. – М.: Университетская книга, Логос, – 2006. – 376 с.
4. V. Kharisova, Decoration of carbon nanotubes with metal nanoparticles: Recent trends/ V. Kharisovac, O. Kharisova, U.Méndez [et.al.]/ Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry. 2015. – P. 1-58.
5. Егоров В.А. Новые гибридные материалы на основе углеродных нанотрубок: Автореф...дис. кан. хим. наук. – Нижний Новгород.: 2012. – 25 с.
6. Кремлев К.В. Новые гибридные наноматериалы на основе углеродных нанотрубок, декорированных тонкими покрытиями оксида хрома, оксида железа и оксида алюминия // XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов». Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2016, 426.
7. Ghobadi H et.al. Microwave-assisted sintering of Al_2O_3 -MWCNT nanocomposites/ H.Ghobadi, T. Ebadzadeh, Z. Sadeghian, Hadi Barzegar-Bafrooei, Ali Nemati // Ceramic International. – 2017. - № 43. – P. 6105-6109.
8. R. Manivannan Thermal Stability of Zirconia-coated Multiwalled Carbon Nanotubes /R. Manivannan, Alex Daniel, I. Srikanth [et.al.]/ Defence Science Journal. – 2010. – V. 60. – № 3. – P.337-342.
9. Z.Sun et.al. Synthesis of ZrO_2 -Carbon Nanotube Composites and Their Application as Chemiluminescent Sensor Material for Ethanol/ Z. Sun, X. Zhang, Na Na, [et.al.]/ J. Phys. Chem. B – 2006. № 110. – P. 13410-13414.
10. M. Bottini Covalent decoration of multi-walled carbon nanotubes with silica nanoparticles/ M. Bottini, L. Tautz, H. Huynh // Chemical Communications. – 2005. – P. 758–760.

УДК 666.3; 666.3.016; 546.05

Ульянова А.В., Сенина М.О., Лемешев Д. О.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ ДОБАВКИ ОКСИДА ГАЛЛИЯ НА ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Ульянова Алена Владимировна, студентка 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: Ulianovaav@mail.ru

Сенина Марина Олеговна, ассистент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Лемешев Дмитрий Олегович, к.т.н., 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 рассматривается получение плотной керамики на основе алюмомагниевого шпинели со спекающей добавкой оксида галлия из порошков прекурсоров шпинели, полученных методом обратного гетерофазного соосаждения. Изучено влияние способа введения добавки оксида галлия на керамические свойства изделий.

Ключевые слова: алюмомагниевого шпинель, спекающие добавки, оксид галлия, твердые растворы

INFLUENCE OF THE METHOD OF ADDITIVE ADDITIVES OF GALLIUM OXIDE ON PRODUCING DENSE CERAMICS BASED ON MAGNESIUM ALUMINATE SPINEL

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

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

The producing of dense ceramics based on magnesium aluminate spinel with a sintering additive of gallium oxide powders of precursor of spinel obtained by the method of reverse heterophase coprecipitation considered in this article. The influence of the method of introducing gallium oxide additives on ceramic properties of products is studied.

Keywords: Magnesium aluminate spinel, sintering addition, gallium oxide, solid solutions.

Алюмомагниевого шпинель (АМШ) - является уникальным материалом для создания бронематериалов. Она обладает не только прекрасными механическими свойствами несмотря на невысокую плотность ($3,58 \text{ г/см}^3$), по сравнению с металлами, но и позволяет создавать элементы с высокими значениями светопропускания (до 95 %) в видимой области, ввиду изотропности своей структуры. Получение материала из алюмомагниевого шпинели отличается относительно коротким временем проведения синтеза без использования специального дорогостоящего оборудования по сравнению с производством брони из оксинитрида алюминия, аналога шпинели [1,2].

Для получения таких материалов необходимо применять химические методы подготовки шихты. Одним из 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. Обязательным условием создания плотной прозрачной керамики является полное отсутствие пористости в ней. Алюмомагниевую шпинель достаточно трудно спечь до плотного, беспористого состояния, применяя стандартные методы спекания. Как известно, обжиг алюмомагниевого шпинели проходит при температурах порядка $1900 \text{ }^\circ\text{C}$, при таких высоких температурах происходит процесс рекристаллизации, в результате чего в материале образуются поры, которые влекут за собой понижение керамических свойств изделия. Эту

проблему можно решить путем специальных методов спекания, искровое плазменное спекание, горячее прессование, горячее изостатическое прессование [3].

Существует альтернативный метод достижения плотного состояния материала. Суть этого метода заключается в введении спекающих добавок, например, Ga_2O_3 , V_2O_5 , LiF и некоторых других соединений в алюмомагниевую шпинель. Это благоприятно влияет на понижение температуры спекания и подавление высокоскоростного роста зерен, что способствует понижению пористости материала и увеличению светопропускания, за счет того, что позволяет получать прозрачную керамику в вакууме без приложения давления.

Наиболее перспективными добавками являются те, которые образуют твердые растворы. Ими могут быть оксиды галлия, скандия или других редкоземельных элементов, которые будут способствовать образованию твердых растворов с MgO и Al_2O_3 . Перечисленные добавки играют большую роль в образовании твердых растворов в обеих подрешетках шпинели с возникновением вакансий, что обеспечит на этапе спекания достижение плотности близкой к теоретической. В данной работе используется спекающая добавка оксида галлия, которая является более экономически выгодной по сравнению с другими.

Целью работы является исследование влияния способа введения спекающей добавки оксида галлия на свойства керамики на основе алюмомагниевого

шпинели, полученной методом обратного гетерофазного соосаждения.

Экспериментальная часть

Высокодисперсные порошки двойного гидроксида магния-алюминия строго стехиометрического состава, $MgAl_2(OH)_8$, являющиеся прекурсором алюмомагниевого шпинели, синтезированы методом обратного гетерофазного соосаждения, поскольку данный метод не требует применения специального оборудования и высоких температур, а также характеризуется относительно коротким временем проведения реакции. В качестве исходных компонентов для синтеза использовали водные нитраты алюминия и магния ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$), взятые в соотношении 50:50 мол. % в пересчете на оксиды.

Температура термообработки прекурсора для получения фазы АМШ была подобрана на основании результатов дифференциально-термического анализа, которая составляет 1200 °С. Далее был проведен рентгенофазовый анализ, результаты которого свидетельствуют о получении соединения стехиометрического состава, где алюмомагниевого шпинель - единственная кристаллическая фаза (рис. 1).

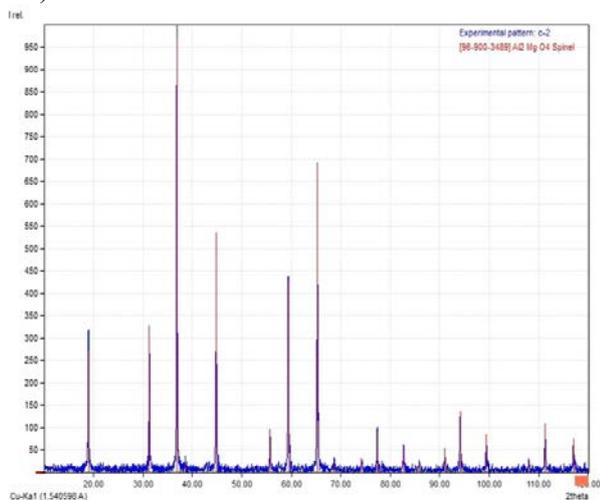


Рис. 1 – Дифрактограмма $MgAl_2O_4$, полученной при 1200 °С.

Анализ микроструктуры порошка прекурсора и шпинели проводился на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) марки Tescan MIRA III XMU, результаты которого представлены на рисунке 2 (а, б).

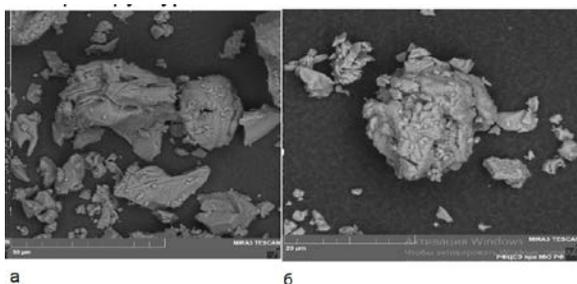


Рис. 2 – Фотографии микроструктуры порошка а) прекурсора, б) шпинели.

Как видно по фотографиям, прекурсор и шпинель имеют полифракционный состав с частицами разной формы и размеров. В результате такого состава в материале могут образоваться поры.

Для обеспечения получения плотного материала с минимальной пористостью вводили спекающую добавку, оксид галлия, в виде соли нитрата галлия. Добавка вводилась различными методами: в порошок шпинели и в порошок прекурсора. Спекание образцов проводили при температурах 1750 °С. Результаты представлены на рисунках 3, 4.

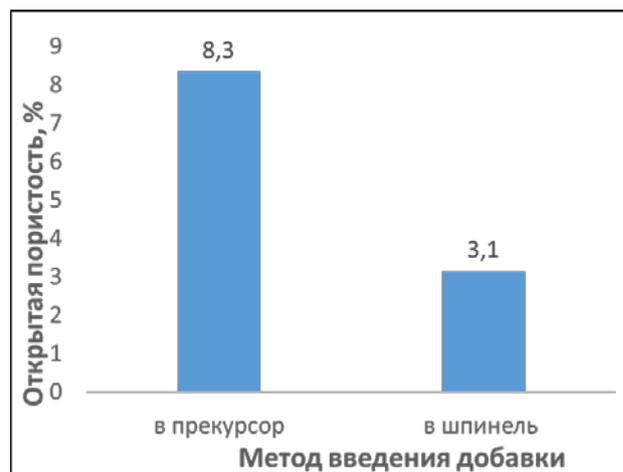


Рис. 3 – Влияние метода введения добавки на открытую пористость образцов.

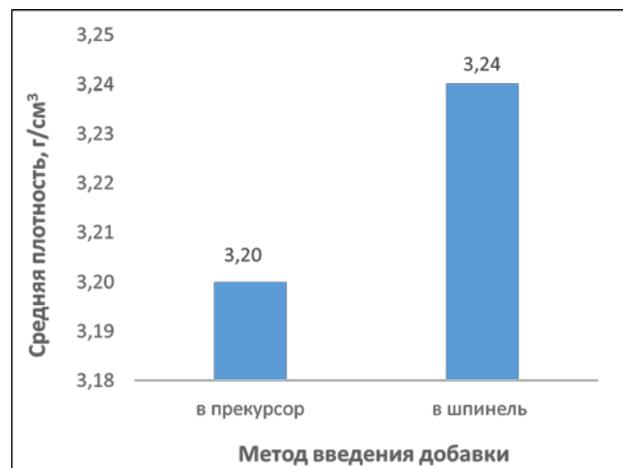


Рис. 4 – Влияние метода введения добавки на среднюю плотность образцов.

При введении добавки в шпинель свойства образцов выше, чем при введении добавки в прекурсор, что может быть связано с более полным прохождением реакции дефектообразования и формирования твердого раствора с кубической решеткой. Полученная в ходе эксперимента средняя плотность составляет 91 % от теоретической.

На рисунке 5 (а) представлена фотография образца, полученного методом введения добавки в алюмомагниевого шпинель. Как видно, образец не достиг прозрачности даже близкой к теоретическим значениям. На рисунке 5 (б) показана микроструктура образца.

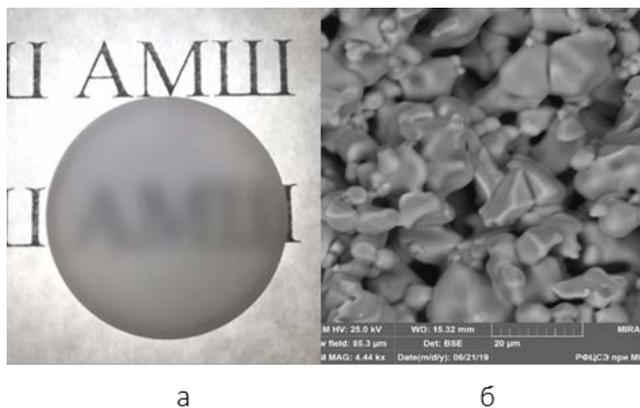


Рис. 5 – а) Внешний вид образца из АМШ, б) Микроструктура образца.

Образец имеет однородную структуру, включающую небольшое количество межкристаллических и внутрикристаллических пор, что негативно отразилось на светопропускании образца.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Российского химико-технологического
университета им. Д.И.Менделеева. Номер проекта
2020-21.*

Список литературы

1. Е.С. Лукин. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть 3. Микроструктура и процессы рекристаллизации в керамических оксидных материалах // Огнеупоры и техническая керамика. 1996.– №7.
2. Лукин Е. С., Попова Н. А., Глазачев В. С., Павлюкова Л.Т., Куликов Н. А. Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития // Конструкции из композиционных материалов. - 2015. - № 3. - С. 24-36.
3. Kong, L.B., Huang, Y.Z., Que, W.X., Zhang, T.S., Li, S., Zhang, J., Dong, Z.L., Tang, D.Y. Transparent Ceramics / Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering. – 2015.

УДК 544.478

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

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ce_xZr_{1-x}O_2$ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ
МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ $Mo_2C/Ce_xZr_{1-x}O_2/Al_2O_3$ **Урбанов Андрей Витальевич**, студент 2 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, зав. кафедры химической технологии керамики и огнеупоровРоссийский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20*Золь-гель методом получены мембранные катализаторы состава $Mo_2C/Ce_xZr_{1-x}O_2/Al_2O_3$. Синтезированные образцы охарактеризованы с точки зрения морфологии, характеристик пористой структуры и каталитической активности в реакции углекислотной конверсии метана.***Ключевые слова:** мембранные катализаторы, золь-гель метод, карбид молибдена, твердый раствор, оксиды церия и цирконияINFLUENCE OF THE COMPOSITION OF $Ce_xZr_{1-x}O_2$ SOLID SOLUTIONS ON THE
CHARACTERISTICS OF $Mo_2C/Ce_xZr_{1-x}O_2/Al_2O_3$ MEMBRANE CATALYSTS

Urbanov A.V., Gavrilova N.N., Makarov N.A.

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

*Composite membrane catalysts $Mo_2C/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Al_2O_3$ were obtained by sol-gel method. The synthesized samples are characterized in terms of morphology, characteristics of the porous structure and catalytic activity in the reaction of carbon dioxide conversion of methane.***Keywords:** membrane catalysts, sol-gel method, molybdenum carbide, solid solution, ceria-zirconia.

Мембранный катализатор (МК) – устройство, позволяющее осуществлять интенсификацию каталитических процессов. Основными компонентами, из которых состоит мембранный катализатор являются: мембрана и каталитически активное вещество (катализатор) [1].

Как известно, практически все высокотемпературные каталитические процессы протекают в условиях внутридиффузионного торможения. При таких условиях, внутренняя поверхность гетерогенного катализатора оказывается недоступной для исходных реагентов, и химическая реакция протекает на внешней поверхности частицы катализатора. Существует только один способ, чтобы преодолеть эффект внутридиффузионного торможения. Этим способом является уменьшение размеров частиц, из которых изготовлен катализатор [2]. При повышении температуры процесса необходимо использовать катализаторы с развитой удельной поверхностью. Применение в процессе УКМ пористого катализатора позволяет существенно повысить степень использования внутренней поверхности катализатора (при условии, что активный компонент распределен на поверхности мембраны) при осуществлении быстрых и высокотемпературных реакций [3].

Известно, что карбид молибдена является тугоплавким, устойчивым к коксообразованию и в условиях углекислотной конверсии метана, показывающие достаточно высокую активность. Однако, в ходе проведения каталитических реакций

карбид молибдена способен окисляться до неактивного диоксида молибдена [4].

Одним из перспективных способов решения проблемы окисления Mo_2C является применение в качестве стабилизирующего агента твердых растворов оксидов CeO_2 и ZrO_2 [5], которые характеризуются высокой кислородной емкостью и более высокой подвижностью кислорода в кристаллической решетке, чем индивидуальные оксиды, что обеспечивает стабильность работы катализатора в окислительных условиях.

Целью данной работы является изучение влияния состава твердых растворов $Ce_xZr_{1-x}O_2$ на свойства мембранных катализаторов $Mo_2C/Ce_xZr_{1-x}O_2/Al_2O_3$.

Удельная поверхность и характеристики пористой структуры полученных мембранных катализаторов рассчитывались на основании данных по низкотемпературной адсорбции азота. Удельная поверхность характеризует усредненный размер внутренних полостей пористого тела. 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 ВЖН, 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 ВЖН.

Микрофотографии были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа CamScan S2 Cambridge Instrument.

Каталитические свойства полученных образцов изучали в реакторе с МК в интервале температур 830 - 870°C. Смесь диоксида углерода и метана (в эквимолярном соотношении) подавали в мембранный реактор в кольцевое пространство между стенкой реактора и внешней поверхностью мембранного катализатора. Продукты реакции и непрореагировавшие вещества отводили через внутреннее пространство мембранного катализатора.

Анализ газовых смесей проводился с использованием газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000» (СКБ «ХРОМАТЭК», Россия).

Первым этапом работы являлось нанесение молибденовых синей на модифицированную подложку состава $Ce_xZr_{1-x}O_2/Al_2O_3$. Молибденовые

сини с концентрацией 4 мас. % наносились на подложку, высушивались, прокаливались в трубчатой печи в среде азота при температуре 900°C и времени выдержки 1 час, после чего определялись пористые характеристики (табл.1).

При сравнении пористых характеристик полученных мембранных катализаторов с пористыми характеристиками модифицированных подложек состава $Ce_xZr_{1-x}O_2/Al_2O_3$, описанных в работе [6] (табл. 1) можно сделать вывод о том, что введение в состав катализатора карбида молибдена приводит к уменьшению преобладающего размера пор для всей серии образцов (3 – 4 нм), по сравнению с 3 – 18 нм для серии образцов модифицированных подложек.

Это можно объяснить тем, что порошок Mo_2C характеризуется мезопористой структурой, и его введение на поверхность модифицированной подложки вносит большой вклад в пористую структуру образцов. Также при получении карбида молибдена из молибденовых синей, наблюдается образование незначительного количества углерода, обладающего микропористой структурой.

Таблица 1. Характеристики пористой структуры полученных модифицированных подложек и мембранных катализаторов

Состав	$S_{уд}$, м ² /г	ΣV , см ³ /г	$V_{мезо}$, см ³ /г	V_0 , см ³ /г	$d_{пор}$, нм
$Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2/Al_2O_3$	0,89	0,0047	0,0042	0,0004	9
$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$	0,31	0,0014	0,0009	0,0002	3
$Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2/Al_2O_3$	0,25	0,0014	0,0007	0,0001	18
$0.5Mo_2C/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2/Al_2O_3$	1,83	0,0037	0,0030	0,0008	3
$1.0Mo_2C/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$	4,90	0,0072	0,0050	0,0020	4
$0.6Mo_2C/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2/Al_2O_3$	1,12	0,0028	0,0020	0,0006	3
$1.2Mo_2C/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2/Al_2O_3$	7,10	0,0073	0,0050	0,0030	3

Как было сказано выше, углекислотную конверсию метана проводили при $T = 830, 850$ и $870^\circ C$, при различных расходах исходных реагентов ($V = 30, 50, 70, 100$ и 150 мл/мин). После проведения каталитических испытаний было выявлено следующее:

1. Реакция УKM на мембранных катализаторах протекает с образованием CO, H_2 и H_2O .
2. С ростом температуры наблюдается увеличение концентрации продуктов реакции;
3. С уменьшением времени контакта исходных реагентов наблюдается увеличение выхода конечных продуктов.

На основании полученных данных было определено, что с увеличением температуры процесса конверсии исходных компонентов возрастают, причем, более сильные изменения конверсии по метану начинаются после повышения температуры свыше $850^\circ C$.

В данной работе было изучено влияние трех составов твердых растворов. Наибольшей каталитической активностью характеризуются составы $0.5Mo_2C/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2/Al_2O_3$ и $1.0Mo_2C/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$. Так, для составов $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ и $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ характерно наличие кубической структуры, в свою очередь, состав

$Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$ характеризуется тетрагональной структурой.

Также было исследовано влияние содержания карбида молибдена на каталитические свойства образцов мембранных катализаторов. Стоит отметить, что результаты каталитических испытаний для образцов, отличающихся массой активного компонента и с одинаковым составом носителя, заметно отличаются. Образец $1.2Mo_2C/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2/Al_2O_3$ характеризуется более низкими показателями по конверсиям исходных компонентов, чем образец $0.5Mo_2C/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2/Al_2O_3$. Такое явление можно объяснить тем, что удельная каталитическая поверхность образца с меньшим содержанием карбида молибдена будет выше. Вероятно, это связано с тем, что при нанесении большего количества катализатора, не вся его поверхность является доступной для молекул исходных реагентов.

Были рассчитаны значения энергий активации для мембранных катализаторов (табл.2). Полученные величины согласуются со значениями энергии активации, приведенными в литературе [7]. Стоит отметить, что порядок величины энергии активации свидетельствует о том, что каталитический процесс в

указанных условиях протекает в кинетической области.

Получаемый в ходе реакции УКМ синтез газ (табл.2) имеет низкое мольное соотношение компонентом ($H_2/CO < 1$), что позволяет использовать

его для получения диметилового эфира, уксусной кислоты, а также этиленгликоля через формальдегид.

Были определены пористые характеристики образцов мембранных катализаторов после проведения реакции УКМ (табл.3).

Таблица 2. Максимальные показатели, полученные в ходе проведения реакции УКМ

Состав	X(CH ₄), %	X(CO ₂), %	H ₂ /CO	E _а , кДж/моль
0.5Mo ₂ C/Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ /Al ₂ O ₃	63,7	68,4	0,66	321
1.0Mo ₂ C/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ /Al ₂ O ₃	68,1	58,8	0,67	362
0.6Mo ₂ C/Ce _{0,2} Zr _{0,8} O ₂ /Al ₂ O ₃	56,5	50,0	0,55	337
1.2Mo ₂ C/Ce _{0,2} Zr _{0,8} O ₂ /Al ₂ O ₃	28,1	38,7	0,53	206

Таблица 3. Характеристики пористой структуры мембранных катализаторов после проведения реакции УКМ

Состав	S _{уд} , м ² /г	ΣV, см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	d _{пор} , нм
0.5Mo ₂ C/Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ /Al ₂ O ₃ (К)	0,34	0,0025	0,0025	3
1.0Mo ₂ C/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ /Al ₂ O ₃ (К)	0,68	0,0040	0,0020	3
0.6Mo ₂ C/Ce _{0,2} Zr _{0,8} O ₂ /Al ₂ O ₃ (К)	0,60	0,0014	0,0012	3

При сравнении данных (табл.1 и табл.3) видно, что значения удельной поверхности образцов после проведения процесса углекислотной конверсии метана отличается от значений удельной поверхности образцов до проведения каталитических испытаний. Такую зависимость можно объяснить тем, что при получении карбида молибдена из молибденовых синей и глюкозы образуется свободный углерод, обладающий развитой микропористой структурой.

В ходе проведения реакции УКМ углерод выгорает, что приводит к уменьшению удельной поверхности и объема пор. В данном случае изменение пористых характеристик катализатора не связано с дезактивацией или спеканием образца, поскольку с течением времени не наблюдалось падение каталитической активности. Изменение пористых характеристик связано с удалением углерода, не участвующего в реакции.

Таким образом, в ходе работы были получены мембранные катализаторы состава Mo₂C/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ с равномерным распределением карбида молибдена по всей поверхности носителя. Установлено, что пористая структура каталитического слоя определяется структурой нанесенного карбида молибдена. Проведена УКМ на катализаторах Mo₂C/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃. Установлено, что каталитическая активность зависит от состава носителя мембранного катализатора. Определено, что после проведения каталитического акта преобладающий размер пор карбида молибдена не изменился, что говорит о его устойчивости в условиях реакции УКМ. 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 032 - 2020.

Список литературы

1. Кислов В.Р. Углекислотная конверсия метана с использованием мембранных катализаторов на основе двойных карбидов // дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук (05.17.07). - РХТУ им. Д.И. Менделеева. - Москва. - 2017. - С. 135.
2. Александров А.В., Гаврилова Н.Н., Кислов В.Р., Скудин В.В. Сравнение мембранного и традиционного реакторов в условиях углекислотной конверсии метана // Мембраны и мембранные технологии. - 2017. - Т. 7. - № 4. - С. 293 - 302.
3. Дыгнерский Ю.И., Брыков В.П., Мембранное разделение газов. М.: Химия, 1991. - 344 с.
4. 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.
5. Darujati Anna R.S., LaMont D.C., Thomson W.J. Oxidation stability of Mo₂C catalysts under fuel reforming conditions // Applied catalysts. - 2003. - vol. 253. - p. 397-407.
6. Урбанов А.В., Гаврилова Н.Н., Макаров Н.А. Получение мембранных катализаторов на основе Mo₂C/Ce_xZr_{1-x}O₂ золь-гель методом // Успехи в химии и химической технологии. - 2019. - Т. 33. - №4. - С. 133 - 135.
7. Крылов О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Росс. Хим. журнал. - 2000.- Т. 44. - № 1. - с. 19 - 33.

УДК 666.3, 666.651.4, 666.3.016

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

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ **Хусаинов Ильяс Наильевич**, студент 1-го курса магистратуры 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.*Рассмотрено изменение фазового состава порошков в системе $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ при различных температурах синтеза и времени выдержки. Определено, что синтез соединений $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ и $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ возможен при температурах 850-900 °С. При этом, синтезируемые фазы крайне чувствительны к соотношению исходных компонентов.***Ключевые слова:** керамические диэлектрики, LTCC, низкотемпературная со-обжиговая керамика, фазовые превращения**THE INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE PHASE COMPOSITION OF POWDERS IN THE $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ SYSTEM**

Khusainov I.N., Vershinin D.I., Makarov N.A.

«Mendeleev University of Chemical Technology of Russia», Moscow, Russian Federation.

*The change in the phase composition of powders in the $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ system at different temperatures and holding time was studied. It was determined that the synthesis of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ and $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ compounds is possible at temperatures of 850-900 °С. At the same time, the synthesized phases are extremely sensitive to the ratio of the initial components.***Keywords:** ceramic dielectrics, LTCC, low temperature co-firable ceramic, phase transformations

Развитие в области беспроводных телекоммуникаций ВЧ-диапазона с возможностью их миниатюризации стал возможен благодаря активному развитию технологий керамических материалов с низкими диэлектрическими потерями [1]. В связи с этим, научное сообщество обращает огромный интерес на новые материалы на основе диоксида титана, характеризующиеся высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости ϵ_r (20-50) и крайне малыми диэлектрическими потерями $\text{tg } \delta$ ($1 \cdot 10^{-3}$ и ниже). Более того, при условии спекания таких материалов при температурах ниже 961 °С имеется возможность производства электронных компонентов по технологии низкотемпературной со-обжиговой керамики (LTCC, НСК), которая в свою очередь позволяет использовать серебро в качестве металлизации и осуществлять обжиг керамики и вжигание металлизации в одну стадию [2]. К материалам с необходимым уровнем свойств следует отнести соединения в системах $\text{Li}_2\text{O-MgO-TiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$, $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ и др [1, 2]. При этом систематизированная информация по условиям синтеза и термической устойчивости большинства соединений практически отсутствует, а получаемые фазы характеризуются низкой стабильностью. В связи с этим, условия синтеза соединений в перечисленных системах сильно отличаются в различных источниках.

В данном исследовании, с целью уточнения условий синтеза, а также оптимизации режимов получения порошков соединений необходимого фазового состава, были рассмотрены и синтезированы порошки в одной из наиболее

перспективных систем – $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$. Наилучшими диэлектрическими свойствами из данной системы характеризуются тройные соединения состава $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ и $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (соотношение оксидов 1:1:3 и 1:3:4 соответственно) [3]. Температура синтеза соединений, лежит в диапазоне 850-900 °С [4-6].

В качестве исходных материалов для синтеза порошков различного состава использовали Li_2CO_3 , ZnO , TiO_2 квалификации «ч» и выше. Порошки в соответствии с заданными соотношениями и учетом потерь при прокаливании смешивали в мельнице планетарного типа в среде ацетона в течение 24 ч. Полученную суспензию высушивали при температуре 75 °С, после чего порошок просеивали через сито № 05. Полученные порошки исследовали при помощи дифференциально-термического анализа (ДТА). Далее проводили синтез порошков соединений в свободной засыпке в печи на воздухе при следующих условиях:

- 1) $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ при температурах синтеза 850 и 900 °С и выдержке при конечных температурах – 4 ч;
- 2) $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ при температуре 900 °С и выдержках в течение 4 и 8 ч.

Фазовый состав полученных порошков исследовали при помощи рентгенофазового анализа (РФА) и петрографического анализа.

Исходя из результатов ДТА порошка для синтеза соединения $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ (рис. 1), можно говорить об образовании необходимой фазы, а также о разложении карбоната лития в процессе нагревания. При температуре 496 °С наблюдается эндотермический пик, сопровождающийся потерей

массы до 90 % и соответствующий разложению карбоната. Первая экзотермическая реакция - образование фазы состава Li_2TiO_4 , начинается при 676°C и заканчивается, предположительно при 774°C . Второй экзотермический эффект достигает максимума при температуре 813°C и соответствует образованию фазы $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$.

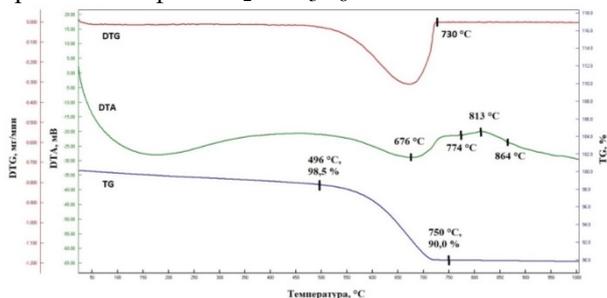


Рис. 1. Результаты ДТА порошка для синтеза $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$

Результаты РФА порошков, полученных при синтезе $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ представлены на рисунке 2.

При температуре синтеза 850°C (рис. 2, а) преобладает фаза состава $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$, также присутствует TiO_2 . Дополнительно, петрографический анализ подтверждает наличие свободных Li_2O , ZnO в малых количествах.

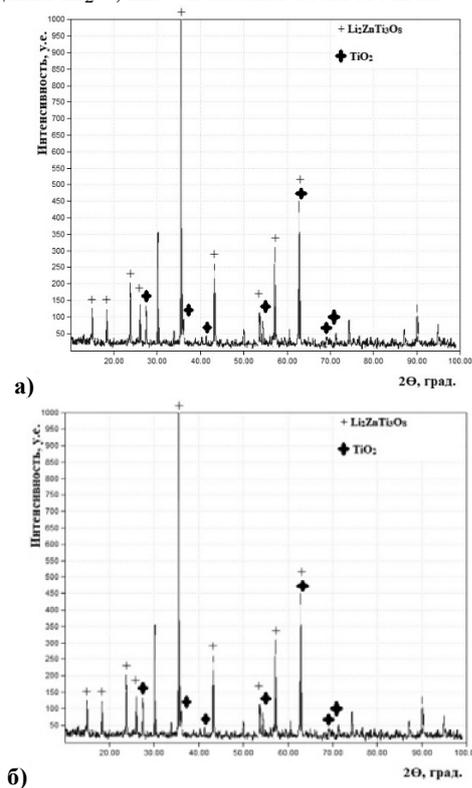


Рис.2. Результаты рентгенофазового анализа порошков, полученных при синтезе $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$
а) 850°C , б) 900°C

При температуре синтеза 900°C (рис. 2, б) наблюдается формирование фазы необходимого состава - $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$. При этом, наблюдается наличие свободного TiO_2 в виде анатаза в количестве 3 %. Наличие вышеперечисленных фаз подтверждено петрографическим анализом.

Таким образом, синтез необходимого соединения начинается при температуре выше 850°C и при

температуре 900°C формируется максимальное ее количество. Наличие свободного TiO_2 в количестве 3 % свидетельствует о неточном расчете навесок исходных компонентов.

На рисунке 3 изображены результаты ДТА для порошка соединения $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, на которых подтверждается формирование фаз $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и Zn_2TiO_4 . Также можно говорить о разложения Li_2CO_3 , что подтверждается эндотермическим пиком с минимумом при 685°C , характеризующимся потерей массы до 92,4 %. При температурах 753°C и 801°C наблюдаются максимумы для двух экзотермических пиков, которые соответствуют синтезу вышеперечисленных фаз.

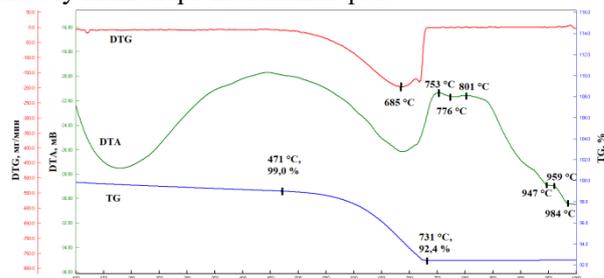


Рис. 3. Результаты ДТА порошка для синтеза $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Результаты РФА для порошков, полученных при синтезе $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, представлены на рисунке 4.

Оба синтеза проводили при температуре 900°C . При выдержке 4 часа (рис. 4, а) наблюдается присутствие фаз $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в количестве ~60 % и Zn_2TiO_4 ~40 %. Оксиды исходных компонентов в свободном виде отсутствуют. При увеличении выдержки до 8 часов (рис. 4, б) изменений в количественном содержании фаз не наблюдается.

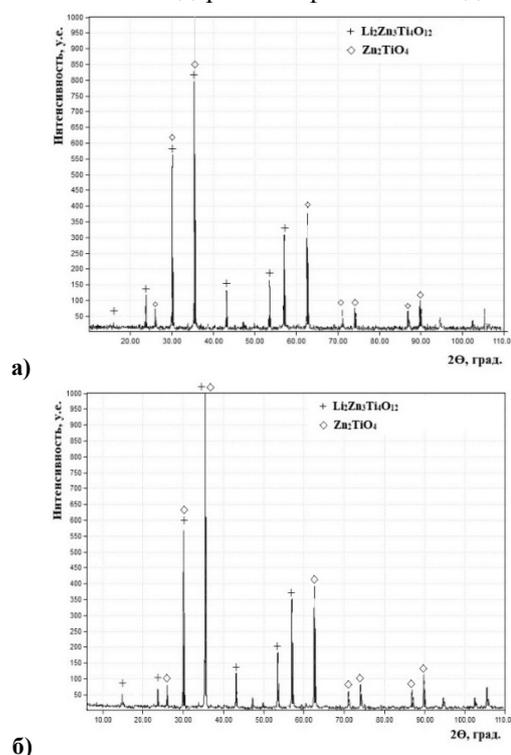


Рис. 4. Результаты рентгенофазового анализа порошков, полученных при синтезе $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
а) 900°C , 4 часа выдержка б) 900°C , 8 часов выдержка

Вероятно, в данном случае наблюдается недостаток Li_2O , вследствие чего образование искомой фазы $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ протекает лишь до того момента, пока имеется достаточное количество Li_2O , а затем, из оставшихся свободных оксидов ZnO и TiO_2 формируется побочная фаза Zn_2TiO_4 . Тем не менее, температуры синтеза $900\text{ }^\circ\text{C}$ достаточно для начала фазового образования, о чем свидетельствует наличие необходимой фазы $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Так, исходя из результатов петрографии, РФА и ДТА, полностью синтез порошка $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ заканчивается при $900\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 4 часа. При более низких температурах присутствуют остатки непрореагировавших исходных оксидов. Однако согласно результатам ДТА максимальная скорость формирования фазы $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ соответствует температуре $813\text{ }^\circ\text{C}$. Таким образом, оптимальными условиями синтеза будет температура $850\text{ }^\circ\text{C}$ при условии некоторого увеличения времени выдержки при конечной температуре. Синтез при $850\text{ }^\circ\text{C}$ позволит сохранить высокую дисперсность порошка и избежать излишнего роста кристаллов, а также сохранить высокую дефектность порошка.

При синтезе порошка $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ наблюдается наличие двух фаз - $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и Zn_2TiO_4 , что также подтверждается результатами ДТА, РФА и петрографии. Присутствие побочной фазы обусловлено недостаточным количеством Li_2CO_3 . Повышение точности навески исходных компонентов позволит избежать формирования побочной фазы. Тем не менее, установлено, что оптимальными условиями синтеза является температура синтеза $900\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 4 часа. Дальнейшее увеличение выдержки при конечной

температуре приводит лишь к совершенствованию кристаллической решетки порошка, что нежелательно, так как понижает его активность к последующему спеканию.

Литература

1. Sebastian M.T., Ubic R., Jantunen H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties // International Materials Reviews. 2015. Iss. 60, № 7. P. 392-412.
2. Sayyadi-Shahraki A. et al. A new temperature stable microwave dielectric ceramic with low-sintering temperature in Li_2TiO_3 - $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ system // Journal of alloys and compounds. 2014. Iss. 597. P. 161-166.
3. Zhang Y.D., Zhou D. Pseudo phase diagram and microwave dielectric properties of Li_2O - MgO - TiO_2 ternary system // Journal of the American Ceramic Society. 2016. Iss. 99. №. 11. P. 3645-3650.
4. Zitani M.K. et al. Microstructural and microwave dielectric properties of LZT ($\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$) ceramics sintered in presence of bismuth borate glass for LTCC applications // Ceramics International. 2018. Iss. 44. №. 4. P. 4016-4026.
5. Hou M., Chen G., Bao Y., Yang Y., Yuan C. Low-temperature firing and microwave dielectric properties of LBS glass-added $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ceramics with TiO_2 // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2012. № 23. P. 1722-1727.
6. Sayyadi-Shahraki A., Taheri-Nassaj E. Low temperature cofirable $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ microwave dielectric ceramic with Li_2O - ZnO - B_2O_3 glass additive. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2014. № 25. P. 355-360.

УДК 666.7:66.083

Чувикина М.С., Рогова А.Н., Адршина Е.А., Вартамян М.А., Беляков А.В.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Чувикина Мария Сергеевна, студент 1 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, инженер-исследователь, e-mail: mchuvikina@imet.ac.ru;

Рогова Алена Николаевна, студент 1 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, инженер-исследователь,

Адршина Елена Анатольевна, аспирант 4-го года обучения;

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

Беляков Алексей Васильевич, д.х.н., профессор, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров.

¹ Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

² Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия.

В работе обсуждаются физико-механические свойства (модуль упругости, твердость) образцов из поликристаллического НРНТ алмаза до и после термической обработки. Представлены результаты оценки режущих свойств термообработанного образца.

Ключевые слова: сверхтвердые материалы, поликристаллический алмаз, механические свойства.

STUDY OF THERMAL CURING EFFECT ON MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE INSTRUMENTAL MATERIAL BASED ON POLYCRYSTALLINE DIAMOND

Chuvikina Maria Sergeevna^{1,2}, Rogova Alena Nikolaevna^{1,2}, Adrshina Elena Anatol'evna², Vartanyan Maria Alexandrovna¹, Belyakov Alexey Vasil'evich¹,

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

²A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Moscow, Russia

The paper discusses mechanical properties (modulus of elasticity, hardness) of polycrystalline HPHT diamond samples before and after heat treatment. Cutting behavior of cured samples is presented.

Keywords: superhard materials, polycrystalline diamond, mechanical properties.

В машиностроении для изготовления режущего и абразивного инструмента широко используют как природные (алмаз, кварц, корунд), так и синтетические (кубический нитрид бора, электрокорунд, карбид бора, карбид кремния) материалы [1]. Сверхтвердыми инструментальными материалами (СТМ) называют материалы, которые имеют твердость свыше 40 ГПа, типичным их представителем выступает природный алмаз [2]. Основными требованиями к СТМ являются высокий модуль упругости, твердость и износостойкость.

Для лезвийной обработки в виде вставок и напайных кромок применяют природные и синтетические (CVD и PCD) алмазы, кубический нитрид бора. Для абразивной обработки материалов также используют алмазы (природные и синтетические) и кубический нитрид бора, кроме этого применяют электрокорунд нормальный и белый, карбиды кремния и бора, некоторые оксиды (алюминия, хрома, железа) и горные породы [3]. Все виды износостойких покрытий должны удовлетворять следующим условиям, необходимым для увеличения длительности эксплуатации: высокая микротвердость и не менее чем полуторакартное превышение твердости покрытия над таковой инструмента.

Цель работы – изучение влияния термической обработки на физико-механические свойства и эксплуатационные характеристики СТМ на основе поликристаллического PCD-алмаза.

Исследование проводили на материале системы $C_{алм} - V_{аморф} - C_{аморф}$ с высоким (более 70 %) массовым содержанием алмаза. В качестве исходных компонентов использовали порошок технического алмаза, бора аморфного и сажи ламповой, которые диспергировали в среде гексана в ультразвуковом диспергаторе Hielscher UP200ST (Hielscher Ultrasonics GmbH, Германия), мощность воздействия составляла 120 Вт, продолжительность обработки 5 мин. Затем дисперсию при постоянном перемешивании упаривали при температуре 70 °С до полного удаления гексана и упаковывали шихту в герметичную капсулу. Образцы в форме цилиндров диаметром 8 и толщиной 5 мм (режущая пластина формы R по ГОСТ 28762-90 [4]) получали на одноосном гидравлическом прессе усилием 2000 тс методом спекания при высоком давлении (6 ГПа) и температуре (1600 °С) с выдержкой в ячейке высокого давления 20 с (НРНТ-метод). Повторную термообработку проводили при температуре 1200 °С в защитной среде без приложения давления.

Микроструктуру образцов и однородность распределения фаз оценивали по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСА) с использованием растрового электронного микроскопа Helios Nanolab 600i (FEI, США) с энерго-дисперсионным спектрометром EDAX (АМТЕК, США). Значения модуля упругости $E_{инд}$ и микротвердости $H_{инд}$ образцов при индентировании определяли по методике, аналогичной ГОСТ Р 8.748-2011 [5], при нагрузке 150 мН с помощью сканирующего нанотвердомера «НаноСкан»

(ТИСНУМ, Россия). В качестве индентора использовали трехгранную пирамиду Берковича. Измерения выполняли на полированных образцах, полировку осуществляли в алмазной суспензии на двухдисковой полировальной машине при частоте вращения диска 140 мин^{-1} . Перед каждым измерением микротвердости контролировали шероховатость поверхности композита. Для повышения точности определения микротвердости проводили не менее 40 измерений, полученные результаты представлены в таблице.

Таблица 1. Физико-механические свойства образцов композита до и после термообработки

№ испытания	Модуль упругости, ГПа		Микротвердость, ГПа	
	до термообработки	после термообработки	до термообработки	после термообработки
1	252,0	355,5	33,8	70,7
2	276,1	330,9	33,1	71,3
3	232,1	333,7	33,1	74,0
4	268,2	389,0	31,5	79,8
5	263,0	351,8	35,8	81,0
6	277,6	383,5	31,3	83,5
7	237,9	376,8	30,6	84,3
8	263,9	429,0	30,8	85,4
9	250,4	359,9	31,9	88,6
10	292,8	412,4	34,6	89,6

Оценку режущих свойств проводили на термообработанных образцах по методике, аналогичной ГОСТ 28762-90, на многоцелевом горизонтальном токарном станке Doosan Puma 240 CNC (Doosan Machine Tools, США) в режиме чистовой обработки (подача 0,1 мм/об, скорость резания 200 м/мин, глубина 0,2 мм, длительность 3 мин) с использованием водорастворимой смазочно-охлаждающей жидкости. Испытания проводили на втулке из титана ВТ6, схема проведения эксперимента представлена на рис. 1.

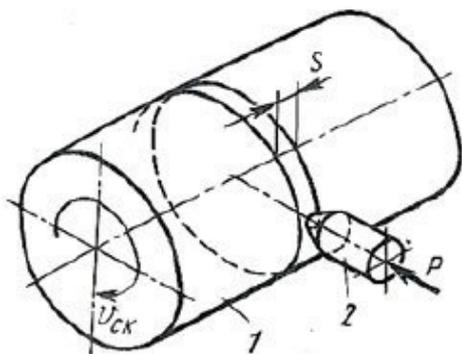


Рис. 1. Моделирование трения и износа: 1 –поверхность контртела; 2 –индентор

Полученные результаты свидетельствуют о том, что композит обладает неоднородной структурой и состоит из нескольких фаз, различными по физико-механическим характеристикам. На это указывают данные РСА и особенно – величины модуля упругости. Среднее значение модуля упругости составляет 266 ± 15 ГПа, микротвердости $30,75 \pm 2,45$ ГПа.

В результате повторной термообработки происходит упрочнение материала. По-видимому, при повторной термообработке без приложения давления происходит релаксация напряжений в образце: если среднее значение модуля упругости повышается в 1,4 раза (376 ± 26 ГПа), то микротвердость возрастает в 2,5 раза ($80,43 \pm 1,59$ ГПа). При этом материал по данным СЭМ (рис. 2) сохраняет признаки полифазности.

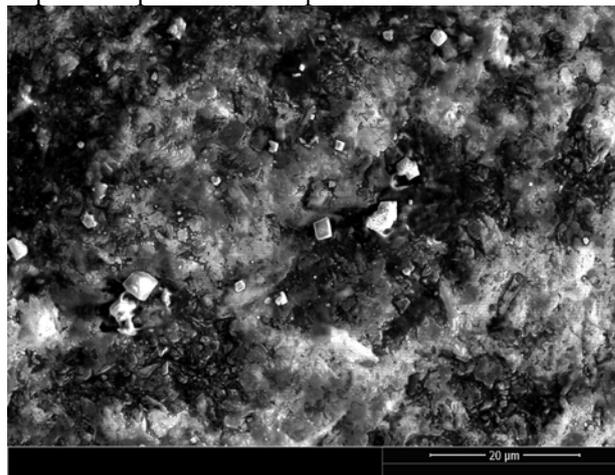


Рис. 2. Микроструктура композита после термообработки (увеличение 5000×)

По результатам тестовых испытаний режущей способности установлено, что износ по передней и задней поверхности образца составляет 276 мкм. При этом сколов или выкрашиваний на поверхности сверхтвердого композита не зафиксировано. Результаты испытаний представлены на рис. 2.

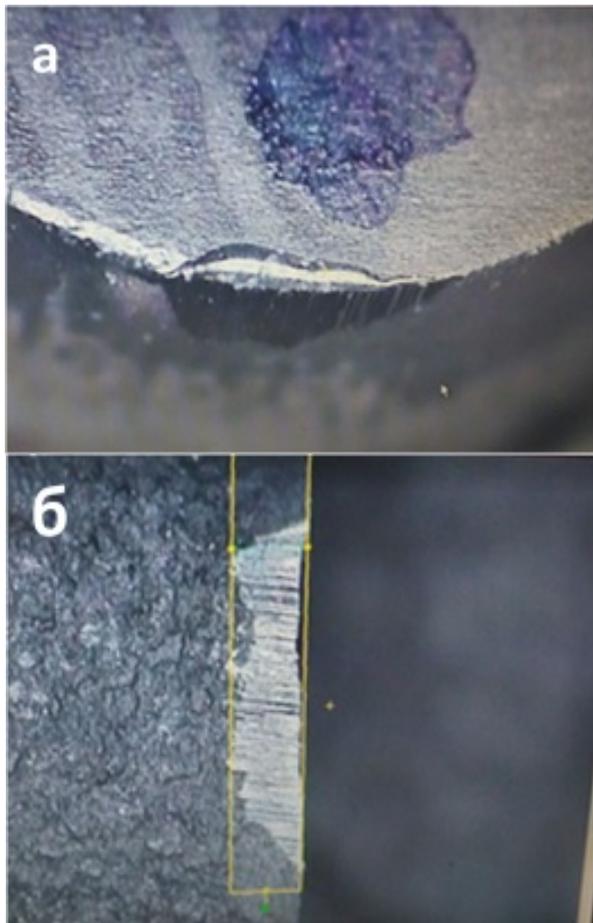


Рис. 2. Пятно износа пластины после испытаний: а – износ по передней поверхности; б – износ по задней поверхности

Допустимое значение износа для режущих пластин из СТМ по ГОСТ 28762-90 составляет не

более 400 мкм. Таким образом, по эксплуатационным характеристикам разработанный материал не уступает промышленным аналогам, а повторная термообработка способствует улучшению его физико-механических свойств.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований сотрудникам ИМЕТ РАН А.С. Анохину и С.С. Стрельниковой.

Список литературы

1. Композиционные материалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения / Ю. М. Аверина, Е. Н. Субчева, Е. В. Юртов, О. В. Зверева. — РХТУ им. Д. И. Менделеева Москва, 2017. — 128 с.
2. Новиков Н.В. Инструменты из сверхтвердых материалов. – М.: Машиностроение, 2014. – 608 с.
3. Шульженко А.А., Яворска Л. Новый износостойкий сверхтвердый алмазный композиционный поликристаллический материал // Сверхтвердые материалы. – 2018. – №1. – С. 3-11.
4. ГОСТ 28762-90 Пластины режущие сменные из сверхтвердых материалов. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2005.
5. ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002) ГСИ. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Часть 1. Метод испытаний. – М.: Стандартинформ, 2013.

УДК 339.138:628.477.6

Шахгильдян А.Ю., Савинков В.И., Алексеев Р.О., Наумов А.С., Шахгильдян Г.Ю., Сигаев В.Н.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ СИТАЛЛОВ СИСТЕМЫ $MgO-Al_2O_3-SiO_2$

Шахгильдян Артем Юрьевич, магистрант 2 курса кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
Савинков Виталий Иванович, к.т.н., главный специалист Международного центра лазерных технологий;
Алексеев Роман Олегович, аспирант 2 года кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
Наумов Андрей Сергеевич, аспирант 1 года кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
Шахгильдян Георгий Юрьевич, к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
e-mail: georgiy.shahgildyan@gmail.com
Сигаев Владимир Николаевич, д.х.н., заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов.

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

Получены ситаллы на основе системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Изучено влияние условий термообработки на одноступенчатому и двухступенчатому режиму на значения их микротвердости. Показано, что двухступенчатая термообработка позволяет получить высокие значения микротвердости ситаллов, при сохранении прозрачности. Выявлено, что увеличение длительности выдержки образцов на второй ступени приводит к повышению значений микротвердости ситаллов.

Ключевые слова: ситаллы, прозрачные ситаллы, микротвердость.

INFLUENCE OF HEAT-TREATMENT ON THE PROPERTIES OF TRANSPARENT GLASS-CERAMICS IN THE $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ SYSTEM

Shahgildyan Artem Yurievich, Savinkov Vitaliy Ivanovich, Alekseev Roman Olegovich, Naumov Andrey Sergeevich, Shahgildyan Georgiy Yurievich, Sigaev Vladimir Nikolaevich

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

Transparent glass-ceramics based on $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ system were obtained. Influence of conditions of heat-treatment on values of Vickers hardness of transparent glass-ceramics on one-stage and two-stage mode was studied. It was shown, that two-stage heat-treatment allows to obtain high values of Vickers hardness of glass-ceramics while, keeping the transparency. It is revealed, that increase in duration time of the second stage of the heat-treatment leads to increase of Vickers hardness of transparent glass-ceramics.

Keywords: glass-ceramics, transparent glass-ceramics, Vickers hardness.

Низкая твердость материалов, используемых для защиты сенсорных экранов, является одной из главных проблем, с которой сталкиваются производители мобильных устройств. В большей степени для защиты экранов используются ионноупрочненные стекла типа Gorilla Glass, однако по своим физическим характеристикам они перестают отвечать возрастающим требованиям рынка мобильных устройств. Стекла типа Gorilla Glass упрочнены с поверхности, однако обладают невысокими значениями твердости. В связи с этим, непродолжительный контакт материала с твердыми частицами приводит к образованию дефектов, за которыми следует его разрушение при ударном воздействии.

В связи с этим, особо актуальна задача по разработке нового класса прозрачных материалов с высокой ударной прочностью для использования в качестве защитных покрытий сенсорных экранов. В силу того, что характерные толщины защитных стекол находятся на уровне 0,5 мм, то помимо максимально возможной твердости такие материалы должны быть упрочнены по всему объему. Решение этой проблемы может быть реализовано с помощью технологии катализированной объемной кристаллизации стекол, позволяющей получать

прозрачную стеклокерамику (ситаллы), которая представляет собой гетерофазный материал на основе аморфной матрицы и кристаллической нанопазы [1]. В этом отношении наибольший интерес представляют ситаллы магневоалюмосиликатной (MAS) системы. Они не содержат дефицитных компонентов, обладают высокими механическими свойствами, а технология их производства может быть оптимизирована под серийный выпуск продукции [2, 3].

В данной работе изучено влияние условий термообработки (т/о) на значения микротвердости (MT) прозрачных ситаллов в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Исходное стекло состава мас. %: 8 MgO; 15 Al_2O_3 ; 42 SiO_2 и 35 (Na_2O , ZnO, TiO_2 , ZrO_2 , As_2O_3) было синтезировано методом варки из шихты в корундовом тигле в электрической печи при температуре 1620°C с последующей выработкой в форму и отжигом в муфельной печи. По данным дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) температура стеклования T_g стекла составляет 795 °C. Также данные ДСК демонстрируют наличие трех экзо-пикув с максимумами при 816, 873 и 928 °C (рис. 1), которые по всей видимости соответствуют процессам кристаллизации стекла с выделением кристаллических фаз. На основе данных

ДСК были выбраны режимы т/о образцов стекла для получения ситаллов. Для одноступенчатого режима т/о стекла были нагреты до температур 680, 780, 845 и 910 °С и выдержаны в течение 6 ч. Для двухступенчатого режима т/о стекла нагревались до 680°С с выдержкой 4 ч, а затем до температур 750, 780, 800, 820, 830 и 845 °С с выдержкой 10 или 30 ч и последующим инерционным охлаждением в печи.

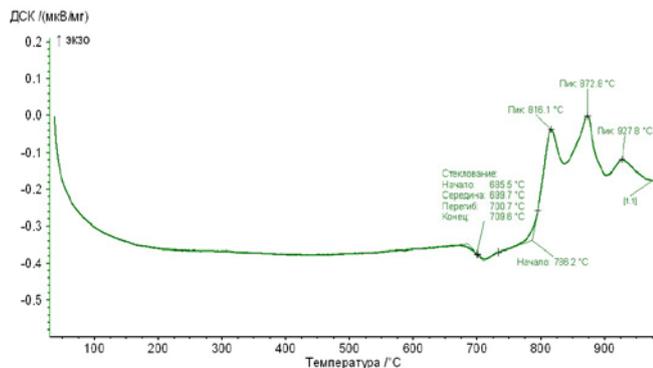


Рис. 1. Кривая ДСК образца синтезированного ситаллового стекла

На рис. 2 показана зависимость плотности образцов ситаллов от условий т/о. Плотность была измерена методом гидростатического взвешивания. Из зависимости видно, что увеличение температуры т/о для всех режимов т/о приводит к увеличению плотности образцов. Также видно, что увеличение длительности выдержки образцов на второй ступени т/о, тоже приводит к увеличению плотности ситаллов. Этот факт косвенно свидетельствует об увеличении степени закристаллизованности ситаллов как с ростом температуры, так и с увеличением времени выдержки т/о. Фазовый состав

ситаллов будет установлен в дальнейшей работе методом РФА.

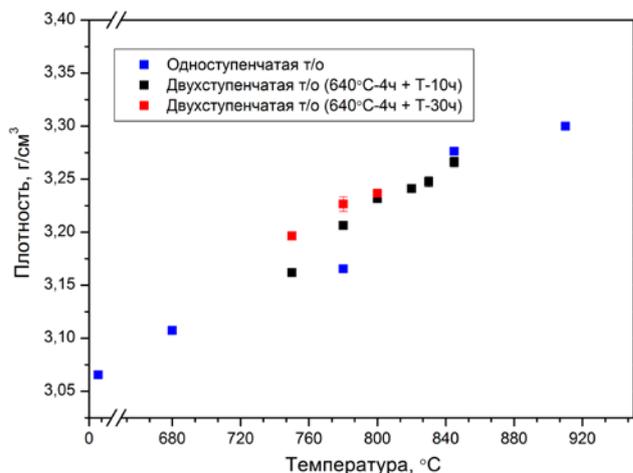


Рис. 2. Зависимость плотности образцов ситаллов от условий т/о

Необходимо отметить, что все образцы ситаллов, полученные по одноступенчатому режиму т/о при 780, 845 и 910 °С непрозрачны – они характеризуются сильной опалесценцией либо полностью заглужены. В то же время, образцы ситаллов, полученные по двухступенчатому режиму при температурах второй ступени: 750, 780, 800, 820 °С – полностью прозрачны, 830 и 845 °С – прозрачны, но характеризуются локальной опалесценцией. Этот факт может говорить о том, что при одноступенчатом режиме т/о в ситаллах формируются кристаллы больших размеров, тогда как при двухступенчатой т/о – малых размеров, обеспечивающих сохранение прозрачности материала.

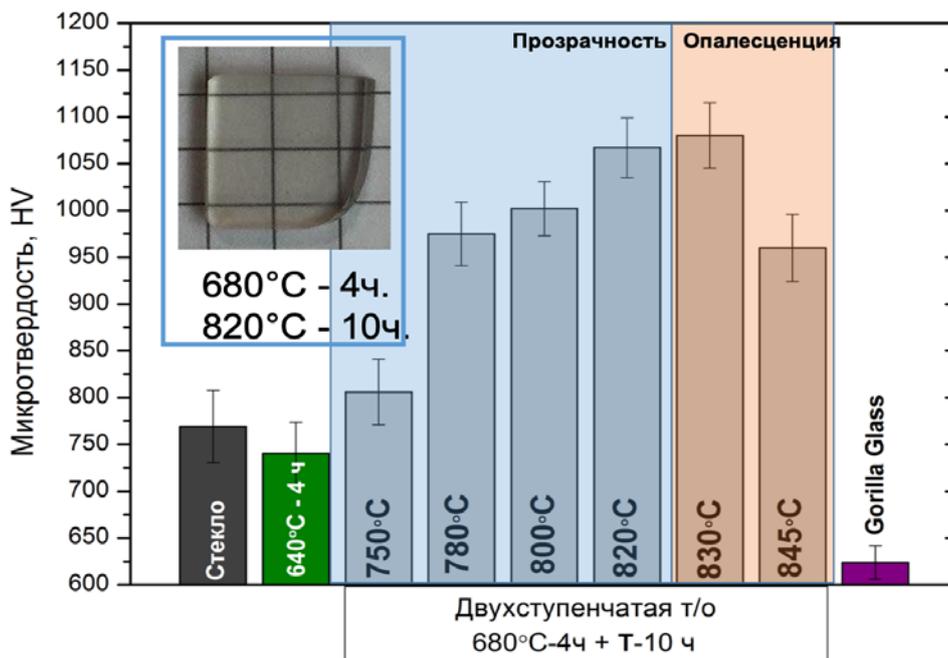


Рис. 3. Значения микротвердости для образцов: исходного ситаллового стекла, стекла Gorilla Glass, ситаллов, полученных различной т/о. На вставке – фото образца ситалла и режим его т/о

На рис. 3 приведены результаты измерения МТ образцов ситаллов методом Виккерса с использованием твердомера «HVS-1000». Для каждого образца с полированной поверхностью проводилось 12 измерений с определением среднего значения и стандартного отклонения. Результаты измерений показывают, что значения МТ исходного стекла превышают МТ стекла Gorilla Glass. Т/о исходного стекла при 640°C в течение 4 ч приводит к небольшому снижению МТ, что может быть связано с формированием малого количества твердой фазы, снижающей общую МТ материала [4]. Т/о по двухступенчатому режиму ведет к росту МТ вплоть до значений, превышающих 1050 HV при сохранении прозрачности. Дальнейшее увеличение температуры второй стадии т/о ведет к снижению МТ. Полученные значения превышают известные для прозрачных ситаллов, однако пока ниже значений для прозрачной керамики, полученной методом плазменного спекания [5].

Исследование влияния длительности выдержки образцов на второй ступени т/о также демонстрирует рост значений МТ. Максимальное увеличение МТ было зафиксировано для образцов, т/о при 750°C – увеличение выдержки на 20 ч, повышает МТ с 800 до 960 HV.

Таким образом можно заключить, что изменение режимов т/о стекла, рассматриваемого состава, значительно влияет на структуру и свойства материала. Т/о стекла по двухступенчатому режиму при 820°C позволяет получить прозрачный ситалл с МТ, превышающей 1000 HV. Дальнейшая работа

будет связана с установлением фазового состава полученных ситаллов и уточнению режимов т/о с целью достижения максимальных значений МТ материала.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 19-19-00613).

Список литературы

1. Саркисов П. Д. Направленная кристаллизация стекла-основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов. – М.: Рос. хим.-технол. ун-т им. ДИ Менделеева, 1997.
2. Zdaniewski W. DTA and X-ray Analysis Study of Nucleation and Crystallization of MgO-Al₂O₃-SiO₂ Glasses Containing ZrO₂, TiO₂, and CeO₂ //Journal of the American Ceramic Society. – 1975. – Т. 58. – №. 5-6. – С. 163-169.
3. 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.
4. Stryjak A. J., McMillan P. W. Microstructure and properties of transparent glass-ceramics //Journal of Materials Science. – 1978. – Т. 13. – №. 8. – С. 1794-1804.
5. Алексеев М. К. и др. Прозрачная керамика, полученная методом искрового плазменного спекания, из особо чистых нанопорошков алюмомагниевого шпинели //Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – №. 3. – С. 367-373.

**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 XXXIV

№ 5 (228)

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