

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



УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVIII

№ 2

Москва
2024

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 XXXVIII,
У78 № 2 (281). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2024. – 133 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XX Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2024», XXXVIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2024», 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

Амиралиев Б.Б., Абдуллин А.А., Куандыкова А.Е., Потапова Е.Н. Энергосберегающая технология получения белого портландцементного клинкера	8
Бубнова В.В., Сивков С.П. Синтез и исследование стоматологических цементов для лечения кариеса и пломбирования корневых каналов	11
Веселов И.А., Савинков В.И., Спиридонов Ю.А., Г.Ю. Шахгильдян, А.С. Наумов, В.Н. Сигаев Ионообменное упрочнение прозрачных ситаллов.....	14
Китаева А.А., Потапова Е.Н. Влияние диатомита на свойства цементов	17
Павлов С.С., Юрков А.Л., Андрианов М.А. Влияние размера зерна кубического нитрида бора на структурные и физико- механические свойства готового режущего изделия	20
Пашков О.Д., Овечкина В.А., Юрков А.Л., Покровский М.А. Методы формования огнеупоров.....	24
Пашков О.Д., Харитонов Д.В., Михалевский Д.А. Кварцевая керамика с наполнителем.....	27
Пупова И.А. Кварцевая керамика с повышенной излучательной способностью.....	30
Удинцева Я.Е., Спиридонов Ю.А. Разработка стеклокристаллических глазурей по полуфарфору.....	33
Аунг Чжо Ньейн, Потапова Е.Н. Исследование состава и структуры водостойких гипсовых вяжущих.....	37
Баракина П.А., Андреев Д.В., Захаров А.И. Керамическая бижутерия с особой текстурой поверхности	40
Воробьева М.А., Андреев Д.В., Захаров А.И. Корректировка состава формовочной смеси для литья цветных сплавов	43
Жаворонков Д.С., Корчунов И.В., Кубанская А.С. Свойства карбонизированного вяжущего на основе бетонного лома	45
Конкина К.А., Маслова Е.В., Перкин Ю.А. Получение плотной кварцевой керамики с добавлением нитрида бора	48
Кравченко А.А., Хохольков В.М., Шубабко О.Э., Вартанян М.А. Анализ фазового состава керамики из титаната бария, полученной методом твердофазного синтеза с механоактивацией	51

Кубанская А.С., Корчунов И.В., Жаворонков Д.С. Свойства арктических цементов на основе геополимерного вяжущего.....	54
Мин Хеин Хтет., Потапова Е.Н., Рудомазин В.В. Микроструктура сульфоалюминатного клинкера, синтезированного из промышленных отходов	57
Мясников А. К., Кривобородов Ю.Р. Использование сульфоалюминатного цемента для создания гидроизоляционной строительной смеси	60
Смольская Е.А., Мамонова А.А., Потапова Е.Н. Свойства цемента с кальцинированными алюмосиликатами	63
Смольская Е.А., Слугина В.А., Потапова Е.Н. Влияние режимов термообработки глин на их активность	67
Урбанов А.В., Потапова Е.Н. Применение метода тагучи при исследовании модификаторов свойств цемента.....	71
Харин О.И., Анисимов В.В, Макаров Н.А. Влияние добавок La_2O_3 и ZnO на свойства керамики на основе титаната циркония- олова	75
Холодова В.В., Вершинин Д.И. Влияние механоактивации на синтез соединения Mg_2TiO_4	79
Войтович И.И., Липинская Е.В., Торопыгина Е.В., Першаев Д.А., Вартамян М.А. Совершенствование технологии изготовления керамики системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ из порошков, полученных полимер-солевым способом.....	82
Шубабко О.Э., Попова Н.А., Вартамян М.А. Высокоэнтропийный материал системы $\text{TaN} - \text{HfC}$	85
Мезенцев М.А., Мыктыбеков Бахытжан, Пальчиков Д.С., Луппов А.А., Афансьев Д.В., Воробьев С.В. Экспериментальные методы исследований конструкционных керамических и композиционных материалов	87
Корниенко М.Ю., Алексеев А.А., Носов А.А., Климов А.А., Иванова О.И. Влияние добавок высокодисперсных частиц на структуру и свойства ПКМ	89
Андронов А.А., Сальников С.А., Клишкин Т.О., Нестеренко А.К. Формирование керамического слоя теплозащитных покрытий на основе YSZ керамики в форвакуумной области давлений	90
Антипов Е.А., Астапов А.Н., Жестков Б.Е., Погодин В.А., Смирнов А.В., Сукманов И.В. Новый методологический подход к созданию высокотемпературных УККМ.....	92
Бердов Р.Д., Волков Н.Н., Волкова Л.И., Цацуев С.М. Особенности огневых испытаний сопловых насадков из углерод-керамических композиционных материалов	94

- Вершинин Д.И., Холодова В.В., Макаров Н.А., Попова Н.А.
Функциональная керамика в системах $\text{Li}_2\text{O-MO-TiO}_2$ ($\text{M}=\text{Zn, Mg}$) с относительной диэлектрической проницаемостью $\epsilon_r = 18-28$96
- Козлов П. В., Ремизов М. Б., Шайдуллин С.М., Мальцев А.А.
Коррозионные испытания огнеупорных материалов для перспективных печей остекловывания жидких ВАО ФГУП «ПО «Маяк» в расплавах алюмофосфатных и боросиликатных стекол98
- Дементьева И. И., Козлов П. В., Ремизов М. Б., Поляков Е. В.
Выбор огнеупорных материалов для изготовления свода электропечей остекловывания высокоактивных отходов100
- Дорофеев А.А., Самохин А.В., Фадеев А.А., Синайский М.А., Алексеев Н.В.
Исследование процесса получения дисперсно-упрочненного порошка системы $\text{W-Y}_2\text{O}_3$ со сферической формой частиц в термической плазме электродугового разряда102
- Тихоненко О.Ю., Лобан О.И., Вялов А.И., Дьяконов В.А.
Применение метода осцилляционной реометрии для исследования свойств фосфатных клеевых композиций104
- Кашкаров Е.Б., Кроткевич Д.Г., Абдульменова А.В.
Композиционные металл-керамические материалы, получаемые из прекерамических бумаг на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ и фольг тугоплавких металлов107
- Клеусов Б.С., Самойлов В.М., Ельчанинова В.А., Будушин Д.А., Поплавская А.С., Воронцов В.А.
Сравнительный анализ кристаллической структуры углеродных волокон.....108
- Николаев А.Н., Перевислов С.Н., Марков М.А.
Керамические реакционно-спеченные материалы на основе композиции алмаз–карбид кремния модифицированные гафнием, танталом, ниобием и молибденом.....110
- Волков Н.Н., Волкова Л.И., В.Н. Баскаков, Д.И. Нугуманов
Исследование влияния газопроницаемости образцов УККМ в форме тонкостенной оболочки на унос массы112
- Огарков А. И., Ковалев И. А., Кочанов Г. П., Шокодько А. В., Шорников Д. П., Тарасов Б.А., Шевцов С. В., Львов Л. О., Шокодько Е. А., Рогова А. Н., Половинкин А. А., Стрельникова С. С., Чернявский А. С., Солнцев К. А.
Разработка фундаментальных основ нового технологического процесса синтеза нитридной керамики на основе твердых растворов Zr-U, Zr-Nb 114
- Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Пацера Е.И., Левашов Е.А.
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез перспективных боридно-силицидных керамик116
- Пономарев С.Г., Паршакин В.И., Рыбальченко В.В., Фесик Е.В.
Роль высокоглиноземистых цементов в получении керамических композиционных материалов117

Терентьев А.В., Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Ланцев Е.А., Сметанина К.Е., Мурашов А.А., Нохрин А.В.

Исследование структуры и свойств керамик TiC-WC получаемых в процессе низкотемпературного спекания нанопорошковых композиций119

Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Малоиван М.С., Зонина И.И.

Бентонитфосфатная связка для высокотемпературных композиционных материалов.121

Чайникова А.С., Ваганова М.Л., Бабашов В.Г., Лебедева Ю.Е., Щеголева Н.Е., Сорокин О.Ю., Патрушева В.С., Балинова Ю.А., Луговой А.А., Бутаков В.В.

Высокотемпературные материалы и покрытия на основе стекла и керамики для высокотехнологичных отраслей промышленности.....123

Чурилов А.И.

Опыт и перспективы применения высокотемпературных керамических материалов для теплоизоляционных конструкций125

Бобкова Т.И., Сердюк Н.А., Мухаметдзянова Л.В., Гошкодеря М.Е.

Исследование процессов синтеза и режимов микроплазменного напыления металлокерамического композиционного порошка системы «Ti-TiO₂-TiN₂» для функциональных покрытий127

Войтович И.И., Першаев Д.А., Попова Н.А., Вартамян М.А.

Влияние аниона на процесс фазо- и структурообразования в материале системы ZrO₂(Y₂O₃) – Al₂O₃, полученном полимер-солевым способом.....129

Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Назаров В.В.

О возможностях золь-гель метода для получения керамических волокон.....131



*Председатель оргкомитета ВТКМ-2024
Щербина Анна Анатольевна,
доктор химических наук, доцент*

Уважаемые коллеги!

В 2024 году Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева впервые проводит всероссийскую межотраслевую научную конференцию Высокотемпературные керамические композиционные материалы ВТКМ-2024. Развитие передовых отраслей промышленности неизменно сопровождается прогрессом в области материаловедения, одним из актуальных направлений которого является разработка и внедрение новых керамических композиционных материалов, применяемых в наиболее горячих и ответственных узлах перспективных изделий. Драйверами развития науки и техники в данной области выступают передовые российские корпорации, задачи которых определяют вектор развития фундаментальной науки и поисковых исследований, а также служат ориентиром для подготовки новых высококвалифицированных специалистов. Разработка новых материалов и технологий их изготовления требует объединения усилий научно-образовательного сообщества и индустрии, обмена передовым опытом в области теории и практики, формирования единой исследовательской повестки, а также ее непрерывной актуализации и корректировки, что реализуется в рамках диалога науки, промышленности и образования. Рассчитываю, что в контексте развития научного направления и решения поставленных перед рядом отраслей задач, конференция станет постоянно действующей межотраслевой всероссийской дискуссионной площадкой для обсуждения научно-технических проблем в области разработки новых высокотемпературных керамических материалов и расширения практики их применения для решения задач авиации, космонавтики, атомной промышленности, микроэлектроники и др. В этом году работа конференции будет сосредоточена вокруг шести ключевых тематик, связанных с исследованием, разработкой, моделированием, проектированием и расчетом изделий из керамических и керамоматричных композиционных материалов, а также прикладными задачами использования новых материалов в ответственных изделиях. Доклады в научной программе представят ведущие и молодые ученые, разработчики и конструкторы изделий, аспиранты и инженеры-исследователи из более тридцати ведущих университетов, академических институтов, научно-производственных объединений и предприятий государственных корпораций Роскосмос, Росатом, Ростех, КТРВ, ОДК и ОАК, среди которых РХТУ им. Д.И. Менделеева, АО «Композит», ОКБ им. А.Львюльки, ИМЕТ РАН, ИОНХ РАН, НИКИМТ-Атомстрой, НИИГрафит, ФГУП «ПО Маяк», НИЦ «Курчатовский институт», ТУСУР, ТПУ и другие.

Уважаемые коллеги, желаю всем участникам успешной работы на первой всероссийской межотраслевой научной конференции «Высокотемпературные керамические композиционные материалы ВТКМ-2024»!

УДК 666.942.82

Амиралиев Б.Б., Абдуллин А.А., Куандыкова А.Е., Потапова Е.Н.

Энергосберегающая технология получения белого портландцементного клинкера

Амиралиев Бауржан Бейсенбекович – докторант PhD; e-mail: Badam777@inbox.ru

Абдуллин Айдана Абдуллинқызы – докторант PhD; e-mail: aidana_gkz@mail.ru

Куандыкова Акнұр Ерханқызы – докторант PhD; e-mail: aknur.01.07.94@mail.ru

Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова

Республика Казахстан, 160012, г. Шымкент, проспект Тауке хана, 5

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

²ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,

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

В статье рассмотрены вопросы получения белого портландцементного клинкера при использовании различных сырьевых материалов – обогащенного известняка Састобе, электротермофосфорного шлака, белого кварцевого песка и обогащенного и необогащенного каолинов. Показано, что при использовании обогащенного известняка и электротермофосфорных шлаков снижается расход тепла на обжиг клинкера, что позволит снизить температуру обжига, уменьшить удельный расход топлива на обжиг и повысить производительность вращающейся печи.

Ключевые слова: белый портландцементный клинкер, фосфорный шлак, каолин, энергоэффективность.

ENERGY-SAVING TECHNOLOGY FOR PRODUCING WHITE PORTLAND CEMENT CLINKER

Amiraliyev B.B.¹, Abdullin A.A.¹, Kuandykova A.E.¹, Potapova E.N.²

¹ M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Republic of Kazakhstan

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

The article discusses the issues of obtaining white Portland cement clinker using various raw materials – enriched Sastobe limestone, electrothermophosphoric slag, white quartz sand and enriched and unenriched kaolins. It is shown that when using enriched limestone and electrothermophosphoric slags, the heat consumption for firing clinker decreases, which will reduce the firing temperature, reduce the specific fuel consumption for firing and increase the productivity of the rotary kiln.

Keywords: white Portland cement clinker, phosphoric slag, kaolin, energy efficiency.

Введение

Белые и цветные цементы играют важнейшую роль в архитектурно-строительной отделке зданий и сооружений, в жилищном, гражданском, промышленном и сельском строительстве. Белые цементы являются компонентами отделочных сухих строительных смесей типа «Кнауф», «Алинэкс», «Шымтех», «Семмикс» и др., применяемых в виде штукатурок, грунтовок, шпатлевок и клеев. Производством сухих строительных смесей в Республике Казахстан занимаются крупные фирмы «Алина», «Кнауф Гипс Капчагай», «Жамбылгипс», «Нафтоэнерго» и др. [1,2].

В Казахстане производство белого цемента отсутствует. В советский период белый и цветные цементы выпускал Састюбинский цементный завод. Его годовая мощность составляла около 400 тыс. т. Это был самый крупный завод по выпуску декоративных цементов в СССР. Белый портландцемент, выпускаемый по ГОСТ 965-89 представляет собой продукт тонкого измельчения белого портландцементного клинкера совместно с гипсом и белыми минеральными добавками [3].

Отличительными особенностями белого цемента являются высокая степень белизны, разнообразие цвета и чистота тона. По степени белизны цементы разделяются на три сорта: БЦ-1, БЦ-2 и БЦ-3. По белизне, определяемой по коэффициенту отражения в

процентах абсолютной шкалы, белый портландцемент делится на три сорта первого 80, второго - 75, третьего - 70.

Окрашивающими оксидами в сырье являются Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , TiO_2 . В лучших образцах белого портландцемента содержание Fe_2O_3 не превышает 0,25-0,35 %, Mn_2O_3 - 0,05-0,015 %, а коэффициент отражения достигает до 90 %. Одним из решающих факторов получения цементов высокой белизны являются условия обжига и отбеливания клинкера, т. е. перевода оксидов в соединения с более низкой валентностью и обладающих при изовалентном замещении в структурах C_3S , C_2S и C_3A низким светопоглощением.

В настоящее время в ТОО «Састобе Технолоджис» ведутся работы по восстановлению производства белого клинкера и цемента, поскольку весь необходимый объем этого продукта импортируется из Ирана и Турции. Стоимость 1т импортного белого цемента составляет порядка 90-100 тысяч тенге (18-20 тыс. рублей) и это значительно удорожает себестоимость выпуска сухих строительных смесей. Предварительный маркетинг показал, что потребность в белом портландцементе в Республике достаточно высока и необходимо наладить (восстановить) выпуск этого материала.

Экспериментальная часть

Поскольку особенностями технологии белых цементов являются использование чистого, не загрязненного красящими оксидами сырья и процесс производства должен исключать присадку оксидов железа в сырьевую смесь и белый цемент, то белый клинкер необходимо отбеливать. В противном случае он приобретает зеленоватый цвет. После выхода из печи клинкер отбеливают путем охлаждения от 1250 °С до 250 °С в восстановительной среде или резким охлаждением его водой от 1600 до 500 °С. При отбеливании оксид железа переходит в Fe_3O_4 , благодаря чему снижается красящая способность соединений железа и повышается белизна цемента.

Для получения требуемой белизны клинкера в качестве топлива используют природный газ или мазут, т.е. виды топлива исключают присадку золы. При этом сырьевые материалы необходимо обогащать. А вследствие уменьшения содержания

плавней, обжиг сырьевой шихты белого клинкера ведут при повышенной температуре 1600-1650 °С.

При охлаждении на воздухе белизна клинкера снижается вследствие самопроизвольной кристаллизации алюмоферритов кальция, внедрения ионов Fe и Mn в структуру C_3S и C_2S с образованием интервалентных окислительно-восстановительных комплексов $Fe^{3+} - O - Fe^{2+}$, $Mn^{4+} - O - Mn^{2+}$ и гетеровалентных замещений в решетке алита ($3Ca^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+}$), C_3A ($4Al^{3+} \rightarrow 3Mn^{4+}$).

Для получения клинкеров белых цементов были исследованы пробы следующих сырьевых материалов и отходов (таблица 1).

Расчеты сырьевых смесей проводили по компьютерным программам «Шихта». Были рассчитаны двухкомпонентные и трехкомпонентные энергосберегающие и обычные сырьевые смеси с различными КН и модулями.

Таблица 1. Химический состав сырьевых материалов

№	Сырьевые материалы	Химический состав, мас.%							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Проч	ппп
1	Известняк Састобе обогащ.	0,8	0,2	0,28	54,86	0,68	-	0,87	42,31
2	Шлак фосфорный	42,99	4,34	0,47	44,7	0,62	0,38	4,5	2,0
3	Белый кварцевый песок п. Актас	86,3	5,22	следы	7,12	0,22	0,1	0,01	1,03
4	Каолин обогащ. Узбекистан	52,07	22,53	0,54	1,28	0,79	0,28	10,27	12,24
5	Каолин необог. Узбекистан	63,99	19,22	0,36	0,64	0,52	0,19	7,1	7,98
6	Каолин Кокшетау	56,97	17,48	следы	2,55	0,14	0,86	11,17	10,83

Таблица 2. Составы сырьевых смесей

	Состав сырьевой смеси, мас.%		Удельный расход сырья, т/т клинкера		КН	Модули	
	Известняк	Шлак	Известняк	Шлак		п	р
1	56,65	43,35	0,75	0,58	0,88	8,10	5,50
2	57,52	42,48	0,77	0,57	0,90	8,07	5,43
3	58,35	41,65	0,78	0,56	0,92	8,05	5,36
4	59,54	40,46	0,80	0,55	0,95	8,01	5,25
5	60,67	39,33	0,83	0,53	0,98	7,97	5,15
	Известняк	Каолин Н.	Известняк	Каолин Н.			
6	78,26	21,74	1,2	0,33	0,88	3,14	14,58
7	78,59	21,41	1,21	0,33	0,9	3,14	14,38
8	78,92	21,08	1,22	0,32	0,92	3,13	14,18
9	79,38	20,62	1,23	0,32	0,95	3,13	13,90
10	79,83	20,17	1,24	0,31	0,98	3,13	13,63
	Известняк	Каолин К.	Известняк	Каолин К.			
11	76,06	23,94	1,17	0,37	0,88	3,13	20,36
12	76,42	23,58	1,17	0,36	0,90	3,13	19,98
13	77,27	22,72	1,19	0,35	0,95	3,12	19,08
14	77,76	22,24	1,2	0,34	0,98	3,12	18,57

Как видно из данных таблицы 2 в двухкомпонентных сырьевых шихтах для получения белого клинкера при коэффициентах насыщения от 0,85 до 0,98 содержание электротермофосфорного шлака изменяется от 39 до 43,3 %. Фосфорный шлак содержит около 45 % некарбонатной извести, что позволит снизить расход тепла на декарбонизацию сырьевой смеси, а также уменьшить выбросы CO₂ в атмосферу за счет уменьшения доли карбоната кальция в сырьевой смеси. Кроме этого в фосфорном шлаке содержится до 2-3 % фтора, который будет оказывать минерализующее действие на процессы клинкерообразования, позволит снизить температуру

обжига, уменьшить удельный расход топлива на обжиг и повысить производительность вращающейся печи [4].

В известняково-фосфорношлаковой смеси ввиду низкого содержания оксида железа величина силикатного модуля повышенная, составляет около 8, величина глиноземистого модуля тоже высокая - около 5. Теоретический удельный расход сырья на 1 т клинкера пониженный – 1,33–1,36 т/т, что также позволит снизить расход тепла на нагрев материала до температуры спекания. Расчетное содержание Fe₂O₃ в сырьевой смеси составляет 0,36 %, в клинкере – 0,48 %. В результате в клинкере образуется 1,47 % C₄AF (таблицы 2-3).

Таблица 3. Минералогический состав клинкеров

Состав клинкера	Компоненты сырьевой смеси	Минералогический состав, мас.%			
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
1	Известняк + шлак	61,67	26,31	6,21	1,47
2		66,47	21,62	6,12	1,47
3		71,14	17,07	6,03	1,47
4		77,9	10,48	5,9	1,47
5		84,37	4,17	5,77	1,47
6	Известняк + необогащенный каолин	54,55	23,13	16,86	1,39
7		58,49	19,05	16,63	1,39
8		62,71	15,07	16,41	1,39
9		68,85	9,29	16,08	1,39
10		74,76	3,71	15,77	1,39

Предварительные обжиги известняково-фосфорношлаковых сырьевых шихт при 1450 °С показали возможность получения клинкеров белых цементов 2 и 3 сорта. При этой температуре процессы клинкерообразования полностью завершаются, содержание СаО свободной не превышает 1-1,6 %.

В известняково-каолиновых сырьевых смесях содержание Fe₂O₃ составляет 0,21–0,3 %, при этом в белом клинкере по расчетам образуется 1,27–1,39 % C₄AF (таблицы 2-3). По сравнению с известняково-фосфорношлаковой смесью величина силикатного модуля значительно ниже – 3,12-3,14, а глиноземистого намного выше – 13,6–20,3. При температурах 1500 °С происходит фактически полное связывание извести в минералы клинкера, содержание СаО свободной составляет не более 1,5–2 %. Белизна полученных клинкеров составляет от 76 до 84 %, что соответствует 1 и 2 сорту.

Заключение

Выполненные эксперименты показали возможность синтеза клинкеров белого цемента на ТОО «Састобе Технолоджис» из доступных сырьевых материалов, включающих отходы производства. Использование электротермофосфорного шлака (за счет примесных элементов и наличие соединений, уже подвергшихся термической обработки) позволяет снизить температуру обжига минимум на

100 °С, что ведет к уменьшению удельного расхода топлива, повышению производительности вращающейся печи. Изменение вещественного состава сырьевых шихт обуславливает снижение выбросов основного парникового газа CO₂. Полученный клинкер характеризуется белизной от 76 до 84 %, что соответствует 1 и 2 сорту. Таким образом, разработана малоэнергоемкая энергосберегающая технология получения клинкера белого цемента.

Список литературы

1. Таймасов Б.Т. Специальная технология вяжущих материалов: Учебник / Шымкент: Типография «Алем», 2020. 368 с.
2. Потапова Е.Н., Таймасов Б.Т. Учебник. «Қурғақ құрылыс қоспалардың технологиясы» / Оқулық. Шымкент: «Әлем» баспаханасы, 2022. 244 б.
3. ГОСТ 965-89 Портландцементы белые. Технические условия.
4. Таймасов Б.Т. Научно-теоретические принципы создания малоэнергоемких и безотходных технологий вяжущих материалов. Конспекты лекций. – Шымкент: ЮКУ им. М.Ауэзова, 2022. 203 с.

УДК 616.314-74

Бубнова В.В., Сивков С.П.

Синтез и исследование стоматологических цементов для лечения кариеса и пломбирования корневых каналов

Бубнова Валерия Валерьевна – магистр 1-го обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; Valeriiabubnova12@yandex.ru

Сивков Сергей Павлович - профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; sivkov.s.p@muctr.ru

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

Данная статья посвящена синтезу и исследованию стоматологических цементов, предназначенных для лечения кариеса и пломбирования корневых каналов. В работе освещаются основные аспекты синтеза таких цементов, включая выбор компонентов, оптимизацию их соотношений и процессов смешивания. Особое внимание уделяется исследованию физико-химических свойств и биологической активности полученных цементов, таких как прочности, адгезии к тканям зуба. Полученные данные могут быть полезны для стоматологов и исследователей, занимающихся разработкой новых материалов и методов лечения в стоматологии.

Ключевые слова: стоматологические цементы, лечение кариеса, пломбирование корневых каналов, прочность

SYNTHESIS AND STUDY OF DENTAL CEMENTS FOR TREATMENT OF CARIES AND FILLING ROOT CANALS

V.V. Bubnova, S.P. Sivkov

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

This article is devoted to the synthesis and research of dental cements intended for the treatment of caries and filling root canals. The work highlights the main aspects of the synthesis of such cements, including the selection of components, optimization of their ratios and mixing processes. Particular attention is paid to the study of the physicochemical properties and biological activity of the resulting cements, such as strength, adhesion to dental tissues. The data obtained can be useful for dentists and researchers involved in the development of new materials and treatment methods in dentistry.

Key words: dental cements, caries treatment, root canal filling, strength

Введение

За последние два десятилетия отмечается тенденция к увеличению заболеваемости кариесом среди детей, особенно в экономически развитых странах. Уже к 6-7 годам у 80-90 % детей наблюдается кариес разной степени тяжести [1].

Это стоматологическое заболевание часто приводит к потере зубов и может вызывать стойкие морфофункциональные изменения в жевательной системе, оказывать негативное воздействие на работу органов пищеварения, нарушать эстетику лица и функции жевания и речи.

Важную роль в лечении и профилактике кариеса играют стоматологические цементы. Они используются при пломбировании корневых каналов (так называемые силеры), для прямого покрытия пульпы зуба (одонотропные цементы), для лечения глубокого кариеса (биодентин).

До 2010-2015 гг в качестве силеров и одонотропных цементов преимущественно использовались цинк-фосфатные, стеклоиономерные цементы, цементы на основе гидроксида кальция или эпоксидных смол. Появление на рынке стоматологических материалов таких цементов, как цемент ProRoot MTA, вызвало настоящую

революцию и пересмотр стандартных методов лечения для многих стоматологических проблем [2]. Этот материал открыл новые возможности для сохранения естественных зубов в более широком спектре случаев. Например, в случае перфорации корня зуба, независимо от времени возникновения проблемы, с использованием метода апексификации, удалось сократить сроки лечения зубов с несформированной верхушкой или наружной резорбцией корня [3].

Основным компонентом цемента MTA (Mineral Trioxide Agregate) является смесь силикатов кальция C_2S и C_3S и трехкальциевого алюмината C_3A в соотношении, характерном для белого портландцемента. В качестве дополнительных компонентов стоматологического цемента использовали пластичные глины и некоторые органические добавки для регулирования сроков схватывания стоматологического цемента. Точный состав предлагаемых на рынке стоматологических цементов типа MTA не разглашается.

Целью настоящей работы явилась разработка отечественного аналога стоматологического цемента типа MTA и исследование его некоторых свойств.

Материалы и методы исследования

В качестве основного компонента разрабатываемого стоматологического цемента использовали белый цемент ПЦБ 1-500-Д0 ГОСТ 965-89 производства компании СЕМІХ (РФ).

Для обеспечения более плотного прилегания цемента к каналу зуба и обеспечения его безусадочности в процессе твердения использовали сульфоалюминатный цемент производства АО «Подольскцемент».

Для регулирования значения рН среды твердеющего цемента использовали активную минеральную добавку метакаолин ООО «Пласт-Рифей».

С целью повышения рентгеноконтрастности в состав стоматологического цемента вводили диоксид циркония ZrO_2 . В отличие от оксида висмута он не окрашивает цемент при твердении.

Для повышения пластичности и связности цементного раствора, а также регулирования сроков схватывания цемента использовали добавку карбоксиметилцеллюлозы.

Все компоненты стоматологического цемента смешивались между собой и дополнительно измельчались в планетарной мельнице до удельной поверхности 550-570 m^2/kg .

Экспериментальная часть

На первом этапе работы оценивали влияние компонентов – белого (WPC), сульфоалюминатного (SAC) цементов и метакаолина (MCA) на сроки начала схватывания (живучесть) цементного раствора.

Исследование проводили с использованием симплекс-метода планирования эксперимента по 7 точкам в соответствии с планами Шеффе. Содержание компонентов в стоматологическом цементе изменяли (в масс. %): WPC – от 80 до 100, SAC – от 0 до 10 и MCA – от 0 до 10.

Результаты исследования в виде областей равных сроков начала схватывания представлены на рисунке 1.

Установлено, что добавка сульфоалюминатного цемента SAC в концентрации 10 масс. % сокращает живучесть стоматологического цемента с 40 до 7 минут. Этого времени явно недостаточно для

тщательного перемешивания и укладки цементного раствора. Добавка метакаолина несколько увеличивает живучесть раствора, однако она остается явно короткой.

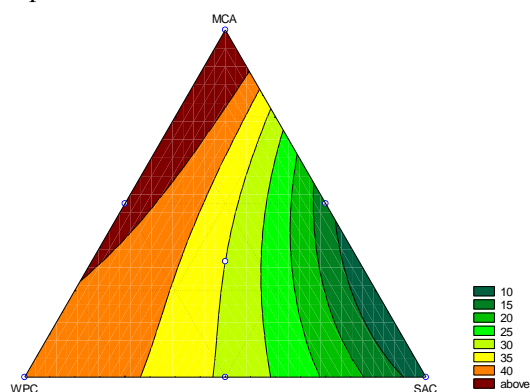


Рис. 1. Влияние состава на сроки начала схватывания стоматологического цемента

Поскольку добавка сульфоалюминатного цемента SAC необходима для обеспечения безусадочности стоматологического цемента, требуется отыскать другие методы удлинения сроков его схватывания.

Введение в состав цемента дополнительно к трем исследуемым компонентам до 15 масс. % рентгеноконтрастного вещества ZrO_2 практически не оказывает влияние на сроки его начала схватывания.

Добавка карбоксиметилцеллюлозы даже в небольших количествах (0,25 масс. %) заметно удлиняет сроки начала схватывания цемента (с 7 до 18-20 мин), а в более высоких концентрациях (более 0,5 масс. %) сдвигает время начала схватывания цемента к 40-60 мин; при этом прочность при сжатии цемента в возрасте 1 сут также заметно уменьшается.

На втором этапе работы исследовали влияние соотношения компонентов (белого (WPC), сульфоалюминатного (SAC) цементов и метакаолина (MCA)) в стоматологическом цементе на его прочность при сжатии в возрасте 1 суток.

Исследование также проводили с использованием метода симплекс-планирования эксперимента по методике, описанной выше.

Результаты исследования в виде областей равной прочности цементов представлены на рисунке 2.

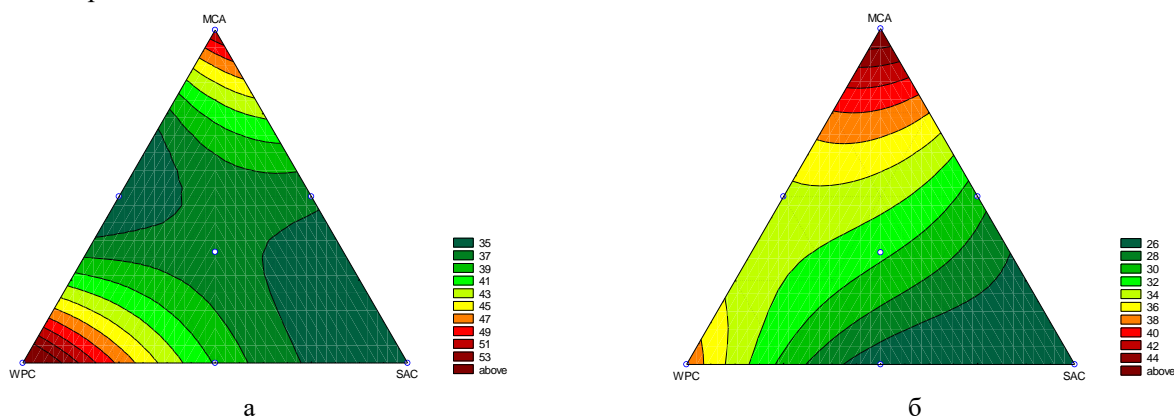


Рис. 2. Прочность при сжатии стоматологического цемента после 1 сут твердения в воздушно-влажных условиях: а – бездобавочный цемент; б – цемент с добавкой 0,25 масс. % карбоксиметилцеллюлозы

Установлено, что максимальными прочностными характеристиками после 1 сут твердения обладает цемент, состоящий из белого портландцемента WPC (51,7 МПа) или из белого портландцемента WPC метаксаолина MCA (61,8 МПа). Добавка сульфоалюминатного цемента SAC снижает прочность стоматологического цемента почти в 2,5 раза, с 61,8 до 24,7 МПа.

Поскольку, как было показано выше, добавка карбоксиметилцеллюлозы удлиняет сроки схватывания цемента, но при этом снижает его прочность, было выполнено исследование прочностных характеристик цемента с добавкой 0,25 масс. % эфира целлюлозы.

Установлено, что эфир целлюлозы в концентрации 0,25 масс. % действительно снижает прочность цемента в возрасте 1 сут на 35 – 40 % (рисунок 2 б). При этом максимальными прочностными характеристиками по-прежнему обладают цементы на основе белого портландцемента WPC (37,7 МПа) или из белого портландцемента WPC метаксаолина MCA (46,5 МПа).

Добавка рентгеноконтрастного вещества ZrO_2 в количестве 15 масс. % снижает суточную прочность затвердевшего цемента на 22 – 25 %.

Исследование капиллярной пористости затвердевшего цемента в возрасте 1 сут показало, что минимальной пористостью 5,2 % обладает цемент, содержащий по 5 масс. % сульфоалюминатного цемента (SAC) и метаксаолина (MCA).

Заключение

Предварительные исследования показали возможность получения отечественного аналога стоматологического цемента типа МТА на основе белого портландцемента.

Такой цемент должен дополнительно содержать сульфоалюминатный цемент для более плотного прилегания затвердевшего цемента к стенкам зубного

канала, снижению его пористости и проницаемости, тонкодисперсную активную минеральную добавку метаксаолин для повышения пластичности раствора и стабилизации значения pH раствора в контакте с затвердевшим цементом, а также рентгеноконтрастное вещество ZrO_2 для контроля качества заполнения пустот цементным раствором.

Для повышения пластичности, увеличения сроков начала схватывания цементного раствора, а также регулирования прочности затвердевшего цемента может использоваться эфир целлюлозы – карбоксиметилцеллюлоза. Увеличение концентрации эфира целлюлозы с 0,25-0,30 масс. % до 0,50-0,75 масс. % позволяет на основе одного минерального состава перейти от одонототропных цемента к цементам-силерам.

Оптимальный состав стоматологических цементов, масс. %:

- | | |
|----------------------------------|---------------|
| - белый портландцемент (WPC) | – 85 – 87 |
| - сульфоалюминатный цемент (SAC) | – 5 – 6 |
| - метаксаолин (MCA) | – 8 – 10 |
| - диоксид циркония ZrO_2 | – 15 |
| - карбоксиметилцеллюлоза | – 0,25 – 0,75 |

Список литературы

1. Петрикас А.Ж., Захарова Е.Л., Ольховская Е.Б., Честных Е.В. Распространенность осложнений кариеса зубов // Стоматология. - 2014. - № 93(1). – С. 19-20.
2. Мурадов М. А. Самоадгезивные композитные цементы в практике ортопедической стоматологии. // Клиническая стоматология. – 2013. – 4(68). – С. 30-37.
3. В. Ф. Михальченко, И. Ф. Алеханова, Е. Е. Васенев, А. С. Агасарян, М. Ю. Дроздов. Применение цемента PROROOT МТА в терапевтической стоматологии // Волгоградский научно-медицинский журнал. – 2009. - №3. – С. 57-59.

УДК 666.266.6:66.047.72:620.22

Веселов И.А., Савинков В.И., Спиридонов Ю.А., Г.Ю. Шахгильдян, А.С. Наумов, В.Н. Сигаев

Ионообменное упрочнение прозрачных ситаллов

Веселов Иван Анатольевич – магистрант 2 года обучения кафедры химической технологии стекла и ситаллов; e-mail: ivan.veselov.115@gmail.com

Савинков Виталий Иванович – к.т.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Спиридонов Юрий Алексеевич – к.т.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

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

Наумов Андрей Сергеевич – 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

Исследована возможность получения прозрачных ситаллов на основе системы $ZnO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ при введении в состав исходного стекла оксида натрия от 1,1 до 7,0 мол. % с целью повышения эффективности ионно-обменного упрочнения ситалла. Прозрачные стекла получены при максимальном содержании Na_2O 5 мол. %. Изучена кристаллизация полученных стекол и установлено, что вплоть до 5 мол. % Na_2O возможна их ситаллизация с сохранением целевой фазы со структурой шпинели. Показано, что ионно-обменная обработка ситалла, содержащего 5 мол. % Na_2O в расплаве KNO_3 приводит к увеличению его микротвердости до значений превышающих 1000 HV, тогда как эффект аналогичной обработки для ситалла, не содержащего оксид натрия, ничтожен. Полученные материалы представляют интерес для создания покровных стекол дисплеев мобильных устройств с повышенной механической прочностью.

Ключевые слова: *цинковомагнезиоалюмосиликатный ситалл, ионный обмен, ионообменная обработка ситалла, микротвердость.*

TRANSPARENT GLASS-CERAMICS ION-EXCHANGE STRENGTHENING

I.A. Veselov, V.I.Savinkov, Yu.A.Spiridonov, G.Yu. Shakhgildyan, A.S. Naumov, V.N. Sigaev

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

A number of multicomponent glass compositions based on $ZnO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ system with different level of Na_2O content in range of 1,1–7,0 mol. % have been synthesized. Regime for crystallization of glass with 5,0 mol.% alkaline oxide with preservation of the object phase (spinel mix) has been developed. Effectiveness of ion-exchange treatment on synthesized glass composition and glass-ceramics based on it is shown. Thermochemical treatment of glass-ceramic for 120 h at 450 °C in KNO_3 melt leads to an increase in microhardness up to 1050 HV. The resulting materials may be promising for creating glass coatings for mobile device displays with increased mechanical strength.

Keywords: *zinc-magnesium-aluminosilicate glass-ceramic, ion-exchange, ion-exchange treatment of glass-ceramics, microhardness.*

Ионно-упрочненные стекла нашли широкое промышленное применение вследствие высокой механической прочности. Они нашли применения в качестве экранов мобильных устройств – телефонов, планшетов и др. [1]. В последние несколько лет ведущими производителями цифровых девайсов, такими как Apple, Samsung, Huawei, показана перспективность замены стекол на прозрачные ситаллы, которые в отличие от повсеместно используемого в гаджетах стекла Gorilla® Glass обладают повышенными физико-механическими характеристиками. Совмещение этих двух подходов – ситаллизации и термохимического упрочнения создает перспективы получения еще более прочных прозрачных материалов.

Проведение ионного обмена подразумевает присутствие в стекле большого содержания щелочных оксидов [2]. Нахождение компромисса между повышенным содержанием щелочных оксидов в составе стекла и сохранением его кристаллизационных свойств позволило бы получить

материал со значительно повышенными механическими характеристиками относительно промышленных аналогов. Ситаллы системы $ZnO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (ЦМАС) являются перспективным объектом для решения описанной задачи, поскольку в их объеме выделяются кристаллические фазы со структурой шпинели, характеризующиеся высокой микротвердостью [3]. Для проведения эффективного ионно-обменного упрочнения необходимо ввести в состав ситалла максимально возможное содержание оксида натрия и сохранить при этом возможность получения прозрачного ситалла того же фазового состава. Определение оптимального содержания Na_2O в составе стекла на основе ЦМАС системы и разработка режимов его кристаллизации с последующим ионным упрочнением являлось целью настоящей работы.

Ранее для многокомпонентного состава на основе ЦМАС системы была продемонстрирована возможность получения прозрачных образцов ситалла со значением микротвердости до 1000 HV [3].

Состав содержал всего 1 мол. % Na_2O , и его термохимическая обработка не приводила к повышению механических характеристик. Увеличение содержания оксида натрия путем замещения оксида магния в составе вплоть до 7 мол. % приводит к ухудшению варочных свойств стекла и изменению кристаллизационного процесса и, соответственно, фазового состава [4]. Авторы [4] выделили состав, содержащий 5 мол. % Na_2O , как наиболее перспективный для разработки режимов ситаллизации и последующего проведения ионного обмена.

Для исследования возможности ионообменного упрочнения прозрачного ситалла было синтезировано многокомпонентное стекло на основе ЦМАС системы с добавками оксидов Na_2O , TiO_2 , ZrO_2 . Шихта составлялась из сырьевых компонентов категории ОСЧ и ХЧ в расчете на 500 г стекломассы. Химический состав стекла включал в мол. %: 5 Na_2O ; 10 MgO ; 5,9 TiO_2 ; 1,2 ZrO_2 ; 20,1 ZnO ; 9,8 Al_2O_3 ; 48,0 SiO_2 . Синтез стекла проводили в корундовом тигле объемом 600 мл при температуре 1620 °С с выработкой расплава на разогретую стальную плиту с ограничителями. Отжиг полученного блока стекла осуществляли в муфельной печи при температуре 550 °С в течение 5 ч с последующим инерционным охлаждением.

Исследование термических свойств синтезированного стекла осуществляли методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) при помощи термоанализатора STA 449 F3 Jupiter (Netzsch) в Pt тигле при скорости нагрева 10 °/мин в атмосфере Ar. Спектры пропускания были записаны в диапазоне длин волн 200–800 нм на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu). Микротвердость полированных образцов толщиной 5 мм определяли по методу Виккерса с использованием твердомера HVS-1000 с нагрузкой 100 г и временем нагружения 10 с. Для уменьшения погрешности проводили статистическую обработку по 20 измерениям. Исследование количественного и качественного фазового состава порошковых проб стекла и термообработанных образцов осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D2Phaser (Bruker).

Как и в работе [5], этап нуклеации образцов проводили при температуре T_g 660 °С, определенной методом ДСК, в течение 4 ч. Градиентная кристаллизация монолитного образца позволила установить температурный интервал, в котором возможно получение прозрачного ситалла. Температура второй ступени ситаллизации варьировалась в диапазоне 750–785 °С с выдержкой 10 ч. Далее образцы обозначены соответственно 5NaTOX, где X – температура роста кристаллов. Внешний вид закристаллизованных образцов и результаты измерения их микротвердости в зависимости от температуры второй ступени представлены на рисунке 1.

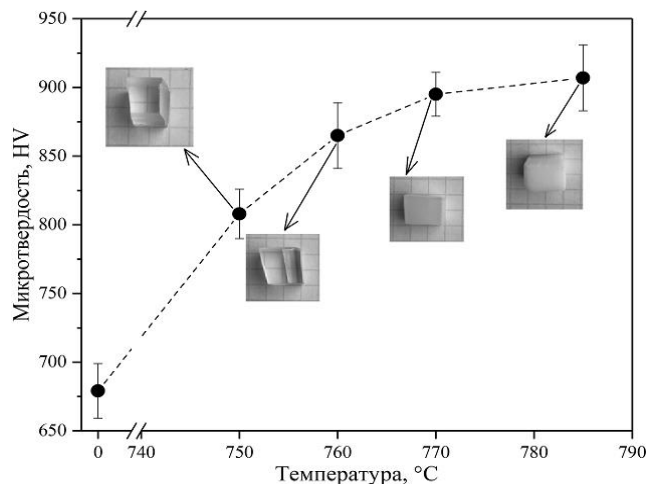


Рис. 1. Зависимость внешнего вида и микротвердости образцов после двухступенчатой термообработки с температурой второй стадии 750, 760, 770 и 785 °С соответственно.

Термообработка образцов приводит к значительному нарастанию их микротвердости. Образец 5NaTO760 оставался прозрачным, тогда как подъем температуры выше 770 °С приводит к сильной опалесценции. По данным РФА закристаллизованные образцы в качестве основной фазы содержат смесь шпинелей $(\text{ZnMg})\text{Al}_2\text{O}_4$. Грубая оценка размера кристаллитов осуществлялась по формуле Шеррера. Степень закристаллизованности образцов определялась по соотношению площадей аморфного гало и пиков на рентгенограммах. При увеличении температуры второй ступени размеры кристаллов и степень закристаллизованности образцов практически не изменялись и оставались фиксированы на уровне ~5 нм и ~10% соответственно. Потеря прозрачности может быть обусловлена протеканием процессов ликвационного характера.

Полученные результаты увеличения микротвердости образцов в ходе их кристаллизации имеют сопоставимый уровень значений с результатами работы [4], где ионный обмен стекла того же состава в расплаве KNO_3 в течение 72 ч приводит к нарастанию микротвердости до 840 HV. Таким образом, есть основания полагать, что термохимическая обработка закристаллизованных образцов может быть перспективна для повышения их механических характеристик.

Ионное упрочнение закристаллизованного образца 5NaTO760 и исходного стекла проводили при температуре 450 °С в расплаве KNO_3 с выдержкой в диапазоне 12–120 ч. Результаты изменения микротвердости образцов приведены на рисунке 2, из которого видно, что для образцов, полностью сохраняющих прозрачность, вклад ионного обмена в увеличение микротвердости ситалла составляет примерно 250 HV и при длительности обработки 120 ч достигает значения 1050 HV, и намного (на 55%) превышает микротвердость исходного стекла.

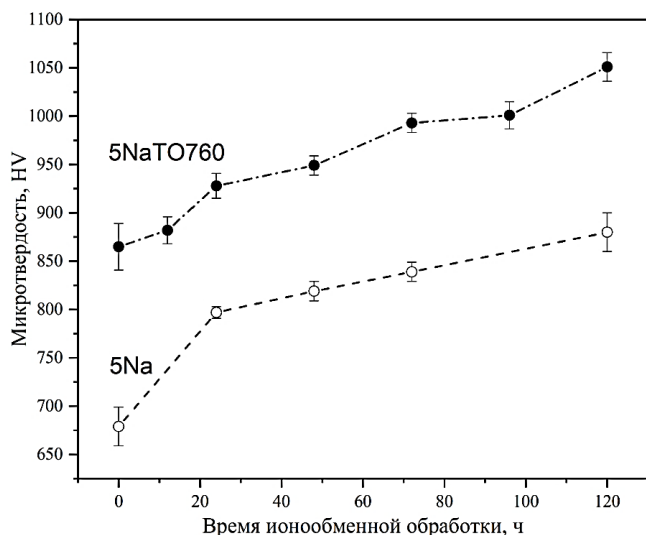


Рис. 2. Микротвердость закристаллизованного образца 5NaTO760 и исходного стекла 5Na после ионно-обменного упрочнения в зависимости от времени выдержки образцов при температуре 450 °С.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейшего модифицирования состава стекла и способов его ситаллизации, а также

режимов термохимической обработки прозрачных ситаллов.

Список литературы

1. S. Berneschi, G. C. Righini, S. Pelli. Towards a glass new world: the role of ion-exchange in modern technology // Applied Science. 2021. V. 11. I. 10. P. 4610.
2. C. Calahoo, L. Wondraczek. Ionic glasses: Structure, properties and classification // Journal of Non-Crystalline Solids. 2020. V. 8. P. 100054.
3. G. Yu. Shakhgildyan, R.O. Alekseev, N.V. Golubev et al. One-step crystallization of gahnite glass-ceramics in a wide thermal gradient // ChemEngineering. 2023. V. 7. №2. P. 37.
4. И.А. Веселов., А.С. Наумов, В.И. Савинков и др. Ионно-обменное упрочнение стекол ситаллообразующей системы ZnO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ с повышенным содержанием Na₂O // Стекло и Керамика. 2024. Т. 97. №1. С. 14-22.
5. Г.Ю. Шахгильдян, В.И. Савинков, А.Ю. Шахгильдян и др. Влияние условий ситаллизации на твердость прозрачных ситаллов в системе ZnO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ // Стекло и керамика. 2020. №11. С. 24-27.

УДК 666.914

Китаева А.А., Потапова Е.Н.

Влияние диатомита на свойства цементов

Китаева Анна Александровна – магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; e-mail: led2014.qq6@gmail.com

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

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

В статье рассмотрены вопросы актуальности использования отходов различных производств в качестве минеральных добавок к портландцементу. Исследовано влияние диатомита на свойства композиций на основе двух цементов различных классов. Показано, что введение до 10 % данной активной минеральной добавки положительно влияет на характеристики получаемого продукта гидратации и твердения. Рассмотрены и объяснены закономерности изменения свойств цементного теста и цементного камня, такие как нормальная плотность, сроки схватывания, предел прочности при сжатии и коэффициент капиллярного водопоглощения, при увеличении содержания диатомита в системе.

Ключевые слова: портландцемент, диатомит, коэффициент капиллярного водопоглощения, предел прочности при сжатии.

THE EFFECT OF DIATOMITE ON THE PROPERTIES OF CEMENTS

Kitaeva A.A.¹, Potapova E.N.¹

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

The article discusses the relevance of using waste from various industries as mineral additives to Portland cement. The effect of diatomite on the properties of compositions based on two cements of different classes has been studied. It has been shown that the introduction of up to 10% of this active mineral additive has a positive effect on the characteristics of the resulting product of hydration and hardening. The patterns of changes in the properties of cement paste and cement stone, such as normal density, setting time, compressive strength and capillary water absorption coefficient, with an increase in the content of diatomite in the system, are considered and explained.

Keywords: portland cement, diatomite, capillary water absorption coefficient, compressive strength.

Введение

Неорганические вяжущие вещества имеют большое распространение в строительной индустрии – без них не представляется возможным ни возведение мостов, подводных сооружений, зданий, ни проведение ремонтных работ. Наиболее часто применяемым является портландцемент, который часто модифицируют путем введения других неорганических вяжущих или минеральных добавок с целью изменения свойств получаемого цементного камня. Стоит отметить, что производство портландцемента – энергоемкий процесс, а экономия топливно-энергетических ресурсов в настоящее время – один из важнейших вопросов цементной промышленности. Одним из способов решения этой проблемы является снижение доли портландцемента в конечном вяжущем, что возможно с помощью введения в состав минеральных добавок, в том числе и тех, что являются отходами различных производств. То есть такое решение является положительным и в плане рациональности использования природных ресурсов и утилизации отходов производств.

Из этого следует возможность создания композиций на основе портландцемента с минеральной добавкой, являющейся отходом какого-либо производства. По сей день ведется исследование влияния различных минеральных добавок на свойства получаемого цементного теста и цементного камня. Ученые пытаются создать такую композицию, которая

по своим характеристикам не будет уступать исходно используемому вяжущему. Все больший интерес в последнее время представляет активная минеральная добавка диатомит, представленной в основном аморфным диоксидом кремния [1]. Исследования диатомита показали, что он обладает высокой пуццоланической активностью [2] – немаловажный фактор в случае применения такой минеральной добавки в составе портландцемента. Также выяснено, что эта добавка при правильном подборе соотношений и/или модифицировании способна не только не снижать характеристики композиции, но и повышать их [3]. В связи с вышесказанным представляется актуальным исследование влияния диатомита на свойства композиций на основе различных цементов.

Экспериментальная часть

В работе использовали портландцементы ЦЕМ I 42,5Н и ЦЕМ I 52,5Н производства ООО «ХайдельбергЦемент Рус» в пос. Новогуровский и обожженный при 900 °С диатомит производства ЗАО «Строительная корпорация».

В ходе исследования выяснено, что влияние диатомита (Д) на нормальную плотность (НГ) цементного теста составов ЦЕМ I 42,5Н с диатомитом (табл. 1) таково, что увеличение на 5 % содержания диатомита в составе портландцемента ведет к повышению на 13 % количества воды, относительно бездобавочного состава. Сроки схватывания (СС) с

увеличением количества диатомита вплоть до 10 % сокращаются. А введение диатомита свыше 15 % приводит к замедлению СС.

Влияние диатомита на НГ в составах с ЦЕМ I 52,5Н аналогично, но прирост количества воды на каждые 5

% диатомита составляет 13,5 % (табл. 1). Изменения СС (рис. 1) для этих составов такие же, как и для описанных выше составов ЦЕМ I 42,5Н с диатомитом.

Таблица 1 – Нормальная густота составов ЦЕМ I 42,5Н и ЦЕМ I 52,5Н с диатомитом

Состав	Нормальная густота, %	Состав	Нормальная густота, %
ЦЕМ I 42,5Н Б/Д	29,7	ЦЕМ I 52,5Н Б/Д	30,2
ЦЕМ I 42,5Н + 5% Д	32,4	ЦЕМ I 52,5Н + 5% Д	35,7
ЦЕМ I 42,5Н + 10% Д	36,8	ЦЕМ I 52,5Н + 10% Д	40,1
ЦЕМ I 42,5Н + 15% Д	40,6	ЦЕМ I 52,5Н + 15% Д	44,6
ЦЕМ I 42,5Н + 20% Д	44,7	ЦЕМ I 52,5Н + 20% Д	48,0
ЦЕМ I 42,5Н + 30% Д	48,6	ЦЕМ I 52,5Н + 30% Д	51,8

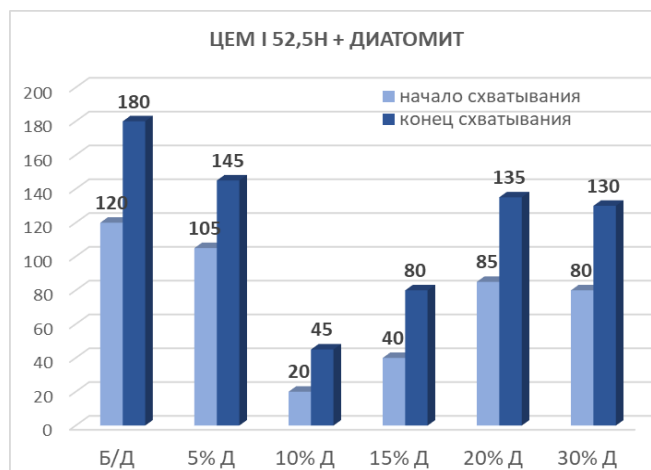
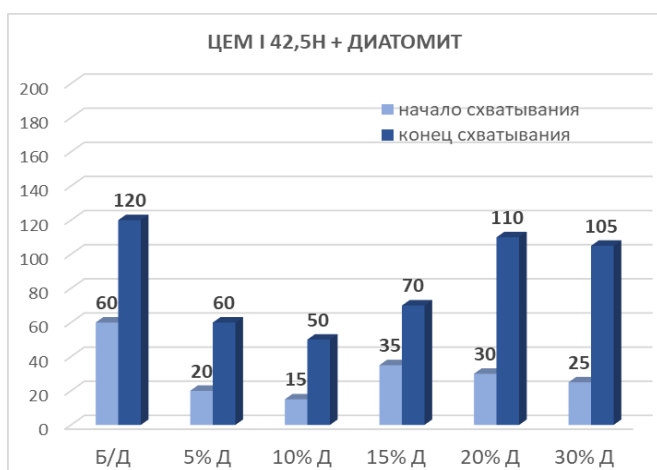


Рисунок 1 – Сроки схватывания составов ЦЕМ I 42,5Н и ЦЕМ I 52,5Н с диатомитом

Предел прочности при сжатии всех составов ЦЕМ I 42,5Н с диатомитом (рис. 2) в начальные сроки твердения не превышают значения, достигнутые бездобавочными образцами (39,5 МПа). Начиная с 7 сут наблюдается превышение рассматриваемого показателя для Б/Д портландцемента составами с 5 %, 10 % и 15 % диатомита (46,6 МПа, 54,2 МПа, 55,3 МПа соответственно); также отмечено, что содержание диатомита свыше 20 % не повышает прочность образцов.

В случае составов ЦЕМ I 52,5Н с диатомитом предел прочности при сжатии образцов (рис. 2) с 5 % Д до 3 сут сопоставим со значениями, присущими Б/Д портландцементу (20,7 МПа – 1 сут, 35,1 МПа – 3 сут), а с 7 сут – превышает их примерно на 2 МПа. При введении 10 % диатомита предел прочности при сжатии цементного камня на 3-5 МПа выше по сравнению с бездобавочным составом. Диатомит в количестве свыше 15 % включительно снижает прочность образцов.

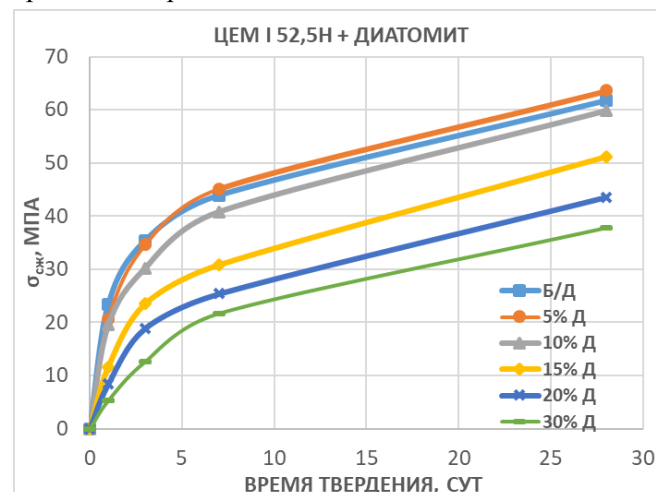
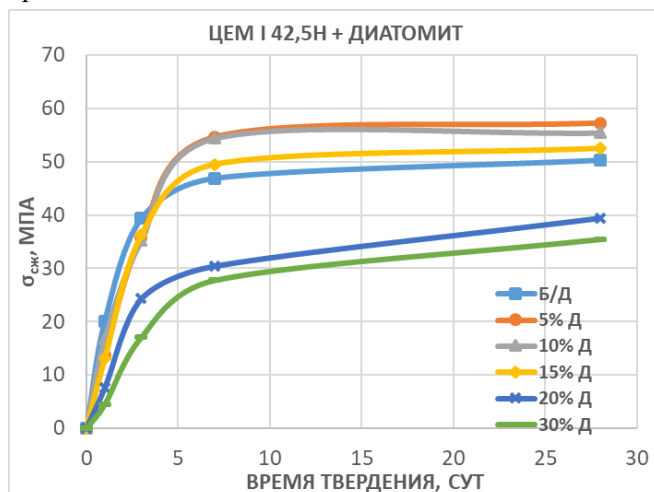
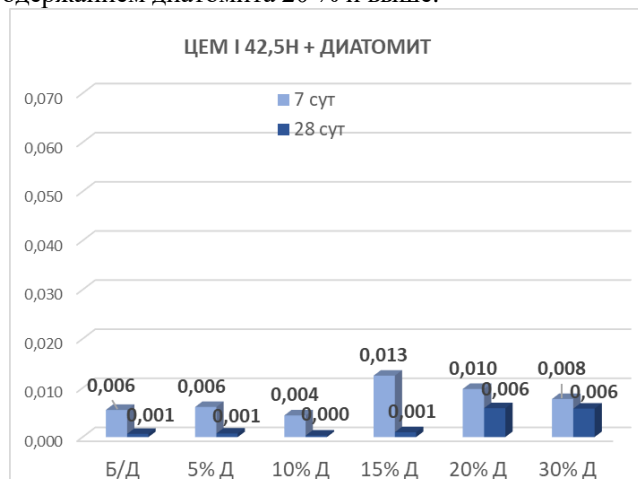


Рисунок 2 – Предел прочности при сжатии составов ЦЕМ I 42,5Н и ЦЕМ I 52,5Н диатомитом

Наименьшим коэффициентом капиллярного водопоглощения (ККВ) на 7 сут обладают составы ЦЕМ I 42,5Н + Д с содержанием диатомита до 10 % ($5,51 \cdot 10^{-3}$ кг/(м²×с^{1/2}) – для состава с 5 % диатомита, $6,12 \cdot 10^{-3}$ кг/(м²×с^{1/2}) – для состава с 10 % диатомита) (рис. 3). На 28 сут наименьшими значениями обладают те же составы, но стоит отметить также состав с 15 % Д, при котором коэффициент составляет $0,99 \cdot 10^{-3}$ кг/(м²×с^{1/2}). Высокий ККВ присущ составам с содержанием диатомита 20 % и выше.



Результаты определения ККВ для составов ЦЕМ I 52,5Н + Д (рис. 3) показали, что на 7 сут минимальный рассматриваемый параметр принадлежит составам с содержанием диатомита до 15 % ($4,92 \cdot 10^{-2}$, $4,50 \cdot 10^{-2}$ и $4,71 \cdot 10^{-2}$ кг/(м²×с^{1/2}) по увеличению количества диатомита соответственно). К 28 сут ККВ на порядок уменьшается, но наибольшим все же обладают составы с 20 % и 30 % диатомита, как и на 7 сут.

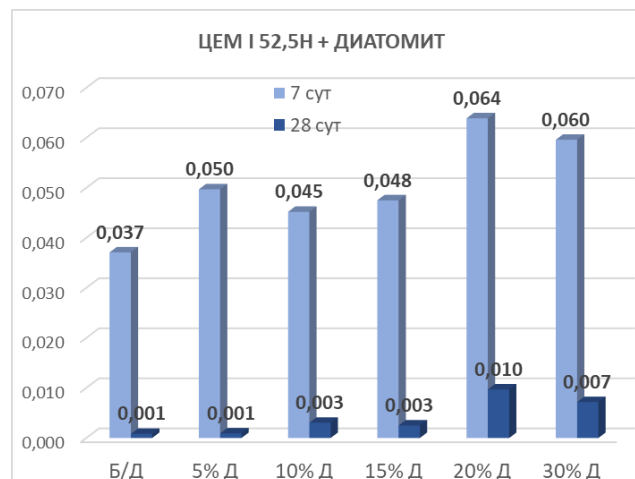


Рисунок 3 – Капиллярное водопоглощение составов ЦЕМ I 42,5Н и ЦЕМ I 52,5Н диатомитом

Заключение

Таким образом, в ходе исследования было выяснено, что диатомит в композициях на основе обоих рассматриваемых цементов повышает значение нормальной густоты. Сроки схватывания до определенного количества активной минеральной добавки резко ускоряются, а с его превышением – замедляются, из чего можно сделать вывод о том, что в первом случае снижается количество этtringита из-за уменьшения содержания гидроксида кальция в жидкой фазе, поэтому взаимодействию зерен вяжущего с водой не мешает пленка гидрофульфоалюмината кальция трехсульфатной формы, а во втором случае вследствие реакции пуццоланизации образуется большое количество гидросиликатов кальция, снижающих скорость диффузии молекул воды к частицам цемента. Также, исходя из полученных данных по пределам прочности при сжатии, можно утверждать, что составы ЦЕМ I 42,5Н + Д в количестве от 5 % до 15 % обладают повышенной прочностью относительно Б/Д, начиная с 7 сут в связи с образованием дополнительного количества гидросиликатов кальция. 20 % и 30 % диатомита снижают прочность образцов из-за полного связывания гидроксида кальция, что ведет к отсутствию необходимых условий образования этtringита, к тому же, эти составы обладают высокими значениями НГ. В составах с ЦЕМ I 52,5Н диатомит в количестве 5 % и 10 % не снижает прочность – этому способствуют образующиеся после 7 сут гидросиликаты кальция. Свыше 15 % диатомита снижают прочность образцов, что связано с малым количеством этtringита и высоким значением НГ, как и в случае с ЦЕМ I 42,5Н. Низкий коэффициент

капиллярного водопоглощения на 28 сут присущ всем составам.

Также, исходя из вышеперечисленного, можно сделать вывод о том, что использовать цемент с более высокой активностью не имеет смысла, - характеристики цементного камня составов на основе ЦЕМ I 42,5Н и диатомита выше, чем с ЦЕМ I 52,5Н.

В связи с тем, что введение диатомита способствует повышению нормальной густоты цементного теста, следует использовать пластифицирующие добавки с целью снижения количества воды затворения и, соответственно, повышения прочностных характеристик цементного камня, - это будет следующим этапом исследования.

Список литературы

1. Барчуков В.В, Сумароков М.Ю, Бузаева М.В, Климов Е.С. Физико-химическое модифицирование отходов производства диатомового кирпича для использования в качестве сорбционного материала // Известия Самарского научного центра РАН. 2014. № 4. – С. 504-506.
2. Черкасов, В.Д., Бузулуков В.И., Емельянов А.И., Черкасов Д.В. О химическом модифицировании диатомита и возможности его дальнейшего использования в качестве активной минеральной добавки в цементы // Вестник ВолГАСУ. Сер: Стр-во и архит. 2013. Вып. 31(50). Ч.2. Строительные науки. – С. 207–210.
3. В. И. Бузулуков, В. Т. Ерофеев, А. И. Емельянов. Портландцемент, модифицированный активными минеральными добавками на основе диатомита // Региональная архитектура и строительство. 2014. № 4. – С. 5-9.

УДК: 661.657.5; 539.87; 539.89

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

Влияние размера зерна кубического нитрида бора на структурные и физико-механические свойства готового режущего изделия

Павлов Степан Сергеевич – аспирант 3-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; stepanpahome@gmail.com

Юрков Андрей Львович – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; ФГБОУ ВУ “Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева”, Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Андрианов Михаил Александрович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник; ООО «Микробор», Россия, Москва, 109316, пр-кт Волгоградский, дом 42, корп 5.

В статье рассмотрено влияние размера зерна кубического нитрида бора (cBN) на структурные и физико-механические характеристики режущих пластин в системе cBN-TiCN-Al-WC. Спекание материала проводили при высокой температуре и давлении (метод HPHT). Исследована плотность, пористость и объемная усадка 2-х спеченных сверхтвердых материалов. Структура композитов исследована при помощи электронной микроскопии. Представлены результаты чистового продольного точения с ударом и чистового точения (расточивания) 2-х режущих изделий, изготовленных из экспериментальных композиционных материалов.

Ключевые слова: кубический нитрид бора; HPHT; чистовое продольное точение с ударом; чистовое точение; керамические свойства

INFLUENCE OF GRAIN SIZE OF CUBIC BORON NITRIDE ON THE STRUCTURAL AND PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF THE FINISHED CUTTING PRODUCT

Pavlov S.S.¹, Yurkov A.L.¹, Andrianov M.A.²

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

²“Microbor” LLC, Moscow, Russian Federation

The article examines the influence of cubic boron nitride (cBN) particle size on the structural and physical-mechanical characteristics of cutting inserts in the cBN-TiCN-Al-WC system. Sintering of materials at high temperature and light (HPHT method). The illumination, porosity and volumetric shrinkage of 2 sintered superhard materials were studied. Study of the structure of composites using electron microscopy. The results of finishing long turning with impact and finishing turning (boring) of 2 cutting products made from experimental composite materials are presented.

Key words: cubic boron nitride; HPHT; fine long turning with impact; finishing turning; ceramic properties

Введение

Кубический нитрид бора (cBN) подобно алмазу представляет собой кристалл со структурой сфалерита. Изделия на основе cBN обладают исключительными физико-химическими свойствами, включая высокую твердость, теплопроводность и химическую стабильность [1–3]. Поликристаллический кубический нитрид бора (PcBN) представляет собой многофазный материал, приготовленный из порошка cBN с некоторым количеством связующих компонентов. Спекание таких материалов проводят при высокой температуре и давлении (метод HPHT) [4, 5]. В сравнении с керамическими и твердосплавными инструментами, материалы на основе PcBN обладают более высокой твердостью, превосходной износостойкостью и теплопроводностью, меньшим тепловым расширением и хорошей химической стабильностью при контакте со сплавами на основе железа. Эти свойства делают материалы PcBN идеальными для обработки высоколегированных закаленных сталей, холодного чугуна, твердого сплава и других материалов с высокими показателями стойкости на износ [6–11].

Можно выделить два класса материалов на основе кубического нитрида бора – с большим и малым

количеством добавок. Различные объемные доли и типы связующей фазы влияют на применение материалов на основе cBN, что классифицирует их на группы BL и BH [6].

В основном существует два типа связующих – это металлы и керамика. Металлические связующие обладают высокой теплопроводностью и вязкостью разрушения, но могут размягчаться при повышенной температуре. При этом керамические добавки обладают превосходной твердостью и термической стабильностью, но менее теплопроводны и более хрупкие.

Помимо количества и вида связующих компонентов, существуют различные способы варьирования размера частиц cBN. Авторы патента [7] использовали две фракции cBN, содержащие 30 масс. % со средним размером частиц 0,7 мкм и 70 масс. % около 2 мкм, в совокупности 65 об. % от общего объемного содержания. Исследователи [8] утверждают, что размер частиц cBN, влияет на физические характеристики готового режущего изделия. Например, если зерна cBN имеют слишком маленький диаметр (< 1 мкм), то они теряют термическую стойкость во время высокоскоростной резки и изделие больше подвержено износу режущей кромки. При слишком большом размере частиц cBN

(> 6 мкм), зерна могут растрескиваться при ударных воздействиях, вызывая сильный износ, потерю стойкости и скалывание кромки режущего инструмента.

Целью работы было получение экспериментального режущего материала двух составов, отличающихся фракционным составом cBN с унимодальным и бимодальным распределением частиц. Оценка влияния износостойкости экспериментального режущего изделия, проводилась путем испытаний на чистовое точение (расточивание) стали марки ШХ-15.

Экспериментальная часть

Исходная шихта состава № 1 состояла из порошков cBN двух фракций (бимодальное распределение) со средним размером 0 – 1 и 1 – 3 мкм (КНР), 65 об. % от общего количества. В качестве связующих компонентов (около 35 об. %) вводили карбонитрид титана (1 – 5 мкм, РФ, после помола в планетарной мельнице в среде спирта), карбид волфрама (40 – 60 нм, КНР) и чешуйчатый алюминий (2,5 – 5 мкм, РФ). Состав 2 содержит в себе аналогичные компоненты в тех же соотношениях, но с унимодальными (1 – 3 мкм) частицами кубического нитрида бора.

На начальном этапе технологического процесса, проводили мокрое смешение исходных компонентов с последующей сушкой суспензии для получения гранулированного порошка. Смесь порошков одноосно прессовали в таблетки диаметром 22 мм при удельном давлении 420 МПа в стальной прессформе с твердосплавной вставкой. Для спекания изделий использовали шестипуансонный кубический гидравлический пресс шарнирного типа для синтеза алмазов 6x42000кН (Тип: CS-XI). Горячее прессование материалов на основе cBN производилось при рабочем давлении 4,5 ГПа и 1450 °С, с выдержкой не более 5 минут.

Определение керамических свойств определяли при помощи гидростатического взвешивания. Образцы помещали в керосин и выдерживали в вакууме, после производили измерения массы. Электросопротивление композитов измеряли на миллиомметре GW INSTEK GOM-801H, диапазоном сопротивлений 10 мкОм – 20 кОм. Заранее отполированную плоскость композита покрывали слоем токопроводящего покрытия “Контактол – А” на основе серебра. Результаты электрического сопротивления и основных керамических характеристик представлены в табл. 1.

Таблица 1. Керамические характеристики и результаты электрического сопротивления экспериментальных композитов

Образец №	Плотность (ρ, г/см ³)	Пористость (По, %)	Объемная усадка, %	Сопротивление, R, Ом	Удельное электросопротивление, ρ, Ом*см
1	3,78	0,99	35,57	62,1	748
2	3,88	0,3	36,14	4,1	27

Таким образом, полученные материалы имеют открытую пористость в пределах 1 % и объемную усадку 35 – 36 %, что говорит о достаточно высокой уплотняемости материалов при спекании с приложением давления в условиях шестиосного сжатия. Значение удельного электросопротивления отличается на порядок для образца № 1 и составляет 748 Ом*см. Это связано с высокими показателями электросопротивления зерен cBN, которые составляют 10^{13} – 10^{14} Ом*см. В случае с бимодальным распределением частиц cBN в образце № 1 их удельная поверхность выше, чем у образца № 2, что определяет значения сопротивления материала.

Микроструктуру экспериментальных образцов фиксировали на электронно-ионном микроскопе Helios NanoLab 650, FEI (США) с помощью кольцевого детектора обратно отраженных электронов (BSE) с контрастом по атомному номеру при ускоряющем напряжении (HV) равном 20 КВт, увеличение $500\times$ и $2500\times$. Как видно на рисунке 1, структура обоих материалов представляет собой области, состоящие из темных зерен cBN размером от 700 нм до 3,5 – 4 мкм и оставшихся светлых областей, которые относятся к связующим компонентам. Сравнив снимки матричной структуры материала № 1

(рис. 1 (а, в)) и материала № 2 (рис. 1 (б, г)), заметна разница в распределении частиц кубического нитрида бора и компонентов связующей фазы. Материал 1 (рис. 1 (а, в)) содержит в своем составе бимодальный cBN, который занимает большую площадь поверхности в сравнении с материала 2 (рис. 1 (б, г)).

После оценки керамических и структурных характеристик, были изготовлены сменные пластины типа R0603 из полученных экспериментальных керамических материалов под стандартную державку типа CRSNL2525M06 для керамических монокристаллических пластин с прижимом сверху. Получены результаты тестовых испытаний изготовленного инструмента отечественного производства (ООО «Микробор») при обработке закаленной стали ШХ-15 (табл. 2).

Испытания проводили на токарном станке с ЧПУ Doosan “Puma” 240. Результаты испытаний при чистовом точении (расточивании), представлены в таблице 2. Режущие изделия испытывали на стальном круге ШХ-15, закаленном до 45 – 48 HRC, без пазов, с подготовленной поверхностью ($R_z = 3,4 - 3,7$ мкм), диаметром 105 мм. Износ режущей пластины 1 с бимодальным распределением частиц cBN составляет 47 мкм (рис. 2), что вдвое меньше, чем у пластины 2.

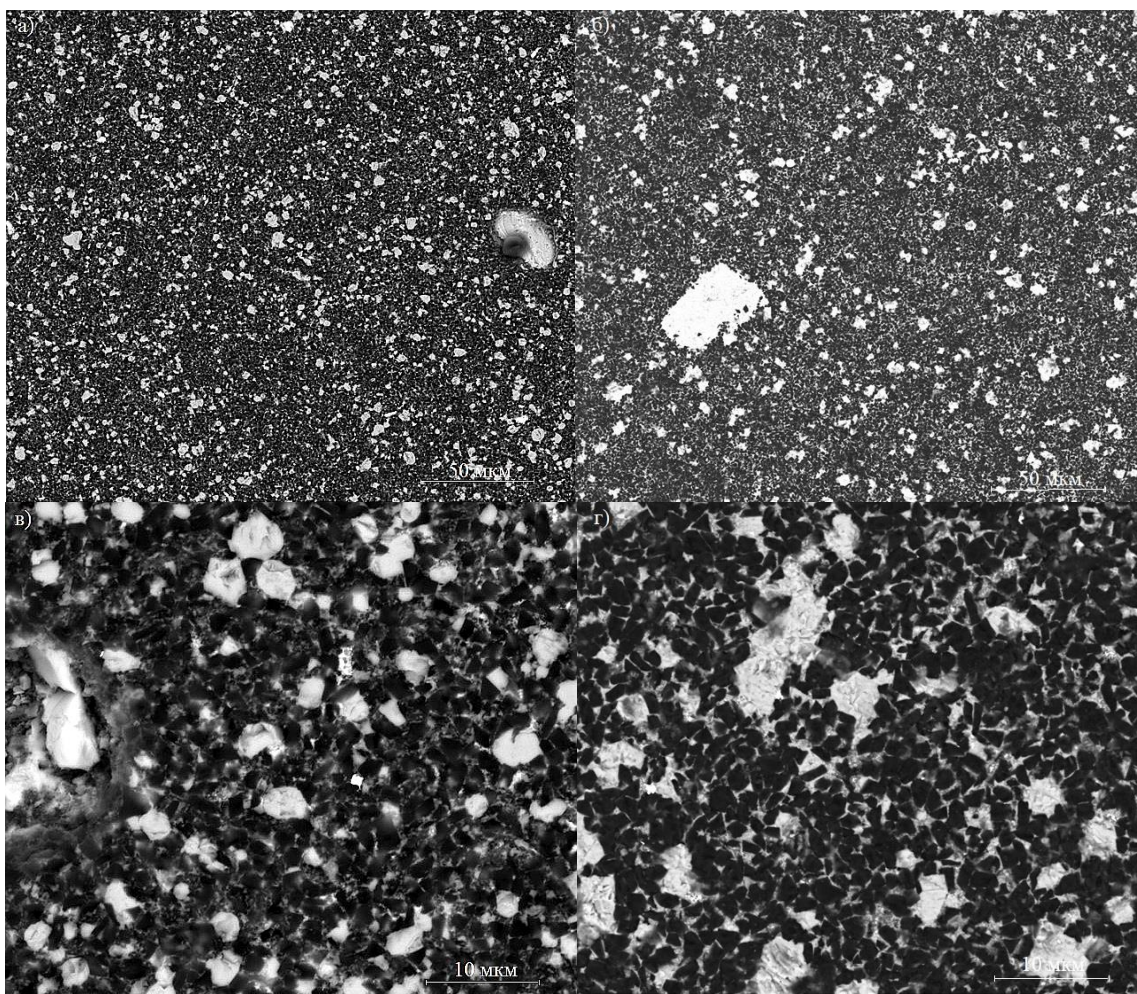


Рис. 1. Микроструктура экспериментальных изделий на основе sBN: (а, в) – образец 1; (б, з) – образец 2. Увеличение (а, б) – 500^х, (в, з) – 2500^х

Таблица 2. Результаты чистового продольного точения экспериментальных пластин состава 1 и 2

Режущая пластина	Материал	Твердость материала (по HRC)	Режим			Износ, мкм
			V, м/мин	S, мм/об	t, мин	
1	Сталь (ШХ-15)	45-48	200	0,1	3	47
2	Сталь (ШХ-15)	45-48	200	0,1	3	113

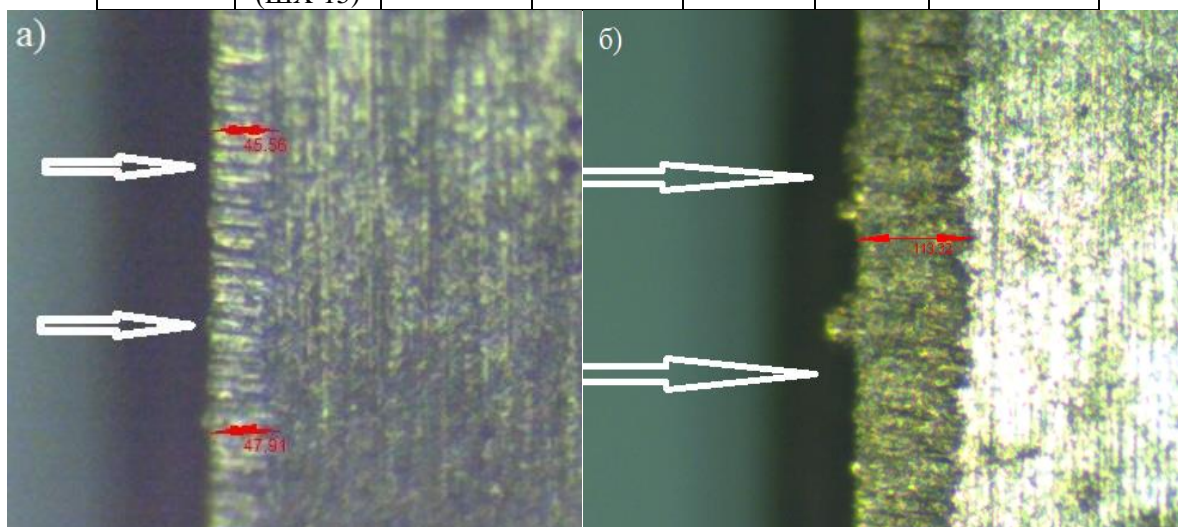


Рис. 2. Износ пластин на продольном чистовом точении. Экспериментальные режущие изделия ООО “Микробор” состава (а) – 1; (б) – 2

Износ пластины 2 при протачивании прутка стали ШХ-15 сопровождается интенсивным разрушением на границе связка – зерно cBN, что несомненно сказывается на времени эксплуатации режущих изделий. Представленный нами режим точения дает понять, что при высокоскоростной обработке, помимо большой роли связующей фазы, необходимо учитывать размерность зерен кубического нитрида бора для оптимизации работы режущего инструмента.

Заключение

В данной работе, было проанализировано влияние размера зерна кубического нитрида бора на керамические, электрофизические и механические характеристики. Исходя из полученных результатов открытой пористости и объемной усадки, можно сделать вывод о достаточно высокой уплотняемости материалов при спекании. Было отмечено, что бимодальное распределение зерен cBN положительно влияет на эксплуатационные характеристики готового режущего изделия.

Список литературы

1. Monteiro S.N. Cubic boron nitride competing with diamond as a superhard engineering material – an overview / S.N. Monteiro, A.L.D. Skury, M.G. Azevedo,

and G.S. Bobrovnichii // J. Mater. Res. Technol. V. 2. 2013. P. 68-74.

2. Katuku K. High-temperature stability of polycrystalline cubic boron nitride cutting tool materials in air / K. Katuku, A. Koursaris, I. Sigalas // Corros. Sci. V. 64. 2012. P. 55–63

3. Umer M.A. Polycrystalline cubic boron nitride sintered compacts prepared from nanocrystalline TiN coated cBN powder / M.A. Umer, P.H. Sub, D.J. Lee, et al. // Mater. Sci. Eng. V. 552. 2012. P. 151–156

4. Ji H. Assessment of the performance of TiB₂ nanoparticles doped cBN-TiN-Al-Co composites by high temperature high pressure sintering / H. Ji, Z. Li, K. Sun, et al. // Mater. Chem. Phys. V. 233. 2019. P. 46–51

5. Kong F. Synthesis and characterization of cBN-Al₂O₃-Al cutting tool material by dual power spark plasma sintering / F. Kong, M. Yi, G. Xiao, et al. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2022. P. 103

6. Клименко С.А. Режущие инструменты со сверхтвердыми композитами на основе кубического нитрида бора / С.А. Клименко, М.Ю. Копейкина, А.С. Манохин, С.Ан. Клименко // Инновационные технологии в металлообработке. 2018. С. 391-396

7. Nedret Can, Stig Ake Andersin, Patent US 8,007,552 B2 (2011).

8. Tomohiro Fukaya, Satoru Kukino, Junichi Shiraishi, Patent US 6,316,094 B1 (2001).

УДК 666.3.046.4

Пашков О.Д., Овечкина В.А., Юрков А.Л., Покровский М.А.

Методы формования огнеупоров

Пашков Олег Дмитриевич – инженер - технолог; Государственный научный центр Российской Федерации АО «Обнинское научно – производственное предприятие «Технология» имени А.Г. Ромашина», г. Обнинск; tip.lipwork@gmail.com

Овечкина Виктория Александровна - студентка 2-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров, vikaovechkina55@gmail.com

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

Покровский Матвей Алексеевич – студент 3-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров

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

В статье рассмотрены способы получения огнеупоров, иликерное литье, полусухое прессование, вибропрессование, вибролитое формование, технологические особенности методов.

Ключевые слова: огнеупоры, прессование, вибролитье, высокоглиноземистый цемент, дефлокулянты.

METHODS FOR OBTAINING DENSE MATERIALS BASED ON SiC (OVERVIEW)

Pashkov O.D.¹, Ovechkina V.A.¹, Yurkov A.L.¹, Pokrovsky M.A.

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

²The State Scientific Center of the Russian Federation JSC Obninsk Scientific and Production Enterprise "Technology" named after A.G. Romashin, Obninsk

The article discusses the methods of obtaining refractories, slip casting, semi-dry pressing, vibropressing, vibro-cast molding, technological features of the methods.

Keywords: refractories, pressing, vibration casting, high alumina cement, deflocculants.

Введение

Огнеупоры важный класс керамических материалов, применяемый в самых разных областях. Металлургическая промышленность невозможна без использования огнеупорных материалов. Огнеупоры применяют для кладки печей, тиглей и иных агрегатов и их частей. Также качество огнеупора напрямую влияет на качество получаемых сталей и сплавов. В металлургии есть понятие как «расход огнеупора на тонну», так как в процессе службы агрегатов происходит коррозия огнеупора и неизбежное его попадание в расплав[1]. В связи с этим перед технологами стоит задача получения огнеупоров, обладающих минимальной пористостью, для обеспечения более высокой коррозионной стойкости. В зависимости от материала, формы огнеупора происходит выбор технологии его формования. Так как различные материалы обладают не только различной формуемостью, но и активностью к спеканию, что также необходимо учитывать для получения наиболее плотного материала после обжига.

Полусухое прессование – метод получения заготовок из различных порошковых материалов под действием давления. Данный метод формования крайне распространен и отличается высокой производительностью, особенно в случае оснащения пресса выталкивающим механизмом. Для производства огнеупоров простой формы применяют как правило, гидравлические пресса по причине

высокого развиваемого давления, что позволяет обеспечить максимальное уплотнение материала.

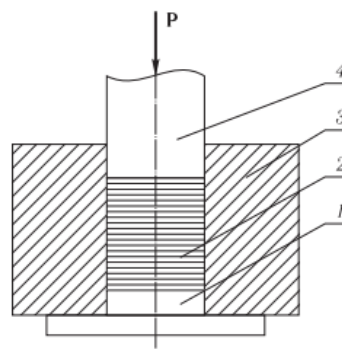


Рис. 1. Схема полусухого прессования, 1 – нижний пуансон, 2 – материал, 3 – матрица пресс – формы, 4 – верхний пуансон.

Для наилучшей эффективности прессования развиваемое давление прессования прикладывают ступенчато, данный способ позволяет лучше устранить воздух, остающийся в поровом пространстве. Для прессования также можно вводить специальные добавки, придающие массе пластичность, введение поверхностно активных веществ (ПАВ) в небольшом количестве позволяет значительно снизить трение материала о стенки пресс формы, что снижает её износ и уменьшает количество захваченного железа в процессе формования[2].

Вибропрессование – разновидность полусухого прессования, включающая

дополнительную передачу вибрации материалу в процессе прессования. Данную технологию особенно важно применять для материалов, обладающих сниженной формуемостью, так как за счет вибрации происходит перераспределение частиц, как следствие изменение их ориентация относительно друг друга для достижения наилучшей плотности упаковки. Применение 4-х и 5-ти фракционных составов позволяет получать данным методом огнеупорные материалы с плотностью 15 – 17% от теоретической. Особенно актуально данное формование для получения огнеупоров на основе бескислородных материалов, для которых даже приложение высокого давления не позволяет получать изделия высокой плотности.

Вибролитье – технология получения сложнофасонных, крупногабаритных огнеупорных материалов на основе масс, обладающих текучестью при приложении вибрации. Так как применение методов полусухого прессования не позволяет получать изделия сложной формы, необходимо было разработать новый метод получения, который решал данную задачу. Также полусухое прессование имеет ограничение по максимальной высоте получаемой заготовки, в технологии вибролитья данного ограничения нет. Таким образом, данная технология не имеет технологических ограничений, присущих полусухому прессованию[3].

Формование заготовок осуществляют преимущественно в металлические формы, но также возможно использование и гипсовых форм. В технологии вибролитья плотность конечного изделия определяется количеством воды в формуемой массе, количеством цемента, использованного для формования, либо иного компонента, обеспечивающего текучесть и твердение. С целью снижения влажности формуемой массы необходимо применение специальных добавок, называемых дефлокулянтами. Такие добавки представлены как правило различными органическими полимерами на основе карбоновых кислот, либо нафталинсульфокислот. Выбор дефлокулянта определяется максимальной разжижающей способностью по отношению к использованным материалам. Молекулы дефлокулянта адсорбируются на поверхности частиц, снижают силу притяжения между частицами, за счет чего высвобождается захваченная вода. Действие таких добавок основано на электростатическом и стерическом эффектах отталкивания, поэтому правильный выбор как молекулярной массы полимера, так и вида боковой цепи позволяет дополнительно снизить водопотребность системы[4].

Шликерное литье – метод получения различных сложно фасонных изделий из концентрированных суспензий. Данный метод подходит для получения определенных типов огнеупоров, так как имеет ряд ограничений и не позволяет получать толстостенные изделия. Главным преимуществом метода является возможность

получения сложнофасонных изделий, в особенности тел вращения. Так данным методом формируют огнеупоры из волластонита, а именно тепловые насадки, подводящие лотки[5-7].

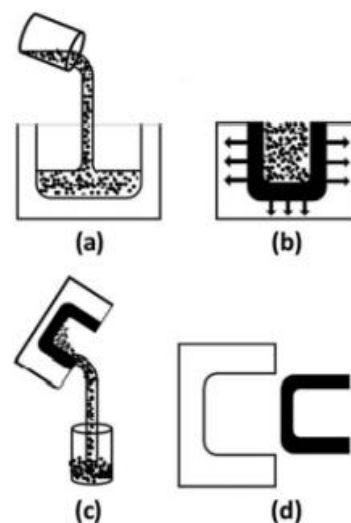


Рис. 4 Схема шликерного литья

Плавлено – литые огнеупоры

Плавлено литые огнеупоры отдельный класс огнеупорных материалов, требующий дорогостоящего оборудования индукционной плавки, а также принципиально иного подхода к их получению[8]. Такие огнеупоры часто применяют в стекольной промышленности для кладки печей. Данная технология основана на получении расплава выбранного состава с последующей отливкой в формы. Для таких материалов характерным является зональное строение получаемого материала, так можно выделить три зоны, в которых будут кристаллы различного размера. Образование зон происходит в процессе кристаллизации расплава.



Рис. 5 Зоны различной плотности в конечном огнеупоре

Заключение

Таким образом, можно утверждать, что не существует единого и универсального метода формования огнеупорных материалов. Выбор метода всегда зависит от таких факторов как:

1. Форма конечного изделия
2. Материал огнеупора
3. Требование по пористости

4. Режим работы изделия, а именно стационарный или периодический

5. Условия коррозии

Поэтому в производстве огнеупоров применяют полный перечень методов формования, дальнейшее совершенствование каждого из методов позволит получать более качественные материалы, обладающие повышенными эксплуатационными свойствами.

Список литературы

1. Andrey Yurkov Refractories for Aluminum. - Second- edition - Gewerbestrasse: Springer, 2017. - 276 P.

2. Н.Т. Андрианов, В.Л. Балкевич, А.В. Беляков, А.С. Власов, И.Я. Гузман, Е.С. Лукин, Ю.М. Мосин, Б.С. Скидан Химическая технология керамики. - 1-е изд. - М.: Стройматериалы, 2012. - 496 с.

3. Трубицын М.А., Лисняк В.В., Фурда Л.В., Воловичева Н.А., Тарасенко Е.А. Дефлокуляция высокоглиноземистых матричных систем добавками поликарбоксилатных эфиров // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. - 2022. - №7. - С. 91 - 100.

4. М. А. Трубицына, Л. В. Фурдаа, М. Н. Япрынцева, Н. А. Воловичева Исследование особенностей процессов фазообразования в высокоглиноземистой области системы CaO – Al₂O₃ //

Журнал неорганической химии. - 2022. - №8. - С. 1183 - 1193.

5. Беляков А.В., Пашков О.Д., Дементьева А.Г., Алымова Я.А., Демаков А.М. Сравнительный анализ способов получения крупногабаритных изделий технологией шликерного литья (обзор) // Успехи в химии и химической технологии. - 2022. - №3. - С. 22 - 25.

6. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В. Состояние и перспективы формования заготовок из водных шликеров неорганических материалов // Огнеупоры и техническая керамика. - 2002. - №12. - С. 4 - 7.

7. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В., Сулова М.А., Ипатова И.И. Исследование однородности крупногабаритных сложнопрофильных стеклокерамических заготовок, отформованных шликерным литьем из шликеров литийалюмосиликатного стекла // Огнеупоры и техническая керамика. - 2004. - №10. - С. 18 - 25.

8. Д.В. Харитонов, Д.О. Лемешев, А. А. Анашкина, Г.И. Куликова, Л.И. Горчакова, Е.А. Кораблева Специальные керамические огнеупоры. Огнеупоры на основе волластонита и корундомуллита. - 1-е изд. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2023. - 148 с.

УДК 666.3.022.4

Пашков О.Д., Харитонов Д.В., Михалевский Д.А.

Кварцевая керамика с наполнителем

Пашков Олег Дмитриевич – инженер - технолог; Государственный научный центр Российской Федерации АО «Обнинское научно – производственное предприятие «Технология» имени А.Г. Ромашина», г. Обнинск tip.lipwork@gmail.com

Харитонов Дмитрий Викторович – доктор технических наук, доцент, заместитель директора-начальник цеха направления «Керамика»; Государственный научный центр Российской Федерации АО «Обнинское научно – производственное предприятие «Технология» имени А.Г. Ромашина», г. Обнинск

Михалевский Дмитрий Андреевич – начальник участка керамических изделий Государственный научный центр Российской Федерации АО «Обнинское научно – производственное предприятие «Технология» имени А.Г. Ромашина», г. Обнинск.

В статье рассмотрены процессы, протекающие при использовании пористого наполнителя для материалов, получаемых технологией шликерного литья. Проведен анализ влияния вида наполнителя на кинетику впитывания воды. Проведено сравнение кинетики впитывания, гранулированного и обожженного наполнителя.

Ключевые слова: керамические гранулы, кварцевая керамика, впитывание, шликерное литье.

QUARTZ CERAMICS WITH FILLER

Pashkov O.D.^{1,2}, Kharitonov D.V.^{1,2}, Mikhalevsky D.A.¹.

¹The State Scientific Center of the Russian Federation JSC Obninsk Scientific and Production Enterprise "Technology" named after A.G. Romashin, Obninsk

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

The article considers the processes occurring when using a porous filler for materials obtained by the technology of slip casting, analyzes the effect of the type of filler on the kinetics of water absorption. The kinetics of absorption, granular and burnt filler were compared..

Keywords: ceramic granules, quartz ceramics, absorption, slip casting.

Введение

Для формования керамических изделий применяют множество различных методов, которые отличаются аппаратурным оформлением и имеют свои ограничения применимости. Данный факт позволяет утверждать, что нельзя назвать единый и универсальный метод, который позволит формовать любые изделия. В то же время метод шликерного литья сочетает в себе как простоту аппаратурного оформления, так и обеспечивает возможность получения как крупногабаритных, так и сложнопрофильных изделий. Главным ограничением метода является невозможность получения изделий с толщиной стенки, значительно превышающей 30 мм[1-3].

Метод классического шликерного литья основан на получении устойчивой суспензии и заполнения ею пространства пористой формы, которая впитывает в себя воду за счет капиллярных сил. В процессе отбора воды происходит образование стенки изделия, данный процесс происходит особенно быстро в первые минуты формования. По мере увеличения толщины стенки происходит замедление впитывания, по причине снижения градиента влажности, а также из-за прохождения водой уже набранной массы заготовки. Таким образом, с увеличением толщины набор замедляется и уже после 20 мм почти выходит на плато. Дальнейший набор массы обусловлен только действием гравитационных сил, испарением влаги из суспензии и осаждением частиц[4].

Так как формование после длительной выдержки происходит только из-за осаждения частиц, наблюдается расслоение по плотности шликера, что за собой влечет различную плотность заготовки. Вместе с процессом расслоения продолжается отбор воды в стенки матрицы, таким образом стенки оказываются суше внутренней части, происходят процессы усадки, что влечет за собой развитие трещин. Особенно данные явления выражены при формовании изделий высотой более 0,5 метра.

Описанные выше ограничения привели к развитию иных методов шликерного литья, а именно:

- Электрофоретическое формование
- Формование под давлением

В случае электрофоретического литья набор стенки происходит благодаря явлению электрофореза, а именно направленному перемещению заряженных частиц при приложении внешнего электрического поля. Применение данного метода позволяет сократить время формования более чем в 20 раз, в зависимости от толщины изделия[5,6]. В данном случае набор массы происходит на поверхности катода или анода. Главным ограничением метода является его сложное аппаратурное оформление, а также необходимость изменения электрического поля в процессе набора массы. Вместе с тем, данный метод также не позволяет формовать толстостенные изделия, так как по мере удаления от катода происходит ослабление

электрического поля, следствием чего является снижение скорости набора [7,8].

Формование под давлением основано на литье в пористые полимерные матрицы, обладающие более высокой прочностью в сравнении с гипсом. Лимитирующим фактором данного метода выступает фильтрационная способность материала, а приложение давления также требует сложного оборудования, способного развивать и выдерживать высокое давление.

В связи с описанными выше факторами становится актуальным изучение иных технологий формования, а также их сочетания для получения крупногабаритных и сложнопрофильных изделий. Так в патентах и публикациях описан метод, основанный на получении формуемой массы из шликера с пористым наполнителем [9 - 12]. В процессе смешения шликера и наполнителя масса сохраняет свойства текучести, либо переходит в состояние пластичной массы в зависимости от количества введенного наполнителя. С течением времени происходят одновременно процессы впитывания воды из шликера в объем наполнителя, а также удаление влаги естественным путем. Достигается постепенное повышение вязкости системы до твердого состояния, после чего массу, обладающую транспортной прочностью, можно подвергнуть сушке. Данный метод устраняет проблемы набора стенки, а также разноплотности, так как наполнитель равномерно распределен в объеме материала и не происходит расслоения по размеру частиц. За счет равноплотности процесс усадки происходит равномерно во всем объеме материала, что также снижает количество образующихся трещин.

Целью данной работы является изучение процессов, протекающих при введении наполнителя в шликер, оценка кинетики впитывания жидкой фазы в полость наполнителя, сравнение гранулированного наполнителя и полученного обжигом с последующим дроблением.

Экспериментальная часть

В качестве объектов эксперимента были выбраны пористый наполнитель, получаемый из обожженного боя материала, а также гранулированный наполнитель. Технология получения гранулированного наполнителя включала в себя сухой помол боя до состояния порошка, после чего порошок гранулировали в лопастном смесителе – грануляторе. В качестве временной технологической связки был выбран раствор 10% ПВС собственного приготовления. ВТС вводили постепенно в процессе гранулирования в количестве до 10 масс.%. Получаемые данным способом гранулы имели размер свыше 1,6 мм. Для сравнения был выбран различный крупный бой, со средним размером 3 – 5 мм.

Для оценки кинетики впитывания в гранулы были использованы лабораторные весы, для гидростатического взвешивания. Впитывание гранулами воды определяли по привесу массы с

течением времени. На основе полученных данных были построены кривые набора.

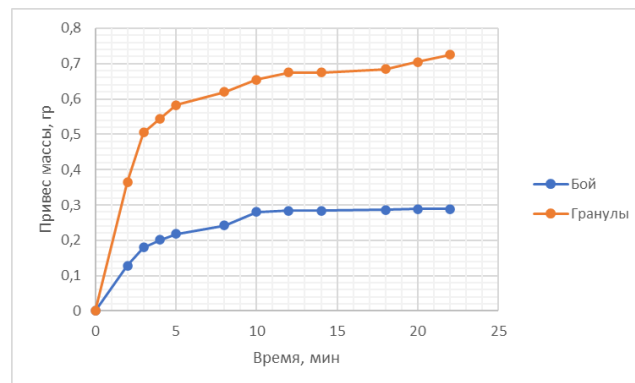


Рис. 1 Кривая впитывания

Для обоих случаев наблюдается резкий рост набора массы в течение 10 минут, после чего кинетика впитывания замедляется по причине насыщения материала и заполнения порового пространства водой. Видно, что применение гранул позволяет обеспечить большее впитывания воды, из чего следует, что применение гранулированного наполнителя для получения изделий со сниженной пористостью более перспективно.

Заключение

Введение гранул в ВКВС обеспечивает лучшее впитывание влаги из объема шликера в объем наполнителя. Применение гранул позволит получить материалы со сниженной пористостью в сравнении с таковыми получаемыми с наполнителем из боя. Данный результат эксперимента подтверждает правильность выбранного направления исследования. Научный интерес для последующей работы представляет исследование способов получения гранул, вид временной технологической связки для формования гранул, а также количество связки.

Список литературы

1. Беляков А.В., Пашков О.Д., Дементьева А.Г., Алымова Я.А., Демаков А.М. Сравнительный анализ способов получения крупногабаритных изделий технологией шликерного литья (обзор) // Успехи в химии и химической технологии. - 2022. - №3. - С. 22 - 25.
2. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В. Состояние и перспективы формования заготовок из водных шликеров неорганических материалов // Огнеупоры и техническая керамика. - 2002. - №12. - С. 4 - 7.
3. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В., Сулова М.А., Ипатова И.И. Исследование однородности крупногабаритных сложнопрофильных стеклокерамических заготовок, отформованных шликерным литьем из шликеров литийалюмосиликатного стекла // Огнеупоры и техническая керамика. - 2004. - №10. - С. 18 - 25.
4. М. А. Трубицын, Л. В. Фурда, Н. А. Воловичева, В.В. Лисняк Исследование влияния дефлокулянтов на реологическое поведение

суспензий оксида алюминия // Труды БГТУ. - 2022. - №2. - С. 165 - 174.

5. Конкина К.А., Маслова Е.В., Анашкина А.А. Получение и исследование толстостенных заготовок отформованных электрофоретическим методом из кварцевой керамики // Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2023. - Симферополь: Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, 2023. - С. 134 - 137.

6. Конкина К.А., Маслова Е.В. Исследование возможности получения толстостенных изделий из кварцевой керамики методом электрофоретического формования // Химия и химическая технология в XXI веке. - 2023. - №1. - С. 111-112.

7. Конкина К.А., Маслова Е.В., Анашкина А.А. Исследование процесса формования толстостенных заготовок из кварцевой керамики электрофоретическим методом // Современные технологии композиционных материалов. - 2023. - №1. - С. 318 - 322.

8. Конкина К.А., Маслова Е.В., Перкин Ю.А. Анализ методов формования толстостенных заготовок из шликеров кварцевой керамики(обзор) // Успехи в химии и химической технологии. - 2023. - №5. - С. 145 - 147.

9. Поскотинова А.М., Галганова А.Л., Иконников К.И. Вершинин Д.И. матрицы бетонной смеси в производстве крупноформатных корундовых огнеупоров повышенной плотности // Химия и химическая технология в XXI веке. - 2024. - №2. - С. 406 - 407.

10. Способ получения керамического огнеупорного изделия из цирконата кальция: пат. Рос. Федерации / Красный Б.Л., Иконников К.И., Галганова А.Л., №2782658; заявл. 01.12.2021; опубл. 31.10.2022.

11. Способ получения керамического огнеупорного изделия из диоксида циркония: пат. Рос. Федерации / Красный Б.Л., Иконников К.И., Галганова А.Л. №2782636; заявл. 01.12.2021; опубл. 31.10.2023

12. Д.В. Харитонов, Д.О. Лемешев, А. А. Анашкина, Г.И. Куликова, Л.И. Горчакова, Е.А. Кораблева Специальные керамические огнеупоры. Огнеупоры на основе волластонита и корундомуллита. - 1-е изд. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2023. - 148 с.

Пупова И.А.

Кварцевая керамика с повышенной излучательной способностью

Пупова Ирина Александровна, студентка 1 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

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

В данной статье рассмотрены способ повышения излучательной способности кварцевой керамики, влияние добавки оксида хрома на свойства, метод формования, применяемый для получения заготовок, особенности спекания с добавкой Cr_2O_3 . Также приведена технологическая схема получения изделий из данного материала. Рассматривается актуальность и области применения кварцевой керамики с добавкой оксида хрома.

Ключевые слова: кварцевая керамика с добавкой оксида хрома, излучательная способность, технология получения силихрита

QUARTZ CERAMICS WITH CHROMIUM OXIDE ADDITION

Pupova I.A.

FGBOU VO "D.I. Mendeleev Russian Chemical Technology University", Moscow, Russia

This article considers the method of increasing the emissivity of quartz ceramics, the influence of chromium oxide addition on the properties, the molding method used to obtain blanks, the features of sintering with Cr_2O_3 addition. The technological scheme of obtaining products from this material is also given. Relevance and fields of application of quartz ceramics with chromium oxide addition are considered.

Keywords: quartz ceramics with chromium oxide addition, emissivity, technology of silichrite production

Введение

Кварцевая керамика - это вид керамического материала, который состоит в основном из диоксида кремния (SiO_2). Она обладает множеством уникальных физико-технических и технологических свойств, позволяющих применять ее в различных областях. Однако, несмотря на то, что данный материал отвечает целому ряду высоких требований, возникает необходимость повышения его излучательной способности, для того, чтобы была возможность его использования в условиях воздействия высокотемпературных газовых потоков. Известно, что путем добавления примесных веществ, можно достичь нужных свойств материала [1-2].

Выбор добавки, повышающей излучательные способности

Лучшим выбором для достижения необходимого результата будет добавка оксида хрома (Cr_2O_3). Связано это с тем, что при введении Cr_2O_3 в кварцевую керамику происходит повышение коэффициента черноты, а значит и увеличение потерь тепла.

По данным полученным Бантингом и Кейтом в системе SiO_2 - Cr_2O_3 не было обнаружено никаких двойных соединений, а также отмечено, что при высоких температурах образуются две несмешивающиеся жидкости (см. рис. 1), то есть помимо того, что происходит «зачернение» керамики, также увеличивается вязкость расплава и тем самым уменьшается скорости уноса материала в условиях набегающего потока [3].

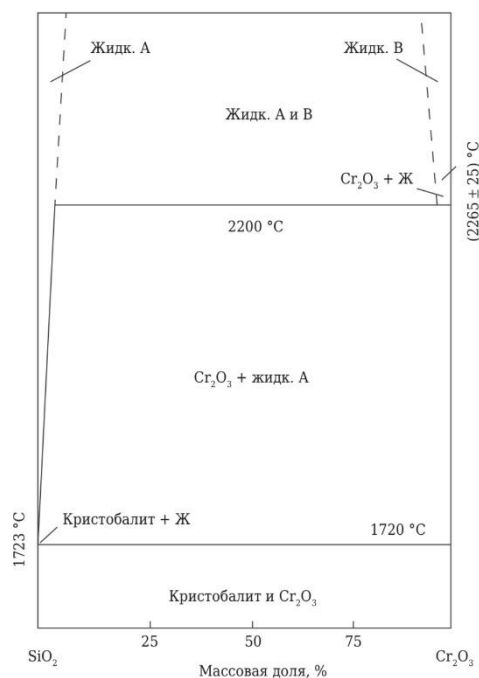


Рисунок 1 — Диаграмма состояния системы SiO_2 - Cr_2O_3 [2]

Особенности введения добавки Cr_2O_3

Перед тем как добавлять оксид хрома нужно учитывать следующие факторы:

1. Порошок должен быть без примесей, то есть чистым, так как это может повлиять на конечные свойства суспензии;
2. Шликер должен обладать литейными свойствами, поэтому необходимо вводить дополнительно воду ввиду значительной водопотребности тонкодисперсного порошка;

3. На процесс спекания не влияет количество добавки менее 5%, так как при большей концентрации происходит резкая активизация кристаллизационного процесса. К тому же наряду с этим важно помнить, что после введения оксида хрома реологические свойства шликера должны оставаться прежними. Достичь этого можно при добавлении не более 2%, так как с последующим ее увеличением происходит увеличение вязкости. Связано это с тем, что повышение концентрации вводимой добавки вынуждает нас также вводить дополнительное количество воды (с 3% Cr_2O_3 вводится 20% воды, а с 5% - 50% воды), что приводит к уменьшению в шликере твердой фазы, снижению прочности и увеличению пористости.

То есть, исходя из сказанного выше, добавлять нужно не более 2% чистого оксида хрома (далее керамика силихрит) для получения изделий, соответствующих необходимым требованиям и обладающих нужными свойствами.

Также добавку предварительно перемешивают в воде, чтобы достичь одновременно равномерного ее распределения в объеме и литейных свойств шликера [3].

Получение изделий из кварцевой керамики с повышенной излучательной способностью

Формуют заготовки методом шликерного литья, так как он позволяет получить изделия сложной формы и необходимой толщины. Суть данного метода заключается в том, что готовый шликер заливают в

гипсовую форму, которая сразу начинает впитывать воду. После заливки шликер остается в форме в течении нескольких часов, происходит перемещение жидкой фазы с твердыми частицами к стенкам формы. Со временем в порах формы накапливается жидкость, твердые частицы оседают, образуя слой. Когда нужная толщина слоя достигнута, оставшийся шликер сливают, а получившуюся заготовку извлекают из формы [4].

Далее проводят сушку заготовки и затем ее отправляют на обжиг при температурах 1100-1300 °С [5]. Однако такие изделия на выходе обладают повышенной открытой пористостью, что ограничивает их использование в жестких климатических условиях. Решение данной проблемы было предложено в работе [1]. После термической обработки необходимо провести объемное модифицирование продуктом МФСС-8 (раствор метилфенилспироксидилана в ацетоне), что позволяет не только получить беспористый материал со стабильными диэлектрическими характеристиками, увеличенной прочностью (таб. 1), а также и то, что в процессе эксплуатации изделия будет происходить выпаривание-выгорание смолы и отведение от него излишек тепла при воздействии тепловых потоков [1].

Технологическая схема получения силихрита

Опираясь на вышеизложенное, была предложена следующая технологическая схема получения кварцевой керамики с повышенной излучательной способностью (рис. 2).

Таблица 1 — Основные свойства силихрита исходного и модифицированного МФСС-8 [1,4]

Показатели	Силихрит исходный	Силихрит, модифицированный МФСС-8
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,96-2,05	1,99-2,07
Открытая пористость, %	7-11	<0,2
Водопоглощение, %	4-6	<0,1
Предел прочности при изгибе при 20 °С, МПа	>30	>50
Диэлектрическая проницаемость при 20 °С	3,30-3,55	3,40-3,65
Тангенс угла диэлектрических потерь при 20 °С	<0,004	<0,004
Коэффициент черноты (на длине волны 0,65 мкм)	45-50	>60

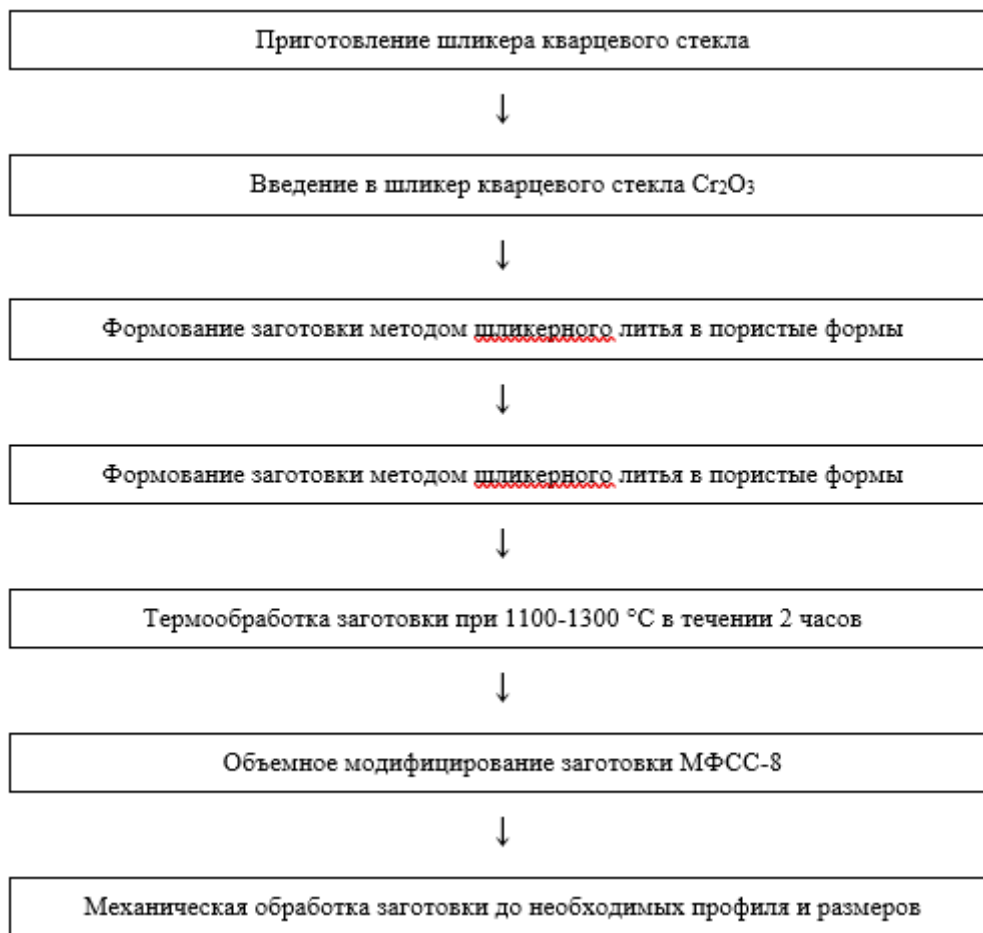


Рисунок 2 — Технологическая схема получения кварцевой керамики с добавкой оксида хрома [1]

Заключение

Кварцевая керамика с добавкой оксида хрома является перспективным материалом для введения в науку и технику. Однако новые исследования в этой области давно не проводились. Учитывая тот факт, что прогресс не стоит на месте, и поэтому исходное сырье для кварцевой керамики постоянно совершенствовалось, следовательно, стоит повторить исследования для получения новых данных по данному материалу.

Литературный список

1. Суздальцев, Горелова, Е.И., Е.В. Модифицирование кварцевой керамики с повышенной излучательной способностью кремнеорганическим связующим / Е.И., Е.В. Суздальцев, Горелова // Научные исследования и разработки. – 2014. – № 3. – С. 130-133. – ISSN 1683-4518
2. Специальные керамические огнеупоры. Огнеупоры на основе волластонита и корундомуллита: учебное пособие / Харитонов Д.В., Лемешев Д.О., Анашкина А.А., и др. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2023. - 148с. : ил. - (Министерство науки и высшего образования РФ / РХТУ им.Д.И.Менделеева). - ISBN 978-5-7237-2017-6.
3. Пивинский Ю.Е., Суздальцев Е.И. Кварцевая керамика и огнеупоры. Том 2. Материалы, их свойства и области применения: Справочное издание. - Москва: Теплоэнергетик, 2008. - 464 с.
4. Пивинский Ю.Е., Ромашин А.Г. Кварцевая керамика. - 2330-е изд. - Москва: Металлургия, 1974. - 264 с.
5. Патент № 2509068 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/14. способ получения кварцевой керамики с повышенной излучательной способностью : № 2012149713/03 : заявл. 21.11.2012 : опубл. 10.03.2014 / Е. И. Суздальцев, Д. В. Харитонов, М. Ю. Русин [и др.]; заявитель Открытое акционерное общество "Обнинское научно-производственное предприятие "Технология". – EDN ZFMOKL.

УДК 666.291.3

Удинцева Я.Е., Спиридонов Ю.А.

Разработка стеклокристаллических глазурей по полуфарфору

Удинцева Яна Евгеньевна – студент, инженер ЛОПС; yana.udinceva@list.ru

Спиридонов Юрий Алексеевич – к.т.н., доцент кафедры;

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

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

Рассмотрены возможности синтеза стеклокристаллических глазурей для фарфоровых изделий на основе фторфлогопитовых систем. Изучены свойства получаемых составов. Подобраны режимы термообработки.

Ключевые слова: глазури, ситаллоэмали, фторфлогопит

Development of glass-crystalline glazes on semi-porcelain

Udinceva Y.E., Spiridonov Y.A.

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

The possibilities of synthesis of glass crystal glazes for porcelain products based on fluorophlogopite systems are considered. The properties of the resulting compounds have been studied. The modes of thermal processing have been selected.

Keywords: glazes, citalloemals, fluorophlogopite

Введение

Стекланные и стеклокристаллические покрытия являются основным способом улучшения свойств материалов. При покрытии керамики глазурями улучшаются механическую прочность, нивелируют пористость, при покрытии металлов защищают изделие от коррозии, при нанесении на стекла создает декоративное покрытие и способствует экономии материалов[1]. Благодаря таким свойствам стекол как химическая инертность и очень низкая пористость глазурные покрытия защищают пористый черепок от проникновения в него жидкостей, грязи и размножения в нем патогенной микрофлоры, и кроме этого, значительно увеличивает его прочность.

Отдельно стоит отметить декоративные функции глазурных составов[4]. В зависимости от степени закристаллизованности стеклокристаллического покрытия на его поверхности видны различные рисунки и декоративные эффекты, что нашло широкое применение в авторской художественных изделиях, работах по реставрации и реконструкции предметов искусства, дизайне интерьера и предметов быта. Зачастую образование таких эффектов как кристаллические рисунки, металлический блеск или матовость происходит за счет введения не типичных для традиционного стеклоделия соединений[5]. Поэтому создание эффектных стеклокристаллических глазурей является актуальной областью для исследования и разработки новых технологичных и декоративных решений.

Стоит подбирать такие составы легкоплавких глазурей, ТКЛР которых будет согласовываться с ТКЛР покрываемого материала без потери декоративного эффекта и механических свойств. Исходя из вышесказанного, на рынке стеклокристаллических покрытий в данный момент ощущается существенный недостаток в легкоплавких и безопасных покрытиях для различных материалов.

Разработка легкоплавких стеклокристаллических глазурей, не содержащих оксида свинца, позволит повысить энергоэффективность производства различных покрываемых изделий, а также повысить безопасность их производства и эксплуатации.

Есть несколько путей повышения легкоплавкости бессвинцовых глазурей и эмалей: повышение содержания в силикатных шихтах оксидов и фторидов щелочных и щелочно-земельных металлов; замена тугоплавкого оксида алюминия на оксид бора[2]; замещение оксида кремния на более легкоплавкие стеклообразователи оксид бора, оксид сурьмы и оксид фосфора[3]; повышение многокомпонентности глазурных составов. Наиболее оптимальным путем для разработки легкоплавких стеклокристаллических глазурей будет замещение тугоплавких оксидов кремния и алюминия на другие стеклообразователи, так как это с меньшей вероятностью приведет к уменьшению кристаллизационной способности.

Наличие кристаллической фазы в глазури будет в первую очередь необходимо для снижения ее коэффициента термического линейного расширения и возможности его согласования с ТКЛР покрываемого материала. В качестве дополнительного эффекта от наличия кристаллической фазы могут выступать улучшенные декоративные свойства.

Экспериментальная часть

Интерес представляет синтез глазурей на основе фторфлогопита $KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$, обладающего слоуподоюной структурой и потенциально интересными декоративными качества. Было разработано пять составов стекла, в которых шихта для синтеза фторфлогопита была разбавлена 10, 20, 30, 40 и 50 масс.% оксида бора для облегчения стеклования и снижения температуры стеклования. Составы шихты представлены на Таблице 1. Варка

составов проводилась при 1400°C с выдержкой 60 минут в муфельной печи в корундовых тиглях.

В муфельной электрической печи для низкотемпературной термообработки проводилась серия обжигов пяти различных составов при температурах 1000°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C и для некоторых составов 1300°C с выдержкой 30 минут и медленным остыванием в печи. Выработка проводилась в холодную воду с последующей сушкой и помолом.











Исследуемые глазури наносились кистью на предварительно обожженный и очищенный полуфарфор ПФЛ-1. Составы 1 и 2 обжигались при температурах 1000, 1100, 1150, 1200 и 1300°C в связи

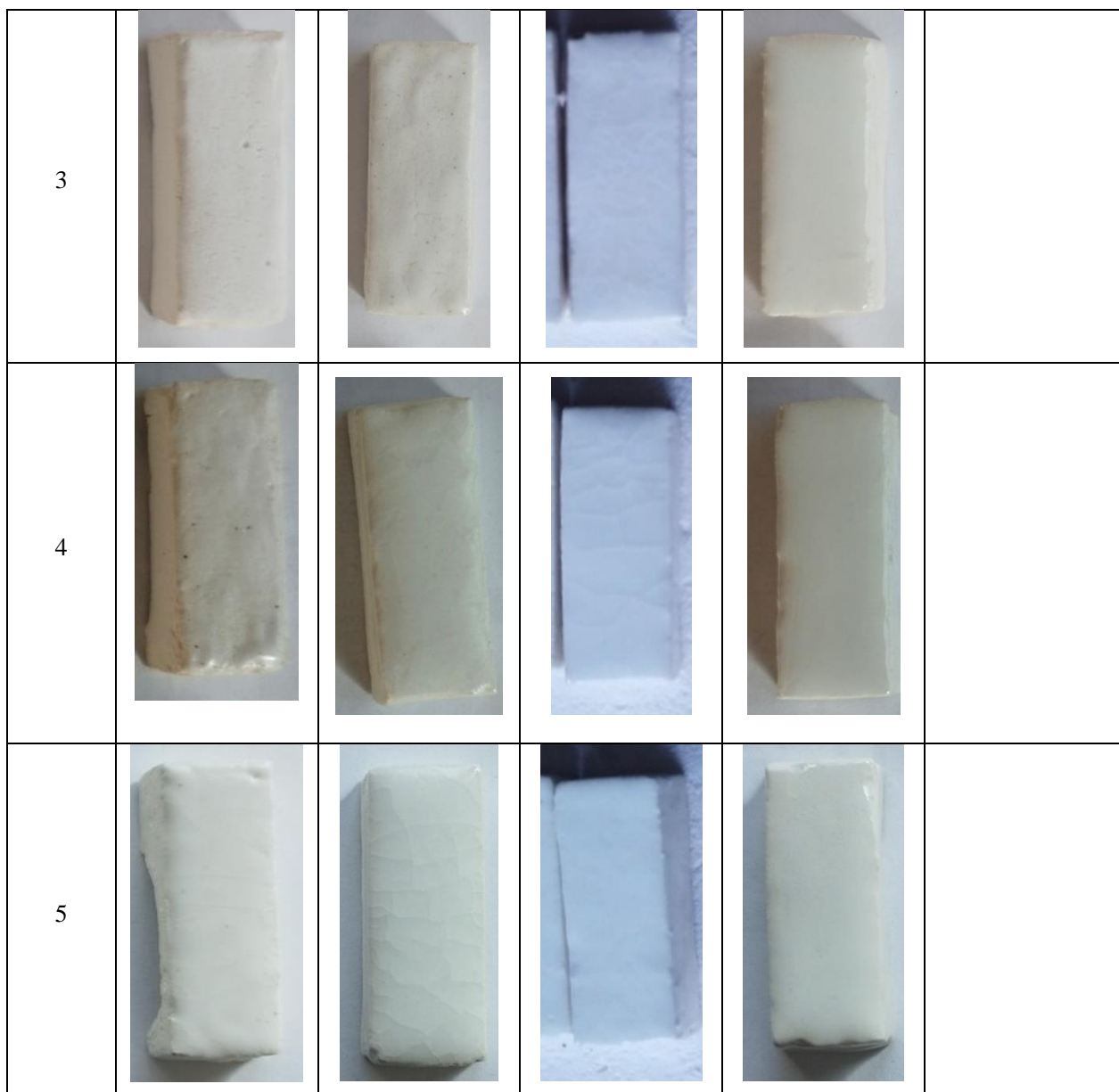
с тем, что они менее легкоплавкие, чем другие составы. Составы 3,4 и 5 обжигались при 1000, 1100, 1150, 1200°C. Обжиг при 1150°C проводился с целью определения кристаллизационной способности. Визуальные результаты термообработки представлены в Таблице 2. Наилучшие результаты показали составы 3,4 и 5, им свойственна наилучшая адгезия к поверхности черепка, хорошая растекаемость и удовлетворительные показатели ТКЛР по отношению к полуфарфору. Образование участков фторфлогопита или распределение по площади образца замечены при температурах 1100, 1150, 1200°C.

Таблица 1. Составы разработанных глазурей

№	Оксид	K ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ SiF ₆	B ₂ O ₃
1	Масс%	3,210	24,703	32,742	10,411	18,935	10,000
	Мол%	2,237	40,230	35,760	6,705	5,641	9,427
2	Масс%	2,854	21,958	29,104	9,254	16,831	20,000
	Мол%	2,001	35,989	31,990	5,998	5,047	18,975
3	Масс%	2,497	19,214	25,466	8,097	14,727	30,000
	Мол%	1,762	31,693	28,172	5,282	4,444	28,646
4	Масс%	2,140	16,469	21,828	6,940	12,623	40,000
	Мол%	1,520	27,342	24,304	4,557	3,834	38,443
5	Масс%	1,783	13,724	18,190	5,784	10,519	50,000
	Мол%	1,275	22,934	20,386	3,822	3,216	48,367

Таблица 2. Составы после термообработки

№ состава	Т обжига, °C				
	1000	1100	1150	1200	1300
1					
2					



Для определения второй ступени термообработки наиболее перспективного состава, обработанного и при 1200°C , было проведено исследование в градиентной печи. Схема расположения образцов в пространстве печи показана на Рисунке 1. Образцы состава 3 предварительно обжигали при температуре 1200°C в течение 30 минут. Далее образцы устанавливались в пространство печи таким образом, чтоб 1000°C не было максимальной температурой воздействия на образец.

Визуальный осмотр термообработанных образцов не показал видимой кристаллизации. Блеск образцов глянцевый, цвет белый. Побеление образца говорит об начале процессов изменения структуры образца – ситаллизации или ликвации. Для идентификации происходящего процесса было проведено микроскопическое исследование при увеличении в 4 раза и боковом освещении. Фото с микроскопа при температурах 890 , 875 и 850°C представлены на Рисунке 2: а, б и в соответственно.

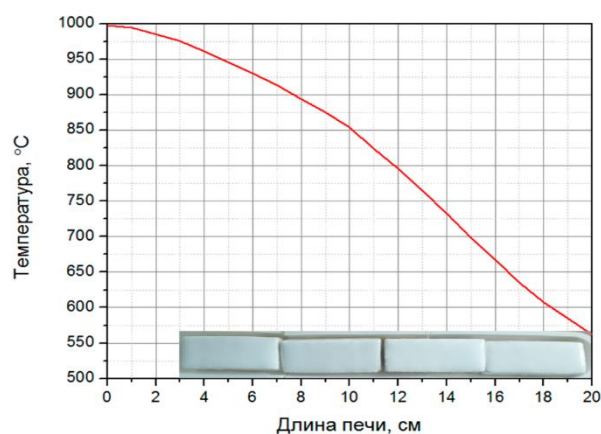


Рис. 1. Схема расположения образцов в температурном пространстве градиентной печи при режиме в 1000°C

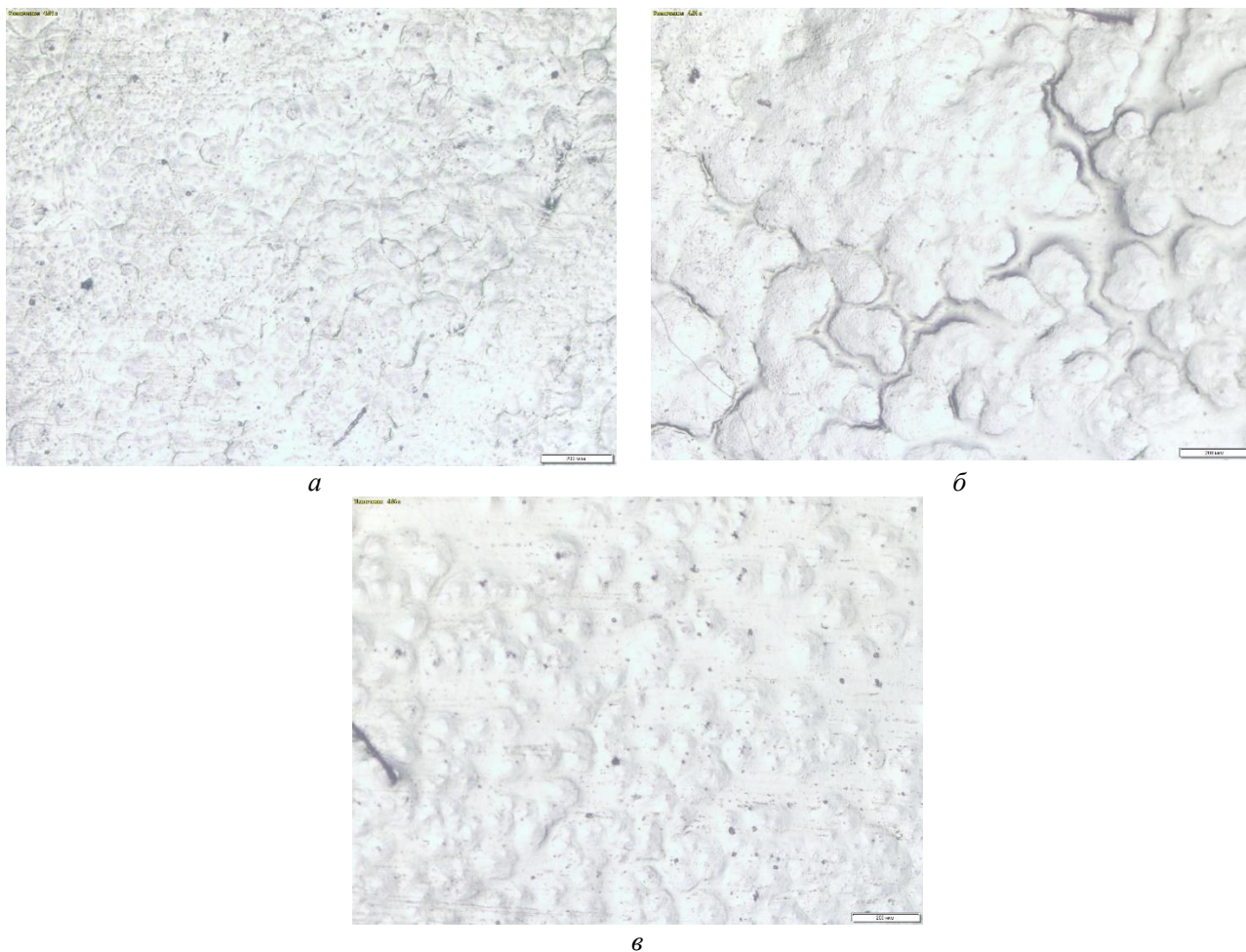


Рис.2. Снимки образцов с градиентного анализа при 20-кратном увеличении: а – соответствует второй ступени термообработки 890 °С, б – 875 °С, в – 850 °С

Исследование показало присутствие температурного интервала кристаллизации от 890 до 850 °С. Кристаллизация имеет концентрическую или сферолитическую форму и белый оттенок. Наиболее крупные сферолиты образуются при второй ступени термообработки в 875 °С, вероятно, при большей длительности выдержки или большей концентрации оксида бора, будут образовываться более крупные участки кристаллизации, подходящие для создания декоративных покрытий.

Заключение

Таким образом, были исследованы возможности создания декоративных стеклокристаллических глазурей по полуфарфору на основе фторфлогопитовых систем с добавлением оксида бора для корректировки свойств. Был выбран наиболее удачный с точки зрения эстетических и покрывных свойств состав с 30 масс.% оксида бора и подобран двуступенчатый режим термообработки.

Список литературы

1. Егоров М. В., Соловьев А. В. Цветные глазури и эмали (майолика). — М.: КОИЗ, 1931 г. 80с., илл.
2. Е. И. Орлов Глазури, эмали, керамические краски и массы в 2 ч. — М., 1937, 274 с.
3. Синтез и исследование стеклокристаллических покрытий для графитизированных материалов / Е. А. Павлова, И. Б. Пантелеев, Е. Н. Смирнова, А. Ю. Постнов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2014. — № 11-12. — С. 24-28.
4. Удинцева, Я. Е. Получение термохромных глазурей с использованием пигмента на основе железоаммонийных квасцов / Я. Е. Удинцева, С. В. Кирсанова // Успехи в химии и химической технологии. — 2022. — Т. 36, № 3(252). — С. 138-141.
5. Удинцева, Я. Е. Получение термохромных глазурей с использованием пигмента на основе ортованадата хрома III / Я. Е. Удинцева, Ю. А. Спиридонов, С. В. Кирсанова // Успехи в химии и химической технологии. — 2023. — Т. 37, № 5(267). — С. 108-110.

УДК 666.914

Аунг Чжо Ньейн, Потапова Е.Н.

Исследование состава и структуры водостойких гипсовых вяжущих

Аунг Чжо Ньейн - аспирант 4-го года обучения факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: aungkyawnyeiein.94@gmail.com

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

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

Исследовано влияние различных гипсовых и ангидритовых вяжущих на состав и структуры гипсоцементно-пуццолановых вяжущих. Подобраны составы гипсоцементно-пуццолановых и ангидритцементно-пуццолановых вяжущих с модифицирующими добавками (Melflux 5581), и исследованы их свойства. Показано, что ГЦПВ из высокопрочного гипсового вяжущего характеризуется высокой прочностью и водостойкостью.

Ключевые слова: гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, ангидритцементно-пуццолановое вяжущее, метакаолин, прочность, водостойкость

INVESTIGATION OF THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF WATERPROOF GYPSUM BINDERS

Aung Kyaw Nyeiein¹, Potapova E.N.¹

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

The influence of various gypsum and anhydrite binders on the composition and structures of gypsum-cement-pozzolan binders has been studied. The compositions of gypsum-cement-pozzolan and anhydrite cement-pozzolan binders with modifying additives (Melflux 5581) were selected and their properties were investigated. It is shown that HCPV made of high-strength gypsum binder is characterized by high strength and water resistance.

Keywords: gypsum cement-pozzolan binder, anhydrite cement-pozzolan binder, metakaolin, strength, water resistance

Введение

Гипсовые вяжущие являются основой для многих изделий и материалов, используемых в дизайне интерьера [1-2]. Низкая водостойкость гипсовых вяжущих и материалов на их основе приводит к повышенной ползучести и низкой прочности изделий при увлажнении состояния и являются причиной их ограниченного применения. В настоящее время предложено множество способов повышения водостойкости гипсовых изделий. В основе этих методов лежит снижение растворимости гипса, массовое уплотнение гипса, пропитка материалами, препятствующими проникновению влаги внутрь изделия, и нанесение внешнего защитного покрытия.

Получение композитного гипсового вяжущего является наиболее эффективным и экономичным способом повышения водостойкости гипсовых вяжущих. Портландцемент, гипсовое вяжущее и активные минеральные добавки объединяются для получения композитного гипсового вяжущего, гидравлического вяжущего. Это вяжущее, сочетающее в себе преимущества цемента, высокую водостойкость и короткое время схватывания, с преимуществами гипсового вяжущего [3-4].

Смешивание портландцемента с гипсовым вяжущим позволяет сделать его более водостойким. Такой состав обладал высокой прочностью и водостойкостью в течение первых нескольких месяцев твердения, но впоследствии его свойства ухудшились. Были изучены физико-химические процессы, происходящие во время затвердевания материала, для создания долговечной композиции. Было обнаружено, что образование этtringита при гидратации является причиной разрушения

затвердевшего материала. Использование активной минеральной добавки в качестве компонента в составе гипсоцементного вяжущего было предложено А.В. Волжским [5]. Это позволило контролировать состав жидкой фазы твердеющей композиции и защищает его от разрушения. Так было получено гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ). В составе ГЦПВ активная минеральная добавка взаимодействует с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (не желательным продуктом гидратации цемента), с образованием гидросиликатов и/или гидроалюминатов кальция, которые регулирует состав долговечных продуктов гидратации ГЦПВ. Основным фактором, влияющим на количество минеральной добавки в гипсоцементно-пуццолановой вяжущей смеси, является ее активность. Для определения активности минеральной добавки при добавлении раствора использовался метод поглощения добавкой извести из известкового раствора [6].

Целью работы является исследование состава и структуры разработанных водостойких гипсовых вяжущих.

Экспериментальная часть

Для получения композитного гипсового вяжущего использовали гипс строительный марки Г-5 Б (II) производства ООО «Пешеланский гипсовый завод» (далее, ГВ Г-5); высокопрочное гипсовое вяжущее ООО «Samaragips» марки Г-16 (далее, ГВ Г-16); ангидритовое вяжущее (из гипса и фосфогипса); портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н ООО Хайдельберг Цемент Рус (далее, сокращенно ПЦ 42,5) и метакаолин. В качестве модифицирующей добавки вводили гиперпластификата от 0,1 до 0,5 %

от массы вяжущего. Для определения содержания компонентов в составе ГЦПВ был использован метод ТУ 2131-62-69 [7]. В зависимости от используемых компонентов были получены

одинаковые составы. Затем в присутствии гиперпластификатора Melflux 5581 были исследованы характеристики ГЦПВ (таблица 2).

Таблица 1. Составы гипсоцементно-пуццолановых вяжущих

Составы ГЦПВ	Компоненты ГЦПВ, %					АМД
	ПЦ 42,5	Вида гипсовых вяжущих				
		ГВ Г-5	ГВ Г-16	АВ (ГК)	АВ (ФГ)	
1.	33,34	53,33				13,33
2.	33,34		53,33			13,33
3.	33,34			53,33		13,33
4.	33,34				53,33	13,33

Таблица 2. Результаты испытаний ГЦПВ

Вид гипсовых вяжущих	Состав ГЦПВ	Кол-во Melflux 5581, %	НГ, %	Сроки схватывания, мин		Прочность, МПа, при		Водостойкость*		Пористость, %
				начало	конец	изгибе	сжатии	K_p	W, %	
ГВ Г-5	1.1	0	46,5	1,5	3,0	4,8	17	0,78	17	16
	1.2	0,1	43,0	1,5	3,0	5,0	29	0,80	15	15
	1.3	0,3	38,0	1,5	3,0	8,2	36	0,84	10,7	10
	1.4	0,5	34,0	1,5	3,0	8,5	43	0,88	7,1	9
ГВ Г-16	2.1	0	40,0	2,5	4,0	7,5	32,4	0,78	13,6	12,4
	2.2	0,1	38,0	2,5	3,5	7,8	34,7	0,84	12,0	11,6
	2.3	0,3	32,0	2,5	4,0	11,2	53,7	0,94	8,7	10,8
	2.4	0,5	28,0	3,0	4,0	12,0	53,4	0,98	5,1	8,4
АВ (ГК)	3.1	0	49	45	118	6,0	22	0,75	8,5	10,2
	3.2	0,1	40	43	116	6,6	40	0,87	6,0	8,9
	3.3	0,3	35	38	110	6,9	44	0,87	7,1	9,5
	3.4	0,5	29	35	94	7,2	47	0,92	6,2	8,9
АВ (ФГ)	4.1	0	50	51	180	4,2	19	0,67	9,4	11,2
	4.2	0,1	43	49	175	4,8	22	0,8	8,5	10,9
	4.3	0,3	37	48	173	4,8	30	0,86	8,1	10,4
	4.4	0,5	32	47	165	5,4	41	0,88	7,6	10,1

* - коэффициент водостойкости (K_p), водопоглощение (W)

Нормальная густота составов со строительным гипсом и высокопрочным гипсовым вяжущем и модифицирующими добавками лежит 34 и 28 %, а составов с ангидритовым вяжущим лежит в пределах 35-47 %. Сроки схватывания состава ГЦПВ с составом ангидритовым вяжущим намного длиннее, чем у ГЦПВ с гипсовым вяжущем. Самой высокой прочностью при изгибе 12,0 МПа и при сжатии – 53,4 МПа обладает состав 2.4. Коэффициент водостойкости составляет 0,98.

Из таблицы 2 видно, что при увеличении количества модифицирующей добавки с 0,1 до 0,5% пористость затвердевшего гипсоцементно-пуццоланового вяжущего уменьшается, повышается его коэффициент водостойкости и увеличивается прочность как при изгибе, так и при сжатии.

Исследована микроструктура образцов цементного камня на основе различных гипсовых вяжущих, портландцемента и активной минеральной добавки – метакаолин. Добавление модифицирующих добавок к ГЦПВ не изменяет фазовый состав новообразований, а лишь изменяет соотношение между фазами. Продуктами гидратации всех составов ГЦПВ являются дигидрат сульфата

кальция, гидроалюминаты, гидросиликаты кальция и, в некоторых случаях, этtringит. Размер и тип новообразований затвердевших композиций различаются в зависимости от вида гипсовых вяжущих и ангидритовых вяжущих.

Микроструктура цементного камня ГЦПВ на основе ГВ Г-5 при введении 0,5% гиперпластификатора Melflux 5581 не изменяется – четко кристаллизуются кристаллы дигидрата сульфата кальция, присутствуют редкие кристаллы гидросиликатов кальция, однако нет кристаллов этtringита (см. рисунок, а).

Структура ГЦПВ с высокопрочным гипсовым вяжущем ГВ Г-16, полученного путем механической активации, довольно мелкокристаллическая. При этом, появляется много кристаллов гидросиликатов кальция (рисунок, б).

Изучение прочностных параметров затвердевшего вяжущего подтвердило предположение о том, что характер кристаллизации гидратных новообразований влияет на их свойства. Введение добавок, в частности суперпластификатора Melflux 5581, приводит к увеличению прочности как на изгиб, так и на сжатие почти в 2 раза.

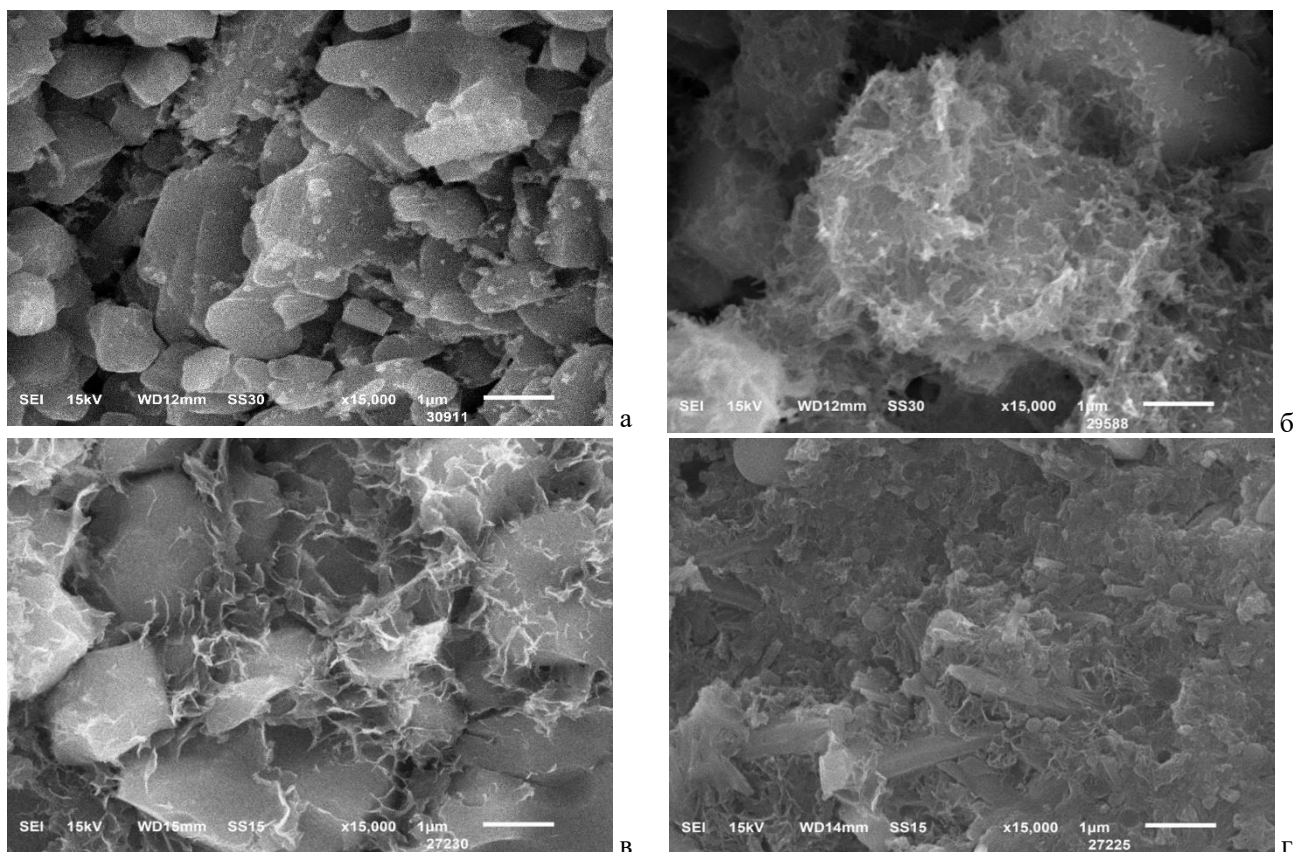


Рисунок – Влияние вида гипсового вяжущего на структуру ГЦПВ, твердевшего 28 сут.
Гипсовое вяжущее: а – ГВ Г-5, б – ГВ Г-16, в – АВ (ГК), г – АВ (ФГ). Увеличение $\times 15\ 000$

Заключение

Выполненные исследования показали, что состав ГЦПВ, наряду с применением вида гипсового вяжущего и модифицирующих добавок, существенно влияет на структуру затвердевающего материала. Кристаллы двуводного гипса находятся рядом с продуктами гидратации портландцемента, частично или полностью скрывают все структуры затвердевшего ГЦПВ, что в данном случае повышает водостойкость предназначенных композиций ГЦПВ. Количество гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образующегося при гидратации цемента, важно, поскольку он соединяется с активными SiO_2 и Al_2O_3 из метакеолина, образуя гидросиликаты и гидроалюминаты кальция. Эти соединения уплотняют структуру ГЦП-камня, повышая прочность затвердевшего вяжущего и его водостойкость.

Исследование состава и структуры ГЦПВ показало, что наиболее плотная структура образуется при использовании высокопрочного гипсового вяжущего Г-16. Каркас затвердевшего ГЦПВ состоит из кристаллов дигидрата сульфата кальция, и именно внутри кристаллов обнаруживаются новообразования гидрата цементного камня. Кристаллы этрингита не обнаружены. Это позволяет говорить о том, что этот состав будет более прочными и водостойкими, чем

другие составов, как и показали более поздние исследования.

Список литературы

1. Потапова Е.Н. История вяжущих материалов: учебное пособие. СПб: Издательство «Лань». - 2018. - 224 с.
2. Потапова Е.Н., Исаева И.В. Повышение водостойкости гипсового вяжущего// Строительные материалы. - 2012. - № 7. - С. 20-24.
3. Потапова Е.Н. ГЦПВ — как пример композиционного гипсового вяжущего// Alitinform. – 2021. - № 2 (63). - С. 56-72.
4. Potapova E., Kyaw Nian A., Tsvetkova E., Fischer H. Modification of the structure of gypsum-cement-pozzolanic binder // MATEC Web of Conferences. - 2020. - 329. - 04007.
5. Волженский А.В. Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, бетоны и изделия / А.В. Волженский, В.И. Стамбулко, А.В. Ферронская. – М.: Стройиздат, 1971. - 318 с.
6. Бутт, Ю.М. Практикум по технологии вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. - Москва: Высшая школа, - 1973. - 504 с.
7. ТУ 21-31-62-89 «Гипсоцементнопуццолановое вяжущее вещество». Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1989. 19 с.

УДК 666.5:612.88

Баракина П.А., Андреев Д.В., Захаров А.И.

Керамическая бижутерия с особой текстурой поверхности

Баракина Полина Александровна, студент 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; barapolina@gmail.com

Андреев Дмитрий Вадимович, к.т.н., доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, ведущий инженер кафедры общей технологии силикатов.

Захаров Александр Иванович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой общей технологии силикатов. Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Рассмотрен композитный материал на основе ячеистой керамики и полиэфирной смолы, а также его применение в качестве бижутерии для нейроотличных людей.

Ключевые слова: нейроотличность, стимулинг, высокопористая ячеистая керамика, полиэфирная смола.

CERAMIC COSTUME JEWELRY WITH A SPECIAL SURFACE TEXTURE

Barakina P.A., Andreev D.V., Zakharov A.I.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A composite material based on cellular ceramics and polyester resin is examined, along with its application as fashion jewelry for neurodivergent individuals.

Key words: neurodisability, stimulating, highly porous cellular ceramics, polyester resin.

В дизайне керамических изделий, используемых в быту, все большее внимание уделяется не только внешнему виду, но и их тактильным характеристикам. Мелкие предметы, такие как бижутерия, часто неосознанно используются человеком для стимунга, или аутоstimуляции. Стимулинг как повторяющееся действие (например, перебор пальцами косточек четок), позволяющее снимать накопившийся стресс и регулировать эмоции, особенно характерен для нейроотличных людей (аутизм, дислексия, СДВГ), а также переживающих последствия травм [1, 2].

Важным шагом в проектировании бижутерии, адаптированной для нейроотличных людей, является создание особой текстуры и фактуры поверхности, определяющих визуальное и тактильное восприятие. Каждый вид материалов обладает различными характеристиками, открывая возможности для экспериментов со всевозможными комбинациями и появлению уникальных дизайнов.

Целью работы является создание прочного композитного материала для использования в изготовлении бижутерии с дизайном, адаптированным для поведенческих особенностей нейроотличных людей, на основе ячеистой керамического каркаса и заполняющей полимерной среды с особой текстурой поверхности.

Для комбинирования поверхностей с разными тактильными характеристиками, создающими выраженную макро-текстуру композита, были выбраны два вида материалов: легко спекаемый фарфор, образующий жесткий ячеистый каркас, и прочный двухкомпонентный полимер, обладающий высокой текучестью при затворении. Керамический каркас изготавливался по хорошо зарекомендовавшей себя [3] технологии получения высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) различного

технического назначения [4]. При этом отличительной особенностью каркаса была практически отсутствующая пористость, что характерно для данного вида материалов, спекаемых с достаточным образованием жидкой фазы. Данная технология ВПЯМов, основанная на дублировании ячеистого строения полимерной матрицы керамическим шликером, является эффективной и доступной среди прочих способов их получения.

В качестве керамического шликера для экспериментальных образцов был выбран литейный костяной фарфор Bone China, S-6123 (1240–1265 °C) [5]. Шликер данного материала обладает выраженными тиксотропными свойствами, то есть его вязкость в статичном состоянии существенно выше, чем при динамическом воздействии, что является характерным требованием технологии дублирования полимерной матрицы [6]. В качестве матрицы часто используется пенополиуретан (ППУ) благодаря его высокой химической стойкости, отсутствию набухания и хорошими адгезионными свойствами. Для оценки возможности использования широкого ряда доступных материалов в качестве матрицы в эксперименте были выбраны такие ячеистые материалы, как поролоновая, целлюлозная и меламиновая губки, а также ППУ. Использовались заготовки размером 25x25 мм.

Перед нанесением керамического шликера, полимерные заготовки обрабатывали 5% раствором поливинилового спирта. Это необходимо для увеличения адгезии суспензии к матрице, обеспечивая дальнейшее равномерное нанесение слоя шликера [7].

Пропитку заготовок осуществляли путем погружения в керамический шликер с применением циклического сжатия до равномерного

распределения по всему объему. Избыток шликера удаляли аналогичным приемом.

Подготовленные образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 80–100°C в течение 1,5 часов. При этом заготовки переворачивали дважды: после 10 минут от начала сушки и после 1 часа сушки для равномерного распределения влажности.

Высушенные заготовки обжигали по режиму [8], приведенному в табл.1. Охлаждение образцов проводили совместно с печью.

По результатам оценочных экспериментов в качестве полимерной матрицы для изготовления ячеистой керамической основы был выбран ППУ. Для создания полимерной среды, заполняющей ячеистую структуру керамического каркаса, была использована полиэфирная смола NOAPOL 740 L. Для ее отверждения вводили добавки 1 % Accelerator NL-49P (Cobalt 1%) и 0,2 г пероксида метилэтилкетона Butanox M-50. Полученная смесь перемешивалась в течение 3 минут до достижения однородной консистенции

Таблица 1. Режим обжига ячеистых заготовок

Температурный интервал, °С	Скорость подъема температуры, °С/ч
25–370	60
Выдержка 0,5 ч (t = 370)	
370–700	100
Выдержка 0,5 ч (t = 700)	
700–1250	160
Выдержка 2 ч (t = 1250)	

Образцы ячеистых каркасов (рис.1а) помещали в пластиковые формы, обработанные смазывающим составом на основе вазелина для облегчения последующего извлечения; далее заполняли приготовленным полимерным составом, при этом особое внимание уделяли равномерному распределению смеси по всему объему. Процесс отверждения образцов при начальной температуре саморазогреваемого состава 18 °С занимал около 20 минут, после чего извлекали образцы из форм и шлифовали грани (рис.1б).

Придав образцам форму бусин, их полировали до получения неоднородной поверхности для выполнения требований к дизайну, ориентированного на нейроотличных людей с поведенческими особенностями.

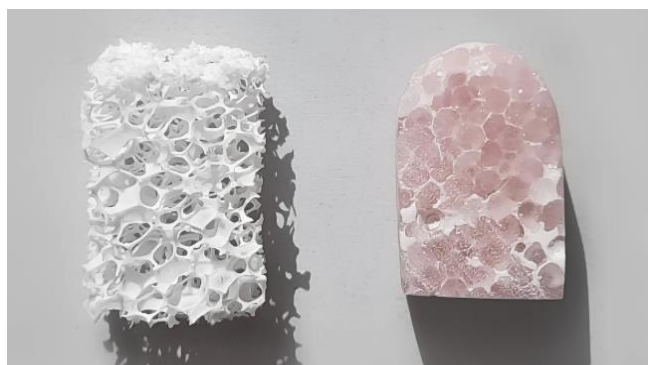


Рис.1. Ячеистый керамический каркас (а) и отшлифованный образец композита (б)

Тактильная стимуляция является ключевой функцией бусин нестандартной формы. А выпуклости и впадины на их поверхности создают разнообразные ощущения, дополняя стимуляцию осязательных рецепторов кожи. Такое взаимодействие способствует успокоению нервной системы и улучшению концентрации внимания.

В результате работы был получен композитный материал, обладающий рядом преимуществ, делающих его перспективным для создания бижутерии, адаптированной для людей с нейроотличиями:

- композит отличается высокой прочностью и износостойкостью, демонстрируя устойчивость к механическим воздействиям в процессе эксплуатации, что гарантирует долговечность изготавливаемых украшений;
- поверхность композита обладает особой фактурой и уникальной ячеистой текстурой;
- технология изготовления является хорошо масштабируемой, что делает возможным серийное
- производство украшений с минимальными трудозатратами.

Список литературы

1. Богданов Е. В. Нейроотличность и характероанализ как новый подход к формированию безопасной образовательной среды // Научное обозрение: актуальные вопросы теории и практики. 2023. С. 248–250.
2. Виневская А. В. Субъективный аутизм и сенсорные перегрузки, дереализация, стимминг в парадигме нейроразнообразия // Актуальные

- проблемы современной педагогики и психологии в России и за рубежом. 2016. С. 66–69.
3. Грунский В. Н. и др. Высокопористые проницаемые ячеистые керамические материалы с использованием шликера на основе алюмосиликатных связующих // Огнеупоры и техническая керамика. 2012. № 4–5. С. 45–48.
 4. Анциферов В. Н., Порозова С. Е. Высокопористые проницаемые материалы на основе алюмосиликатов. Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 1996. 207 с.
 5. Лаборатория Керамики [Электронный ресурс]: офиц. сайт. URL: <https://portalkeramiki.ru/index.php/eshop/materials>
 6. Козлов А. И., Лукин Е. С., Козлов И. А., Грунский В. Н. Активность блочного носителя катализатора с модифицированной подложкой // Стекло и керамика. 2005. № 7. С. 12–14.
 7. Анциферов В. Н., Макаров А. М., Порозова С. Е. О применении катализаторов на основе высокопористых керамических материалов // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66, № 2. С. 449–451.
 8. Зо Е Мо У. Пористая и высокопористая керамика из оксида алюминия и карбида кремния: дис. ... д-ра техн. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019. 204 с.

УДК 666.91:669

Воробьева М.А., Андреев Д.В., Захаров А.И.

Корректировка состава формовочной смеси для литья цветных сплавов

Воробьева Мария Александровна, студент 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; vodorod144@yandex.ru

Андреев Дмитрий Вадимович, к.т.н., доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, ведущий инженер кафедры общей технологии силикатов.

Захаров Александр Иванович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой общей технологии силикатов. Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Рассмотрен материал на основе высокодисперсной керамики и гипса, а также его применение в качестве формовочной смеси для литья цветных металлов.

Ключевые слова: *формовочная смесь, благородные металлы, гипс, кристобалит.*

CORRECTION OF MOLDABLE MIXTURE'S COMPOSITION FOR NON-FERROUS METAL CASTING

Vorobyeva M.A., Andreev D.V., Zakharov A.I.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A material based on dispersed ceramics and gypsum is examined, along with its application as moldable mixture for non-ferrous metal casting.

Key words: *moldable mixture, precious metals, gypsum, cristobalite.*

В технологии изготовления изделий из металлических сплавов и благородных металлов широко применяется способ литья в формы по выплавляемым моделям [1, 2]. Расплав металла, нагретый до температур в диапазоне от 600 до 900 °С (в зависимости от используемого сплава) выливается в заранее изготовленную форму, в которой происходит его застывание и превращение в заготовку. К материалу форм предъявляется комплекс требований: максимальная манипуляторная прочность (до заливки сплава), термостойкость (во время заливки сплава), достаточная газопроницаемость (во время заливки сплава), минимальная остаточная прочность (после заливки сплава), хорошее качество поверхности, обеспечивающее снижение затрат на последующую механическую обработку [2]. Помимо перечисленных требований смеси должны легко формоваться, обеспечивая высокое качество форм для отливки изделий сложной формы.

Для изготовления форм применяют несколько типов формовочных смесей. Это смеси с огнеупорными наполнителями (кварцевый песок, маршалит, кристобалит, шамот и пр.) со связками на основе гипса или полимеров [3, 4]. В качестве наполнителя для рассматриваемой формовочной смеси использовался кремнезем органического происхождения. Кремнезем, полученный путем пиролиза и обжига рисовой шелухи, отличается высокой чистотой и дисперсностью, что позволяет применять такой материал как сырье для ювелирных смесей. Стоит также отметить, что вышеуказанное сырье для кремнеземистого наполнителя не только экономично и экологично, но и в достаточных объемах производится на территории РФ. Так как зола рисовой шелухи

обрабатывается при высоких температурах, то полученный наполнитель содержит в основном кристобалит, тридимит и небольшое количество кварца, что благоприятно влияет на эксплуатационные характеристики разрабатываемой смеси. Кристобалит, полиморфная модификация кремнезема, является необходимым компонентом для ювелирных формовочных смесей ввиду его термостойкости. Таким образом, рассматриваемый состав отличается высоким содержанием кристобалита, что положительно его характеризует как смесь для литья драгоценных металлов, обладающих довольно высокими температурами плавления.

Целью работы была корректировка состава смеси на основе гипса с требуемыми формовочными свойствами для литья изделий из цветных сплавов.

Эталоном сравнения в исследовании была смесь производства Великобритании, применяемая для литья ювелирных изделий. Было известно, что в состав эталонной смеси входили высокопрочный гипс и наполнитель на основе кремнезема.

Исследуемые смеси были подготовлены на основе высокопрочного гипса марки Г-16 с добавками кремнеземистого наполнителя. Дисперсный состав наполнителя выбирали в соответствии с составом эталонной смеси. Определение растекаемости смесей (вискозиметр Суттарда) и сроков их схватывания (прибор Вика) проводили по методикам, изложенным в [5].

Первоначальные эксперименты показали, что густота получаемого теста не позволяет проводить его формование, вероятно, из-за пористой структуры мелкодисперсного наполнителя. Изменение соотношения гипс/наполнитель в широких пределах не привело к положительным

результатам. А увеличение водогипсового соотношения давало значительное возрастание сроков схватывания. По этим причинам в смеси добавили пластификаторы различного состава, как импортного (Германия, состав 2), так и отечественного (состав 3) производства, рекомендуемые для сухих строительных смесей на основе гипса.

При добавлении пластификатора было достигнуто соответствие растекаемости смесей характеристикам эталона (табл.1).

При использовании в качестве добавки импортного пластификатора для получения соответствия с эталоном пришлось увеличить водогипсовое соотношение. Однако при этом сроки схватывания были неудовлетворительные (табл2).

Табл.1 – Растекаемость исследованных формовочных смесей

Образцы	Водогипсовое соотношение	Содержание наполнителя, %	Растекаемость, мм
Эталон	2,5	Неизвестно	51
1	3	50	52
2	2,5	50	51

Табл.2 – Сроки схватывания исследованных формовочных смесей

Образцы	Водогипсовое соотношение	Содержание наполнителя, %	Сроки схватывания, мин	
			Начало	Конец
Эталон	2,5	Неизвестно	1	10
1	3	50	8	88
2	2,5	50	1	11

При использовании отечественного пластификатора удалось получить сроки схватывания, соответствующие срокам схватывания эталонной смеси.

Также были проведены эксплуатационные испытания, характеризующие итоговую смесь как ювелирно-формовочную. В предварительно подготовленную форму был залит расплав цветного металла и получены литьевые заготовки. После извлечения из формы на отливках (рис. 1) не было обнаружено видимых повреждений, а качество их поверхности удовлетворяло требованиям.



Рис. 1. Отливки, полученные с использованием исследуемой смеси

Таким образом, в результате проведенных экспериментов был скорректирован состав формовочной смеси на основе гипса с кремнеземистым наполнителем и добавкой пластификатора, обладающий формовочными характеристиками, аналогичными характеристикам импортной смеси.

Список литературы

1. Титов Н.Д., Степанов Ю.А. Технология литейного производства. М.: Машиностроение, 1974. 472 с.
2. Галанин С.И., Арнольди Н.М., Зезин Р.Б. Технология ювелирного производства. М.: СПМ-Индустрия, 2017. 511 с.
3. Болдин А.Н., Давыдов Н.И., Жуковский С.С., и др. Литейные формовочные материалы: Формовочные, стержневые смеси и покрытия: Справ. М.: Машиностроение, 2006. 507 с.
4. Климов В.Я., Приходько О.Г., Деев В.Б. Формовочные и стержневые материалы и смеси: Учеб. пос. для вузов. Новокузнецк: Сиб. гос. индустр. ун-т, 2011. 193 с.
5. Сычева Л.И., Потапова Е.Н., Лемешев Д.О., и др. Практикум по технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / под ред. Макарова Н.А. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019. 273 с.

УДК 691.335, 669.9-4

Жаворонков Д.С., Корчунов И.В., Кубанская А.С.

Свойства карбонизированного вяжущего на основе бетонного лома

Жаворонков Дмитрий Сергеевич – магистрант 1-го курса обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; dm-javoron@mail.ru

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

Кубанская Анастасия Сергеевна – магистрант 1-го курса обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; nastia.kubanskaia.01@mail.ru

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

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

Изучены характеристики вяжущего карбонатного твердения, разработанного на основе бетонного лома. Проведен анализ физико-механических характеристик и долговечности свойств подобных вяжущих, на основе строительных и техногенных отходов.

Ключевые слова: карбонатное вяжущее, карбонизация, бетонный лом, переработка отходов, CO₂

PROPERTIES OF CARBONIZED BINDER BASED ON SCRAP CONCRETE

D. S. Zhavoronkov, I.V. Korchunov, A.S. Kubanskaya

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

The characteristics of a carbonate hardening binder developed on the basis of concrete scrap have been studied. The analysis of the physical and mechanical characteristics and durability of the properties of such binders based on construction and man-made waste has been carried out.

Key words: carbonate binder, carbonation, concrete scrap, waste recycling, CO₂

Введение

В мире каждый год образуются миллионы кубических метров бетонных и железобетонных отходов. А ожидаемый ежегодный прирост лома от накопления бракованных конструкций и от разборки старых зданий в России приравнивается к 15-17 млн. тонн [1]. Основное направление утилизации отходов в Российской Федерации - захоронение в карьерах, строительство временных дорог [2]. Особое внимание уделяется улучшению экологических и экономических аспектов производства и использования материалов в соответствии с принципами устойчивого развития. Эти усилия включают разработку состава вяжущего карбонатного твердения на основе бетонного лома, адсорбирующего другой технологический отход – углекислый газ. 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.

Экспериментальная часть

Исследование затрагивает методы синтеза изделий карбонатного твердения на основе смеси бетонный лом : цемент набирающих прочность посредством обработки углекислым газом.. В работе уделяется внимание выбору оптимальных пропорций компонентов и параметров карбонизации, что имеет важное значение для достижения желаемых свойств конечного продукта. Приводятся результаты

лабораторных испытаний, основанных на определении прочности на сжатие полученных образцов. Образцы были получены путем прессования в формах-цилиндрах и дальнейшей карбонизации в установке карбонатного твердения, представляющей из себя лабораторный автоклавный реактор-карбонизатор, термостат и баллон с углекислым газом.

При проведении исследования, в качестве вяжущего использовался портландцемент ЦЕМ II/A-И42,5Н ГОСТ 31108-2020 (далее ПЦ), производства цементного завода ООО «Холсим (Рус)», а также строительные отходы общестроительного бетона (далее – бетонный лом (БЛ)) класса прочности В30 по ГОСТ 10180-2012 и силикатный одинарный полнотельный кирпич СОРПо-М100/Ф50/1,6 по ГОСТ 379-2015 в качестве контрольного образца для сравнения прочностных характеристик, так как технология получения исследуемого изделия схожа с технологией производства силикатного кирпича. Химический состав используемых материалов приведен в табл.1. Также использовалась водоудерживающая добавка эфира целлюлозы HimCell В-50 (далее ЭЦ) для того, чтобы увеличить количество воды в образце после прессования и во время карбонизации. Поскольку бетонный лом представлял из себя образцы кубы класса прочность В30, было необходимо произвести дробление и помол до его прохождения через сито 0,2 мм.

Таблица 1. Химический состав исследуемых компонентов

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	ППП
ПЦ	17.0	4.2	2.9	62.5	1.2	2.9	1,2	8.1

Для улучшения прочностных характеристик необходимо подобрать содержание водоудерживающих химических добавок, оптимальное давление прессования и температуру карбонизации. Сначала был исследован состав, не содержащий цементного компонента, на 100% из измельченного бетонного лома, однако его прочность оказалась недостаточной и было решено вводить цементный компонент. На первом этапе было необходимо определить оптимальные условия прессования и карбонизации, а также необходимую концентрацию химической добавки.

Определение оптимальных параметров карбонизации

В работе занимались подбором оптимальных пропорций, которые бы дали необходимые прочностными показатели эквивалентные показателям прочности вышеупомянутого силикатного кирпича. Прочность изделия карбонатного твердения зависит от давления прессования, температуры и давления карбонизации, содержание химических добавок, поэтому были проведены серии испытаний для определения оптимальных параметров. Образцы твердели 28 суток после различных условий прессования и карбонизации.

Для определения оптимального давления прессования были исследованы образцы, прессуемые под давлением от 100 до 400 кгс/см². Помимо испытания прочности был также произведен анализ глубины карбонизации. Сколы полученных после дополнительного испытания образцов-балочек

(1x1x3 см) подвергли обработке раствором нитрата серебра (рис.1).

При этом происходит качественная реакция на карбонат ион, в случае недостаточного количества карбонат ионов образуется коричневый осадок оксида серебра, анализ площади которого говорит о характере карбонизации. В данном случае наибольшее содержание карбонат-ионов и, соответственно, наилучшую карбонизацию показал состав, прессованный с давлением 300 кгс/см², что совпадает с результатом испытания прочности, где также состав с давлением прессования 300 кгс/см² оказался оптимальным.

Исходя из полученных данных (рис. 2-а) можно сделать вывод о том, что температура карбонизации напрямую влияет на скорость реакции, что в свою очередь объясняет повышение прочности образцов при увеличении температуры карбонизации. Оптимальной температурой карбонизации является 60 °С, т.к. при увеличении температуры выше 60 °С изменение прочностных характеристик не так значительно. Также, на основе экспериментальных данных (рис. 2-б) сделан вывод, что повышение давления карбонизации напрямую влияет на прочность образцов, что, в свою очередь можно объяснить увеличением степени превращения и скорости протекания процесса карбонизации. Максимальная прочность достигается у состава, карбонизированного при 8 атмосферах, что является наибольшим давлением, которое можно создать в данной лабораторной установке.

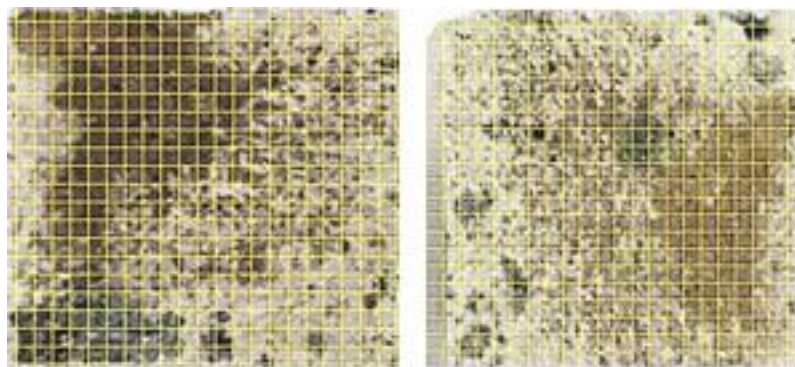


Рис.1 – Глубина карбонизации при различных давлениях прессования 100 кгс/см² (а) и 300 кгс/см² (б)

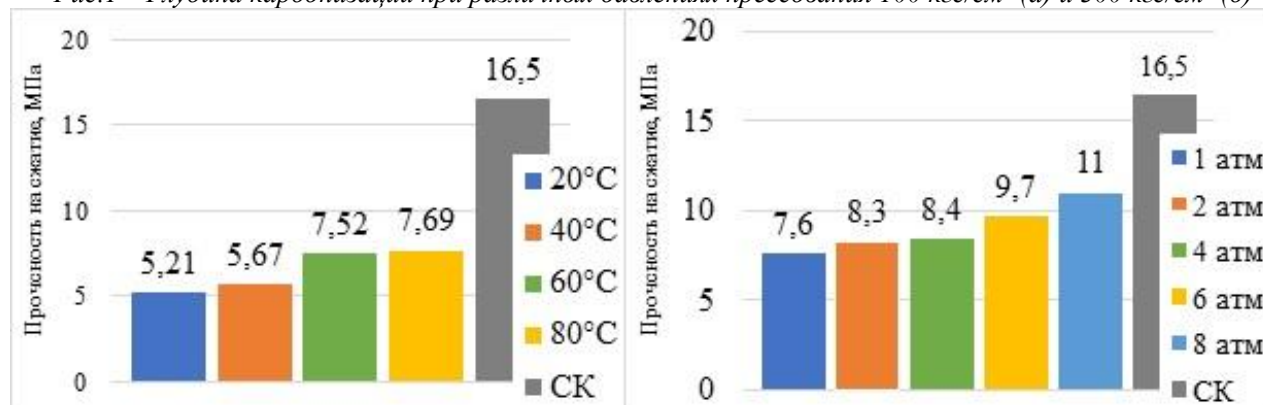


Рис.2 – Прочность на сжатие исследуемых составов, карбонизированных при различных температурах (а) и при различном давлении (б)

Таким образом, оптимальным давлением прессования является давление в 300 кгс/см^2 , что можно объяснить тем, что избыточное давление прессования способствует чрезмерному вытеснению воды из состава, что приводит к замедлению набора прочностных характеристик составом. Также при слишком большом давлении прессования плотность материала увеличивается, что затрудняет диффузию углекислого газа через поверхностный слой, а при недостаточном давлении прессования плотность материала будет слишком мала и прочностные характеристики не будут максимизированы. В качестве оптимальных параметров карбонизации были выбраны 60°C и давление в 8 атмосфер.

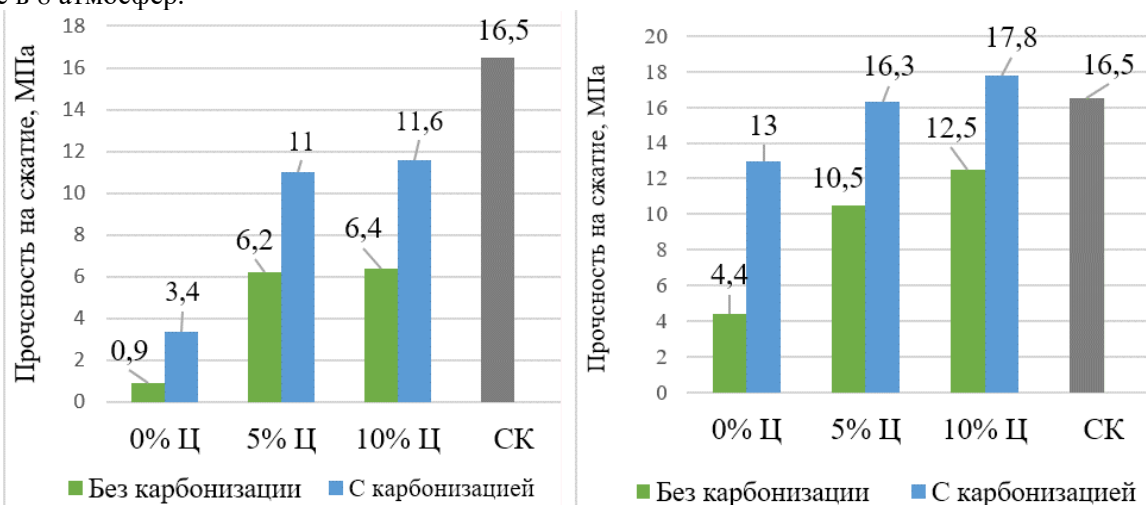


Рис. 3 – Прочность на сжатие исследуемых карбонизированных составов на 1 сутки (а) и на 28 суток (б)

Заключение

Были выявлены оптимальные параметры карбонизации образцов, они составили 60°C и 8 атм, а оптимальное давление прессования составило 300 кгс/см^2

По результатам исследования, карбонизация повышает прочность образцов, содержащих больше 5 % цемента в среднем на 36 %.

Найден оптимальный состав изделий карбонатного твердения. Содержание портландцемента с известняком ЦЕМ II/A-И в нем составило 10%, состав был модифицирован добавлением эфиров целлюлозы NimCell B-50 в количестве 0,1%, состав затворялся водой, на основе экспериментальных данных водотвердое отношение составило 12%. Прочность данного состава после карбонизации составляют порядка 70 % от прочности силикатного кирпича СОРПо-М100/F50/1,6, чья прочность на сжатие составила 16,5 МПа, а по прошествии 28 сут превосходят силикатный кирпич по прочности на 8 %.

Определение оптимального состава компонентов

Определив оптимальные условия прессования и карбонизации мы приступили к определению состава вяжущего карбонатного твердения.

Как видно из полученных данных (рис. 3), на 1 сутки никто из составов не набирает необходимую прочность 16,5 МПа, что является показателем прочности силикатного кирпича, kern из которого геометрически соответствует размерам образцов. Однако, по прошествии 28 суток в камере нормального твердения, где поддерживается высокая влажность воздуха, образцы увеличивают прочность практически в два раза и достигают прочности силикатного кирпича.

Список литературы

1. Галимзянова, Т. Г. Технологии переработки отходов строительства и сноса / Т. Г. Галимзянова, Е. В. Шилова – DOI: 10.15593/2409-5125/2021.04.10 // Вестник ПНИПУ. Прикладная экология. Урбанистика. – 2021. – № 4. – С. 116–126.
2. Олейник, С. П. Строительные отходы при реконструкции зданий и сооружений / С. П. Олейник // Интернет-журнал «Отходы и ресурсы». – 2016. Том 3 — №2. – С. 1–10. – URL: <http://resources.today/PDF/02RR0216.pdf>.
3. Гусев, Б. В. Вторичное использование бетонов. / Б. В. Гусев, В. А. Загурский // Стройиздат, – 1988. – 96 с.
4. Корчунов И. В. Использование бетонолома для производства мелкоштучных изделий карбонатного твердения / А. Н. Морозов, А. С. Прохоров, Е. Ю. Ивлиева // Цемент и его применение – 2023. Том 4 – С. 34-38.

УДК 666.7-1

Конкина К.А., Маслова Е.В., Перкин Ю.А.

Получение плотной кварцевой керамики с добавлением нитрида бора

Конкина Ксения Андреевна – магистрант 1-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров, ksenia2001dance@yandex.ru

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

Маслова Екатерина Валерьевна - руководитель группы по авторскому сопровождению производства технологических процессов изготовления изделий из тугоплавких оксидов

АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина», Россия, Обнинск, 249031, Киевское шоссе, 15

Перкин Юрий Алексеевич – магистрант 2-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров

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

В данной работе исследован процесс получения керамики из кварцевого стекла с введением добавки гексагонального нитрида бора, изучены основные физико-механические свойства материала заготовок в зависимости от различной концентрации добавки и температуры обжига заготовок, получены образцы с улучшенными свойствами.

Ключевые слова: кварцевая керамика, нитрид бора, шликер, спекание, керамическое изделие

Production of dense quartz ceramics with the addition of boron nitride

Konkina K.A.^{1,2}, Maslova E.V.², Perkin Y.A.^{1,2}

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

² ORPE Technologiya named after A.G. Romashin, Obninsk, Russian Federation

In this paper, the process of obtaining ceramics from quartz glass with the introduction of an additive of hexagonal I nitride is investigated, the basic physical and mechanical properties of the workpiece material are studied depending on the different concentration of the additive and the firing temperature of the workpieces, samples with improved properties are obtained.

Keywords: quartz ceramics, boron nitride, slip, sintering, ceramic product

Введение

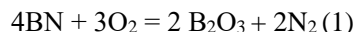
Благодаря развитию силикатной промышленности требования к материалу ежегодно претерпевают различные изменения для создания эффективных технических решений. Керамика играет важную роль благодаря своим свойствам, таким как высокая прочность, термическая стабильность, устойчивость к высоким температурам и химическим воздействиям [1]. Эти свойства делают керамические материалы идеальными для использования в различных компонентах и системах воздушных и космических аппаратов [2,3].

Одним из таких материалов в создании изделий с высоким уровнем свойств является керамика из кварцевого стекла. Однако несмотря на ее хорошее сочетание диэлектрических характеристик и показателей термостойкости, существует ограничения в применении, связанные с наличием открытой пористости конечных изделий [4,5].

Было изучено и проанализировано множество способов уменьшения требуемого показателя для расширения границ использования беспористого материала: изменение среды обжига, изменения параметров шликера и другие альтернативные методы [6]. Для исследования выбор был сделан в пользу перспективного варианта снижения пористости и увеличения плотности - применение спекающей добавки, которая позволит активировать процесс при высокотемпературной обработке и

создать уплотненную структуру. После проведения литературного обзора, сделан вывод о возможностях добавления порошка гексагонального нитрида бора для эффективного повышения свойств керамических изделий, контроля физико-механических параметров и снижения температуры обжига. Отмечено, что введение вышеупомянутого порошка при подборе правильного режима обжига способно избежать образование кристаболита, очаги появления которого меняют свойства конечных изделий [7].

С применением данной добавки при ее введении важно контролировать концентрацию BN и добавочной жидкости. После стадии перемешивания и формования, одним из важных аспектов является двухступенчатый режим обжига высушенной заготовки, где на первой ступени выдержки при невысоких температурах, до 1000 °С, по уравнению 1 происходит окисление нитрида бора до оксида бора, который за счет своих высокотемпературных смазочных свойств облегчает передвижение частиц кварцевого стекла и уменьшает значение температуры спекания на воздухе, улучшая спекающие свойства кварцевой керамики. На второй ступени при повышенных температурных значениях достигаются конечные свойства кварцевой заготовки [8].



В связи с вышесказанным для улучшения свойств и снижения энергозатрат при высокотемпературной

обработке актуально применение технологии изготовления заготовок из кварцевой керамики с введением мелкодисперсного порошка нитрида бора.

Экспериментальная часть

В настоящей работе исследован процесс получения изделий из кварцевой керамики с внедрением в высокодисперсную вязкую суспензию спекающей добавки в виде готового порошка гексагонального нитрида бора.

Для проведения эксперимента был выбран шликер, приготовленный для формования серийных изделий на основе помола кварцевого стекла в шаровых мельницах с мелющими шарами из непрозрачного кварцевого стекла. После помола производят стабилизацию высокодисперсной суспензии до заданных технологических параметров (Таблица 1), вводится добавка определенного количества и перемешивается с основным сырьевым материалом с использованием валковой мельницы и мелющих тел в течение 48 часов.

Таблица 1. Параметры шликера для формования

Плотность, г/см ³	Вязкость, с	Размер частиц свыше 63 мкм, %	Размер частиц до 5 мкм, %	pH
1,87 – 1,90	40 – 75	4,0 – 7,6	20 – 35	4,0 – 6,5

Из-за гидрофобности нитрида бора следует в зависимости от концентрации вводимой добавки, также пропорционально добавлять воду для поддержания заданных свойств шликера при шликерном литье. По истечению двух суток распределения порошка в суспензии происходит формирование заготовок с применением гипсовых форм с пониженным значением влажности. Полученные прямоугольные образцы с размерами 140x71x17мм сушат, а затем обжигают в электрической лабораторной печи при высоких температурных показателях. При двухступенчатом режиме высокотемпературной обработки: на первой ступени выдержка осуществляется в течение двух часов при температуре 900 °С, далее конечных свойств заготовок достигают при температуре 1150-1250°С также с выдержкой два часа.

Плотность, пористость, водопоглощение на полученных изделиях были определены с помощью гидростатического взвешивания. Результаты зависимости введения различной концентрации BN и обжига изделий при разных значениях температур представлены на рисунках 1-3.

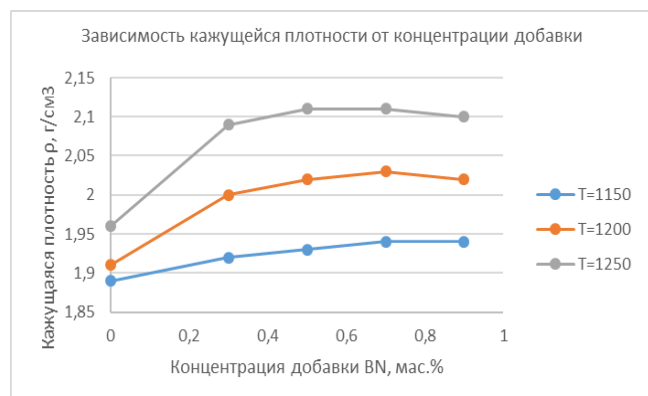


Рис.1. Зависимость кажущейся плотности заготовок от концентрации вводимой добавки нитрида бора при различных значениях температуры обжига.

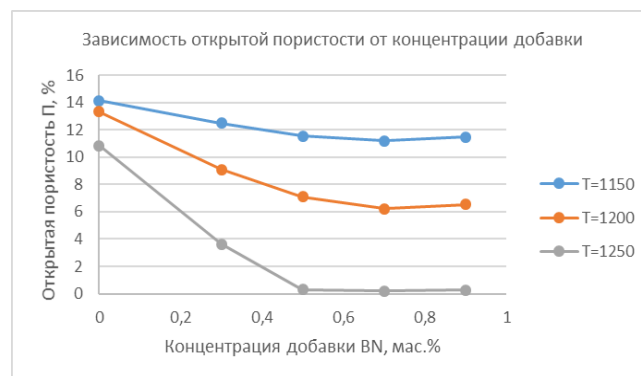


Рис.2. Зависимость открытой пористости заготовок от концентрации вводимой добавки нитрида бора при различных значениях температуры обжига.

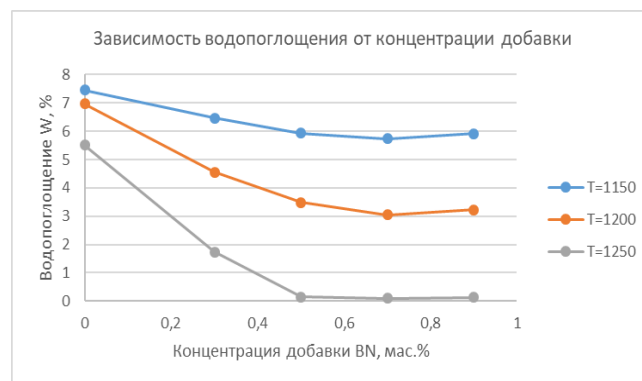


Рис.3. Зависимость водопоглощения заготовок от концентрации вводимой добавки нитрида бора при различных значениях температуры обжига.

Кварцевая керамика с добавкой 0,7 мас.% нитрида бора, спеченная при температуре 1250°С с выдержкой на конечных температурах 2 часа, обладает пористостью и водопоглощением приближенными к нулю, 0,19% и 0,09% соответственно, что значительно ниже показателей без введения добавки с таким же режимом обжига: пористость 10,84% и водопоглощение 5,51%. Кроме этого заметно сказывается на спекании концентрация 0,9 мас.% при условиях высокотемпературной обработки 1225-1250°С.

Вывод

Добавление небольшого количества нитрида бора BN, менее 1% мас., сказывается на получении плотной беспористой структуры кварцевой керамики и расширении границ применения. Полученные в результате эксперимента физико-механические характеристики указывают на верный выбор направления для изучения спекания с введением добавки нитрида бора и перспективу дальнейших исследований в данном направлении.

Список литературы

1. Харитонов Д.В., М.С. Тычинская, А.А. Анашкина, Н.А. Макаров, Д.О. Лемешев. Керамические материалы для авиации и космоса. Учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. – 120 с.

2. Беляков А.В., Пашков О.Д., Дементьева А.Г., Алымова Я.А., Демаков А.М. Сравнительный анализ способов получения крупногабаритных изделий технологией шликерного литья (обзор) // Успехи в

химии и химической технологии. - 2022. - №3. - С. 22-25

3. Беляков А.В., Пашков О.Д. Кинетика впитывания в керамические гранулы при шликерном литье // Успехи в химии и химической технологии. - 2023. - №5. - С. 21-22.

4. Беляков А.В., Пашков О.Д. Получение крупногабаритных керамических изделий методом шликерного литья. // Современные технологии композиционных материалов, 2023. – С. 38-43

5. Беляков А.В., Пашков О.Д., Епифанова К.А. Временные технологические связи для шликерного литья на основе корунда // Успехи в химии и химической технологии. - 2023. – №5. - С. 17-18

6. Пивинский Ю.Е., Суздальцев Е.И. Кварцевая керамика и огнеупоры. Том 2. Материалы, их свойства и области применения: Справочное издание. Под редакцией Пивинского Ю.Е. – М.: «Теплоэнергетик», 2008. 464 с.

7. Бородай Ф.Я., Суздальцев Е.И. Кварцевая керамика, легированная нитридом бора - «ниасит - BN» // Сб. Новые неорганические материалы, 1976, вып. 3, - С. 150-151.

УДК 666.655

Кравченко А.А., Хохольков В.М., Шубабко О.Э., Вартанян М.А.

Анализ фазового состава керамики из титаната бария, полученной методом твердофазного синтеза с механоактивацией

Кравченко Алиса Андреевна, студент 2 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Хохольков Владимир Михайлович, студент 3 курса бакалавриата кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Шубабко Ольга Эдуардовна, аспирант 3 года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

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

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

В статье выполнен анализ эволюции фазового состава керамики из титаната бария в условиях механоактивации порошков.

Ключевые слова: механоактивация, титанат бария.

Investigation on phase composition of barium titanate ceramics obtained by solid-state synthesis with mechanoactivation

Kravchenko A.A., Khokhol'kov V.M., Shubabko O.E., Vartanyan M.A.

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

The article presents a comparative analysis of phase evolution in barium titanate ceramics under the effect of mechanoactivation.

Key words: mechanoactivation, barium titanate.

Введение

Традиционные пьезокерамические материалы содержат свинец, что представляет угрозу для окружающей среды и здоровья людей при их производстве и утилизации. Наиболее широко применяемыми пьезоматериалами являются цирконаты-титанаты свинца (ЦТС), но помимо них пьезоэлектрическими свойствами обладают также оксид титана (TiO_2), большое количество цирконатов (MeZrO_3), титанатов (MeTiO_3), ниобатов (MeNb_2O_6) и некоторых других соединений. Все эти материалы кристаллизуются в кубической сингонии и имеют структуру минерала перовскита CaTiO_3 [1 – 3]. Это формирует перспективную область в поиске и исследовании бессвинцовых пьезоматериалов.

Изделия из данных материалов обладают высокой диэлектрической проницаемостью, высокими электрической и механической прочностями, относительно низкими диэлектрическими потерями, а также малым временем релаксации в условиях нормальных температур [4, 5]. Высокой химической стабильностью и хорошими пьезоэлектрическими свойствами обладает титанат бария (BaTiO_3) с тетрагональной структурой перовскита. Титанат бария в поляризованном состоянии обладает также пьезоэлектрическими свойствами, что позволяет изготавливать из него пьезоэлементы. Одна из основных областей практического применения BaTiO_3 – его использование в качестве диэлектрического материала. Титанат бария обладает высокой удельной емкостью и низким потерями, что делает его идеальным материалом для изготовления конденсаторов, резонаторов и других устройств, где требуется низкая потеря энергии и высокая

электрическая ёмкость. Благодаря своим электрофизическим свойствам, титанат бария способен удерживать электрический заряд на длительное время.

Современные исследования уделяют повышенное внимание методам повышения эффективности сегнетокерамики на основе титаната бария-стронция (BST). Изучено влияние добавки MgO на сегнетокерамику из BST. Результаты исследования показали, что введение данной добавки в количестве 40 мас. % позволяет снизить диэлектрические потери в 5 раз. Помимо воздействия добавок изучается также влияние механоактивации на свойства сегнетоэлектрических твердых растворов [6, 7].

Основной сложностью при получении титаната бария является его склонность к образованию твердых растворов и нестехиометрических соединений. В связи с этим в настоящее время существует множество различных методов синтеза для получения мелкодисперсного порошка стехиометрического соединения BaTiO_3 .

Одним из популярных является гидротермальный метод, который позволяет синтезировать наноразмерные порошки BaTiO_3 сферической, кубической и дендритной формы. Данный способ включает в себя подготовку смеси водного раствора соли Ba и TiO_2 при молярном соотношении Ba : Ti = 1,64. Далее к смеси добавляют прекурсоры, природа которых зависит от особенностей конкретного синтеза, и полученную смесь помещают в автоклав на заданное время при температуре 150 – 180°C. По завершении реакции содержимое охлаждают до температуры 80 °C и промывают для удаления

растворимых нежелательных фаз. Способ позволяет добиться размера частиц от 40 до 400 нм [8, 9].

Также распространенным является сольвотермический метод, в котором получают прекурсор $\text{BaTi}(\text{OR})_6$ получен путем смешивания $\text{Ba}(\text{OR})_2$ и $\text{Ti}(\text{OR})_4$ в бензоле (OR – алкоксид). Размер синтезированных частиц BaTiO_3 составляет менее 20 нм. По данному методу в конечном продукте выявлены как тетрагональная, так и кубическая фазы [10].

Возможен вариант получения BaTiO_3 золь-гель методом, который позволяет получать порошок с размером частиц 25-80 нм [11].

Классической технологией получения BaTiO_3 является твердофазовый синтез с последующим твердофазовым спеканием. При твердофазном спекании получали поликристаллические образцы состава $\text{BaTiO}_3 + x$ (где $X = 1, 2$ и 3 мас. % – содержание Eu_2O_3) [8].

При использовании химических методов образуются более мелкодисперсные частицы, чем при твердофазном синтезе (1,6 – 2,5 мкм). При этом зачастую после химического получения порошка помимо тетрагональной, кубической фаз, присутствует и аморфная фаза, которая становится упорядоченной только после дополнительной термической обработки. Твердофазовый метод получения BaTiO_3 , по сравнению с химическими методами является менее энергозатратным и более простым в исполнении. Одним из методов, которые дают возможность повысить эффективность технологического процесса, является механоактивация.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали коммерческие порошки BaCO_3 (ХЧ) и TiO_2 (ОСЧ). Шихту готовили путем 2-стадийного твердофазного синтеза с применением механоактивационного помола перед первым синтезом в течение 60 мин. Механоактивацию проводили в планетарной мельнице, в среде этилового спирта. По результатам лазерного гранулометрического анализа средний размер частиц порошка после механоактивации составил: 2 – 3 мкм для BaCO_3 , 0,5 – 1 мкм для TiO_2 .

Синтез порошков проводили в интервале температур 600 – 1300 °С, оценку влияния температуры твердофазового синтеза на эволюцию фазового состава проводили методом качественного рентгенофазового анализа (РФА). На рис. 1 представлены результаты РФА образца,

синтезированного при температуре 600 °С, когда процесс образования BaTiO_3 только начинается.

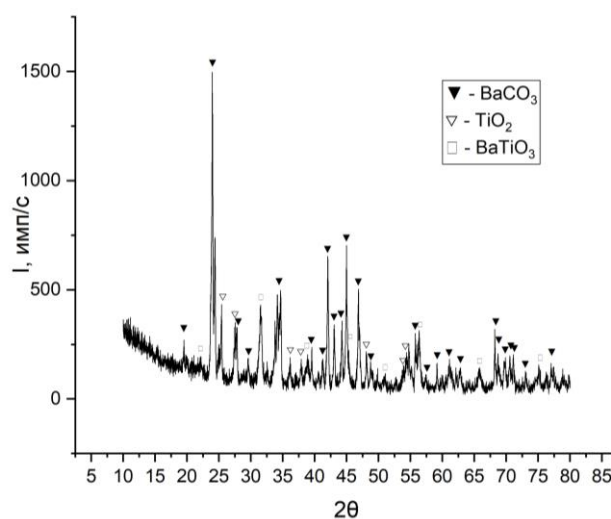


Рис. 1. Дифрактограмма порошка, синтезированного при температуре 600 °С.

При этой температуре структура слабо закристаллизована, исходные соединения еще присутствуют, но уже фиксируется образование фазы BaTiO_3 . О возможном расщеплении рефлекса (002/200) при $2\theta \approx 45^\circ$, которое свидетельствует о наличии тетрагональной и/или кубической структуры, судить сложно, так как происходит наложение с пиком карбоната бария.

При увеличении температуры термообработки до 800 °С исходные соединения полностью реагируют. Рефлекс $2\theta \approx 45^\circ$ имеет асимметрию: это означает, что основной выраженной фазой является кубический BaTiO_3 , а количество тетрагональной фазы невелико. Кроме того, на дифрактограмме присутствуют слабые рефлексы, свидетельствующие о наличии небольшого количества ортотитаната бария (BaTi_2O_5) (рис. 2, А).

При увеличении температуры синтеза до 1000 °С рефлексы ортотитаната становятся более четкими, также нарастает общая интенсивность пиков BaTiO_3 . При повышении температуры до 1200 °С не происходит значительных изменений фазового состава, отмечается только увеличение асимметрии рефлекса $2\theta \approx 45^\circ$ по сравнению с образцами, полученными при температурах 800 и 1000 °С (рис. 2, Б). При увеличении температуры до 1300 °С происходит лишь снижение общего шума фона дифрактограммы, пик фазы ортотитаната более четко выражен.

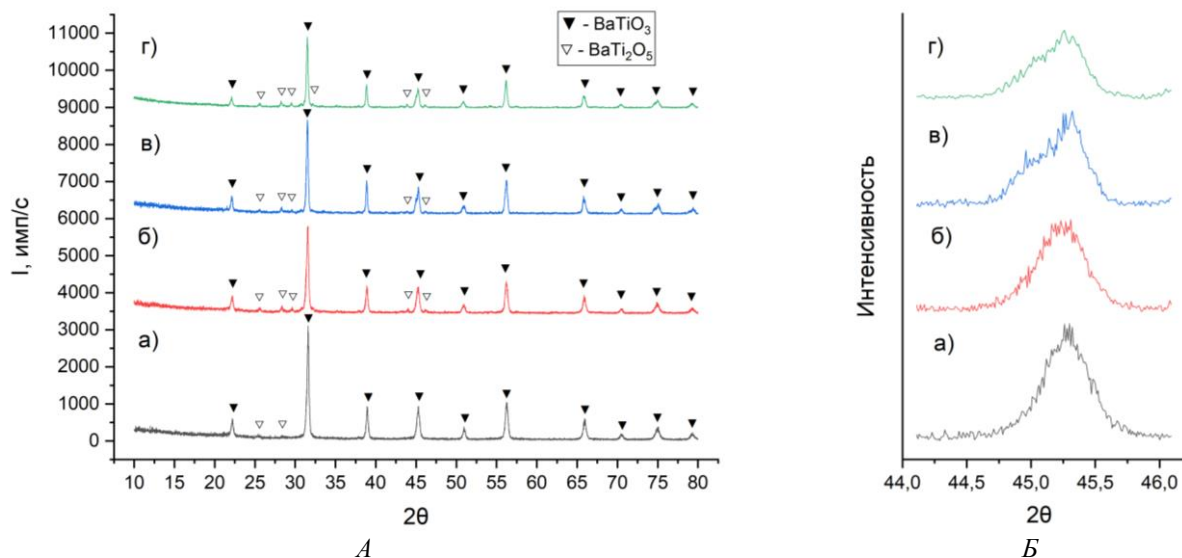


Рис. 2. Фазовый состав порошков (А) и дифракционный рефлекс BaTiO₃ (Б), синтез при температуре: а) 800 °С, б) 1000 °С, в) 1200 °С, г) 1300 °С.

Таким образом, рефлексы имеют сложный характер, показывающий одновременное наличие тетрагональной и кубической структуры.

Заключение

Химические («мокрые») способы получения титанатов (в том числе и допированных) перовскитоподобной структуры по сравнению с твердофазными дают возможность получать более чистые и дисперсные нанопорошки, легче управлять морфологией частиц получаемого материала. В то же время, путем синтеза в твердой фазе спекания можно получать частицы в виде компактных систем, характер электромагнитных свойств которых существенно отличается от материалов, полученных из растворов.

Список литературы

1. Newcomb, C.V., Flinn, I. Improving the Linearity of Piezoelectric Ceramic Actuators // *Electronic Letters*, 1982, v. 18, № 11, pp. 442-444.
2. Климов В.В., Селикова Н.И., Бронников А.Н., Штонда А.С. Исследование пьезокерамики на основе ЦТС с добавками MnO₂, MgO, Bi₂O₃, PbF₂, Fe₂O₃, SrO, WO₃ // *Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского*, 2009, № 1, с. 157-163.
3. Будников П.П. Химическая технология керамики и огнеупоров. М.: Стройиздат, 1972.
4. Христич Е.В., Шабанова Г.Н., Логвинков С.М. Сегнетокерамические материалы с нелинейными электрофизическими свойствами в системе BaO-SrO-TiO₂ // *Огнеупоры и техническая керамика*, 2012, № 7-8, с. 35-40.
5. Резинкин О.Л., Вытришко В.В. Методика экспериментального исследования свойств

сегнетоэлектриков в импульсных электрических полях // *Вісник НТУ «ХП»*, 2008, № 13, с. 37-42.

6. Мараховский М.А., Панич А.А. Альтернативные способы повышения эффективности сегнетокерамики титаната бария-стронция // *Матер. Всерос. науч. конф. «Технологии и материалы для экстремальных условий (прогнозные исследования и инновационные разработки)»*, Звенигород, 2018, с. 302-307.

7. Глазунова Е.В., Шилкина Л.А., Дудкина С.И., Андрушин К.П., Андрушина И.Н., Вербенко И.А., Резниченко Л.А., Макарьев А.И. Влияние механоактивации на получение твердых растворов многокомпонентной системы на основе (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ и Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O₃ // *4-й Междисциплинарный науч. форум с междунар. уч-ем «Новые материалы и перспективные технологии»*, 2018, т. II, с. 339-342.

8. Rath, M.K., Pradhan, G.K., Pandey, B., Verma, H.C., Roul, B.K., Anand, S. Synthesis, Characterization and Dielectric Properties of Europium-Doped Barium Titanate Nanopowders // *Mater. Lett.*, 2008, vol. 62, pp. 2136-2139.

9. Mohd Quasim Khan, Fahad A. Alharthi, Khursheed Ahmad, Haekyoung Kim. Hydrothermal Synthesis of BaTiO₃ Perovskite for H₂O₂ Sensing // *Chemical Physics Lett.*, 2022, vol. 805, pp. 1-6.

10. Geetha, P., Sarita, P., Krishna Rao D. Synthesis, Structure, Properties and Applications of Barium Titanate Nanoparticles // *Int. J. Adv. Technol. Eng. Sci.*, 2016, vol. 4, no. 1, pp. 178-187.

11. Liqiu Wang, Liang Liu, Dongfeng Xue, Hongmin Kang, Changhou Liu. Wet Routes of High Purity BaTiO₃ Nanopowders // *J. Alloys and Compd.*, 2007, vol. 440, pp. 78-83. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.09.023.

УДК 691.335, 662.613

Кубанская А.С., Корчунов И.В., Жаворонков Д.С.

Свойства арктических цементов на основе геополимерного вяжущегоКубанская Анастасия Сергеевна – магистрант 1-го курса обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; nastia.kubanskaia.01@mail.ruКорчунов Иван Василиевич – ассистент кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; korchunov94@bk.ruЖаворонков Дмитрий Сергеевич – магистрант 1-го курса обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; dm-javoron@mail.ru

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

*Изучены характеристики геополимерного вяжущего, эксплуатируемого в условиях различных температурных режимов. Основное внимание уделено анализу физико-механических характеристик и скорости затвердевания свойств геополимеров при отрицательных и положительных температурах, что имеет определяющее значение при установлении возможностей их применения в разнообразных климатических условиях.**Ключевые слова: геополимеры, зимнее бетонирование, твердение в отрицательных температурах***PROPERTIES OF ARCTIC CEMENTS BASED ON GEOPOLYMER BINDER**

A.S. Kubanskaya, I.V. Korchunov, D.S. Zhavoronkov

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

*This work is devoted to studying the characteristics of a geopolymer binder operated under different temperature conditions. The main attention is paid to the analysis of the physical, mechanical and durable properties of geopolymers at negative and positive temperatures, which is important for determining the possibilities of their use in various climatic conditions.**Key words: geopolymers, winter concreting, hardening at subzero temperatures***Введение**

Прогресс в строительной отрасли тесно связан с научными достижениями, направленными на разработку современных строительных материалов с улучшенными характеристиками [1]. Особое внимание уделяется улучшению экологических и экономических аспектов производства и использования материалов в соответствии с принципами устойчивого развития [2]. Эти усилия включают разработку арктических цементов, оптимизированных для холодных климатических условий, где традиционные портландцементы могут столкнуться с проблемами из-за замедления процесса гидратации [3-4]. В этом контексте, материалы геополимерного твердения представляют собой инновационную альтернативу, требующую минимального преобразования природных или промышленных материалов, что способствует снижению углеродного следа и повышению устойчивости к химически-агрессивным растворам, что особенно важно для строительства в арктических условиях [5-7].

Экспериментальная часть

Исследование затрагивает методы синтеза геополимеров, включая оптимальные пропорции

сырья и условия твердения, что имеет важное значение для достижения желаемых свойств конечного продукта. Приводятся результаты лабораторных испытаний, демонстрирующих поведение геополимерных цементов в условиях, имитирующих арктическую среду.

При проведении исследования, в качестве вяжущего использовался портландцемент ЦЕМ I 52,5Н ООО «ХайдельбергЦемент Рус», а также зола ОАО «ДЗЕРЖИНСКАЯ ТЭЦ» (далее З) и доменный гранулированный шлак производства ПАО «Косогорский металлургический завод» (далее Ш). Химический состав используемых материалов приведен в табл.1.

Перед проведением исследования была сформулирована гипотеза о целесообразности применения компонентов геополимерного вяжущего в составе портландцемента ввиду понижения температуры замерзания жидкой фазы и протекания реакций-полимеризации, обуславливающих набор прочности в заданных условиях. Ввиду этого в работе занимались подбором составов композиций, обладающих изначально лучшими прочностными характеристиками.

Таблица 2. Химический состав исследуемых компонентов

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	ППШ
ПЦ	20,55	4,95	3,91	63,60	1,15	5,66	0,86	0,76
З	45,27	21,19	5,50	6,55	1,24	0,39	-	18,16
Ш	41,83	5,74	0,45	42,7	5,87	1,39	-	2,02

Первоочередно исследовались составы, в которых содержание портландцемента отличалось друг от друга: содержание золы в них было 10-30 %. Однако, наилучшими композициями являлись те, в которых доля портландцемента составляла 20 %. При меньшем содержании цемента (5 и 10 %), прочностные характеристики значительно ухудшались, а при большем – повышались незначительно. Исходя из этого, далее варьировали только содержание золы и шлака в вяжущем. Исследуемые составы приведены в табл. 2.

Таблица 2. Исследуемые составы

	ПЦ, %	Зола, %	Шлак, %
Состав 1	20	10	70
Состав 2	20	20	60
Состав 3	20	30	50
Состав 4	20	40	40
Состав 5	20	50	30

Раздел 1. Твердение цемента

Стойкость к отрицательным температурам отличает геополимеры от портландцемента. Температура замерзания воды обычно 0 °С. Щелочи, такие как гидроксид натрия или гидроксид калия, в обычных условиях находятся в твердом состоянии и не имеют точки замерзания. Однако, говоря о температуре замерзания растворов щелочей известно, что оно происходит при значительно более низких температурах чем у воды. Это является существенным плюсом при работе в условиях отрицательных температур.

Точка замерзания жидкой фазы зависит от концентрации щелочного активатора. Использование

20%-го раствора каустической соды (гидроксида натрия), который сохраняет жидкое состояние до температуры -30 °С, действительно может быть очень эффективным в качестве активатора для геополимерных вяжущих в условиях отрицательных температур. Это свойство делает его особенно ценным в строительстве и других промышленных применениях, где необходимо поддерживать реактивность и текучесть материалов даже в экстремально холодной среде. Гидроксид натрия при такой концентрации может эффективно способствовать химическим реакциям полимеризации геополимеров, ускоряя отвердевание и улучшая свойства материала при низких температурах.

Данные испытания прочностных характеристик составов, полученные на гидравлическом прессе, были представленными в виде графика. Образцы твердели 28 суток при обычных условиях (рис.1-а) и при -10°С (рис.1-б). Так как точка замерзания щелочи ниже, то прочности при отрицательных температурах не сильно отличались от естественного твердения. Понижение температуры замедляет гидратацию, что может привести к более медленному набору начальной прочности и удлинению времени схватывания цементного теста. Температура влияет на кристаллизацию гидратных фаз, таких как кальций-силикатный гидрат (C-S-H) и портландит (Ca(OH)₂). При низких температурах может формироваться более грубая и менее плотная микроструктура, что потенциально снижает прочность и долговечность материала.

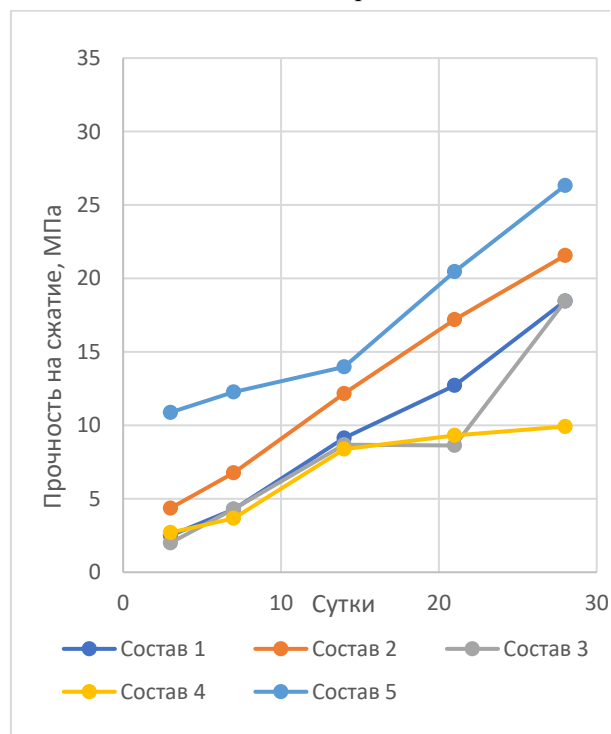
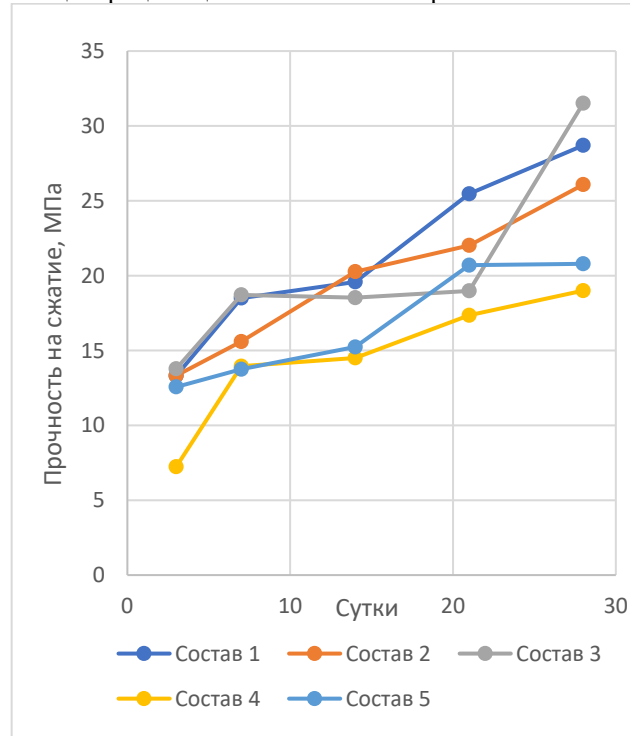


Рис.1 – Прочность на сжатие исследуемых составов при положительной температуре (а) и при отрицательной температуре (б)

Из полученных результатов анализа следует, что зависимость прочности на сжатие от времени твердения в сутках различна в зависимости от условий окружающей среды (положительные или отрицательные температуры) и содержания золы и шлака в материале.

Составы демонстрируют значительно более низкое развитие прочности при отрицательных температурах по сравнению с нормальными условиями. Темп увеличения прочности в целом медленнее при отрицательных температурах, при этом некоторые составы, такие как Состав 4, значительно отстают. Состав 5 обладает наилучшей устойчивостью к отрицательным температурам, поддерживая конкурентоспособный профиль развития прочности.

В условиях твердения при положительных температурах Состав 1 демонстрирует постоянное увеличение прочности на сжатие с 13,3 МПа на 3-й день до 28,7 МПа на 28-й день. Увеличение прочности для Состав 2 начинается аналогично Составу 1, увеличиваясь с 13,3 МПа на 3-й день до 26,1 МПа на 28-й день. Состав 3 показывает стабильный рост прочности, достигая пика 31,5 МПа на 28-й день. Для Состав 4: рост прочностных характеристик начинается с самых низких начальных 7,2 МПа, постепенно повышаясь до 19 МПа к 28-м суткам твердения. Состав 5: рост начинается с 12,6 МПа, достигая 20,8 МПа к 28-м суткам твердения.

Увеличение содержания шлака в составе сопровождается увеличением прочности на сжатие. Это может быть связано с тем, что при стандартной температуре активируются процессы взаимодействия шлака с другими компонентами материала, что ведет к укреплению его структуры и, следовательно, увеличению прочности.

В условиях твердения при отрицательных температурах Состав 1: значительно ниже развитие прочности, начиная с 2,5 МПа и достигая 18,5 МПа к 28-му дню. Состав 2: рост прочности начинается с 4,4 МПа и увеличивается до 21,6 МПа на 28-й день. Состав 3: Начинается с 2 МПа, достигая пика 18,5 МПа на 28-й день, показывая аналогичную тенденцию как Состав 1. Состав 4: Показывает наименьший рост среди всех, начиная с 2,7 МПа и заканчивая 9,9 МПа. Состав 5: рост начинается с 10,88 МПа и достигает наивысшей прочности 26,3 МПа среди составов в холодных условиях на 28 сутки твердения.

Зависимость прочности на сжатие от времени твердения в данных условиях обратная: увеличение золы приводит к увеличению прочности. В условиях низких температур процессы взаимодействия материалов могут протекать иначе, что приводит к изменению зависимости прочности от состава материала. Увеличение прочности при увеличении

содержания шлака может быть связано с изменениями в микроструктуре материала или его химическом составе, способствующими улучшению механических свойств.

Заключение

Несмотря на замедленный начальный набор прочности при низких температурах, некоторые составы, особенно Состав 5, демонстрируют впечатляющую долгосрочную прочность, что указывает на потенциал определенных модификаций состава для улучшения характеристик в экстремальных условиях.

Различия в поведении составов подчеркивают значение использования затворителей, а также их концентрации, и модификаторов, которые могут оптимизировать свойства цементного камня для конкретных условий эксплуатации.

Список литературы

1. Рахимова Н.Р. Актуальность, состояние и перспективные направления развития исследований и производства композиционных шлакощелочных вяжущих, растворов и бетонов на их основе // Строительство и архитектура. Научный вестник Воронежского ГАСУ, Воронеж. - №4(12). - 2008. - С. 110-118.
2. М. Н. Чомаева. Экология производства цемента. // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. - 2019. - С. 8-10.
3. Ерошкина Н.А., Коровкин М.О., Логанина В.И., Полуобояринов П.А. Исследование свойств бетона на основе композиционного геополимерного вяжущего, определяющих его долговечность// Фундаментальные исследования. - 2015. - № 3 - С. 58-62.
4. Калашников В.И. Новые геополимерные материалы из горных пород, активированные малыми добавками шлаков и щелочей // Строительные материалы. - 2006. - №6. - С. 93-95.
5. Чижов Р.В. Особенности синтеза геополимерных вяжущих на основе перлита. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.17.11. - Белгород. - 2018. - С. 24-24.
6. Кривенко П.В., Скурчинская Ж.В., Бродко О.А., Желудков Г.В. Щелочные алюмосиликатные полимеры // Материалы для строительных конструкций: Тез. докл. III международной научной конференции. - Днепропетровск. - 1994. - С. 13.
7. Голосова А. С., Клименко Н.Н., Делицын Л. М. Влияние вида щелочного активатора на структуру и механические свойства композиций на основе отходов ТЭК // Успехи в химии и химической технологии. - 2019. - №4 (214).

УДК 666.9.015.23

Мин Хеин Хтет., Потапова Е.Н., Рудомазин В.В.

Микроструктура сульфоалюминатного клинкера, синтезированного из промышленных отходов

Мин Хеин Хтет – аспирант 4-го года обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, silver.coconut555@gmail.com.

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

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

Рудомазин Виктор Викторович - начальник отдела

Федеральное государственное автономное учреждение «Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики», Россия, Москва, Стремянный переулок д.38.

В статье рассматривается влияние состава сырьевой смеси на микроструктуру сульфоалюминатного клинкера, синтезированного из промышленных отходов. Проведен анализ процессов синтеза клинкеров при различных режимах термической обработки. Показано, что на кристаллическую структуру полученного сульфоалюминатного клинкера сильно влияет химико-минералогический состав используемых сырьевых материалов. Представленные результаты могут быть полезными для промышленных предприятий, занимающихся переработкой отходов, а также для исследователей, занимающихся разработкой новых материалов из промышленных отходов.

Ключевые слова: сульфоалюминатный клинкер, промышленные отходы, сканирующая микроскопия, оптимальные температуры.

THE MICROSTRUCTURE OF SULFOALUMINATE CLINKER SYNTHESIZED FROM INDUSTRIAL WASTE

Min Hein Htet¹, Potapova E.N.^{1,2}, Rudomazin V.V.²

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

Research Institute “Environmental Industrial Policy Centre”, Moscow, Russian Federation

The article examines the effect of the composition of the raw material mixture on the microstructure of sulfoaluminate clinker synthesized from industrial waste. The analysis of clinker synthesis processes under various heat treatment modes is carried out. It is shown that the crystal structure of the resulting sulfoaluminate clinker is strongly influenced by the chemical and mineralogical composition of the raw materials used. The presented results may be useful for industrial enterprises engaged in waste recycling, as well as for researchers involved in the development of new materials from industrial waste.

Keywords: sulfoaluminate clinker, industrial waste, scanning microscopy, optimum temperatures.

Введение

Экологические проблемы, такие как изменение климата и истощение ресурсов, привлекли внимание к необходимости создания низкоуглеродной, ресурсосберегающей и замкнутой экономики для устойчивого развития. Цементная промышленность сталкивается с теми же проблемами в поиске устойчивых решений в связи с растущим мировым спросом, и ожидается, что к 2050 году он достигнет 12-23% [1]. Эффективное использование альтернативных материалов для производства топлива и клинкера является основной стратегией сокращения выбросов CO₂ [2]. Одним из решений является цемент на основе сульфоалюмината кальция (САК) при производстве которого выделяется на 30 % меньше выбросов CO₂, по сравнению с обычным портландцементом. В начале 1970-х годов ученые Китайского научно-исследовательского института строительных материалов (China Building Materials Research Institute) обожгли смесь бокситов, известняка и гипса при температуре 1300-1350 °С и получили цементный клинкер, содержащий сульфоалюминат кальция [3, 4]. Основными минеральными фазами этого клинкера являются сульфоалюминат кальция (йелимит, C₄A₃S), силикат дикальция (C₂S) и ферритная фаза (C₄AF).

Клинкер и подходящее количество гипса измельчают вместе для получения гидравлического вяжущего материала, называемого сульфоалюминатным цементом.

Сульфоалюминатный клинкер, в свою очередь, является важным компонентом в производстве гидравлических вяжущих материалов, таких как цементы и бетоны. Традиционно он синтезируется из природных сырьевых материалов (известняков, бокситов, гипсового камня), которые являются ограниченными ресурсами и требуют значительных энергозатрат на добычу и переработку. С использованием промышленных отходов для синтеза сульфоалюминатного клинкера можно достичь двух основных целей: снижения негативного воздействия на окружающую среду и уменьшения использования природных ресурсов. Однако такой подход сопряжен с необходимостью изучения и оптимизации микроструктуры полученного материала. Благодаря подробному анализу микроструктуры можно определить свойства и характеристики сульфоалюминатного клинкера, а также его перспективы в применении в различных отраслях, особенно в строительстве и фундаментальных исследованиях. Задачей данного исследования

является анализ микроструктуры сульфоалюминатного клинкера, синтезированного из промышленных отходов, с целью определения его физико-химических и механических свойств, а также оценки его потенциала в качестве альтернативного строительного материала.

Экспериментальная часть

Для получения сульфоалюминатного клинкера в работе использовали известняк (АО «Подольск цемент»), шлак вторичной переплавки алюминия (г. Мценск), гипсовый камень (г. Новомосковск) и боксит (Северо-Онежский, Архангельская обл.). По методике расчета сырьевых смесей Т.В.Кузнецовой были составлены 6 смеси: состав 1 содержал известняк, шлак и гипсовый камень, а состав 2 – известняк, шлак, боксит и гипсовый камень, состав 3 – боксит, известняк, два шлака и гипсовый камень, состав 4 – известняк, два шлака и гипсовый камень, состав 5 – известняк, шлак львовский и гипс и состав 6 – известняк, шлак мценский и гипсовый камень. В расчетах были взяты следующие модульные характеристики: сульфатный модуль применялся равным $\hat{S}_M = 0,26$ и алюминатный модуль - $A_M = 1,82$ [5].

Синтез сульфоалюминатных клинкеров 6 различных составов выполняли при температурах 1250, 1300, 1350 °С с изотермической выдержкой 30, 60 и 90 мин. Затем, с целью определения фазового состава, проводили рентгенофазовый анализ и определяли содержание в спеках неусвоенного оксида кальция. С увеличением времени обжига происходит связывание свободного CaO в минералы сульфоалюминатного клинкера. В основном происходит образование 2-х основных клинкерных минералов - майенита $C_{12}A_7$ и сульфоалюминатного кальция ($C_3A_3\hat{C}\hat{S}$). В идеале сульфоалюминатный клинкер должен содержать только ($C_3A_3\hat{C}\hat{S}$) (содержание ($C_3A_3\hat{C}\hat{S}$) минерала оценивали по интенсивности основного дифракционного отражения $d = 3,8000 \text{ \AA}$) и содержание $C_{12}A_7$ – нежелательно ($d = 4,9050 \text{ \AA}$) [6].

Анализ полученных данных показывает, что с увеличением температуры происходит уменьшение количества минерала майенита и увеличение

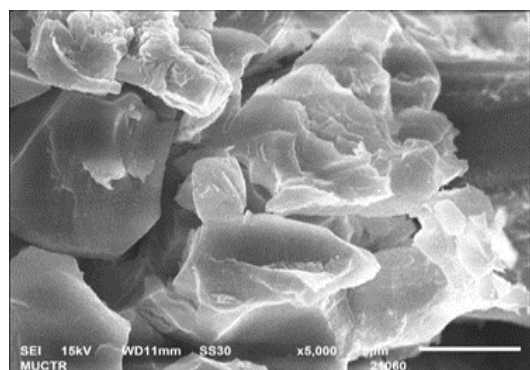
количества САК. Причем, независимо от температуры обжига, наибольшее количество САК образуется при обжиге в течение 30 мин. При увеличении времени выдержки до 60 мин, температура практически не влияет на количество образующегося сульфоалюмината кальция. А выдержка в течение 90 мин, наоборот, приводит к снижению количества САК в клинкере. Вероятно, в этом случае происходит разложение минерала, и его содержание снижается. Режимы обжига, при которых достигается максимальное количество сульфоалюмината кальция, следует рассматривать как наиболее перспективные для каждого из шести составов. (табл.1)

Изучение микроструктуры синтезированных клинкеров методом сканирующей электронной микроскопии показало, что кристаллы сульфоалюмината кальция в клинкере состава 1 имеют не четкую структуру с размером кристаллов 10-30 мкм (рисунок а). Клинкер состава 2 характеризуется подплавленностью, и лишь в порах наблюдается четкая кристаллизация САК 20-40 мкм (рисунок б, в). Для клинкера состава 3 на поверхности кристаллов САК появляются белые кубические кристаллы размером 0,8–3 мкм, которые можно отнести к CaO (рисунок г). Для состава 4 также характерно некоторое подплавление, размер кристаллов снижается до 5-10 мкм (рисунок д, е). Структура клинкера состава 5 менее упорядоченная – кристаллы имеют разные габитус и размеры. Наряду с гексагональными кристаллами размером 1-4 мкм появляется много мелких кубических кристаллов размером 1-2 мкм, которых можно отнести к $C_{12}A_7$ (рисунок ж). Для состава 6 характерны гексагональные кристаллы САК размером 3-8 мкм, как-бы скрепленные расплавом.

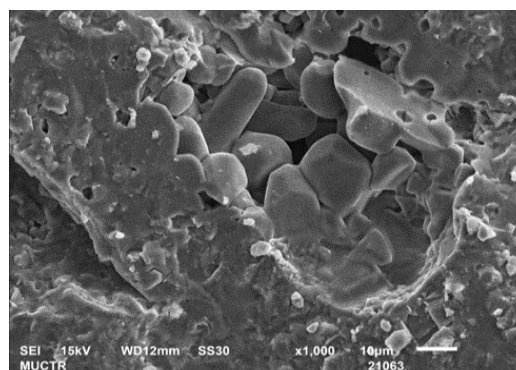
Таким образом, исследование микроструктуры клинкеров показывает, что при использовании сырьевых материалов, содержащих много микропримесей, возможно образование микрорасплавов, в присутствии которых при более низкой температуре будут образовываться минералы сульфоалюминатного клинкера. И это, безусловно, следует учитывать при разработке составов клинкеров и режима их получения.

Таблица 1. Составы сульфоалюминатных клинкеров

Составы	1	2	3	4	5	6
Режим обжига	1300 °С 90 мин	1300 °С 60 мин	1300 °С 90 мин	1300 °С 90 мин	1350 °С 60 мин	1300 °С 60 мин



а



б

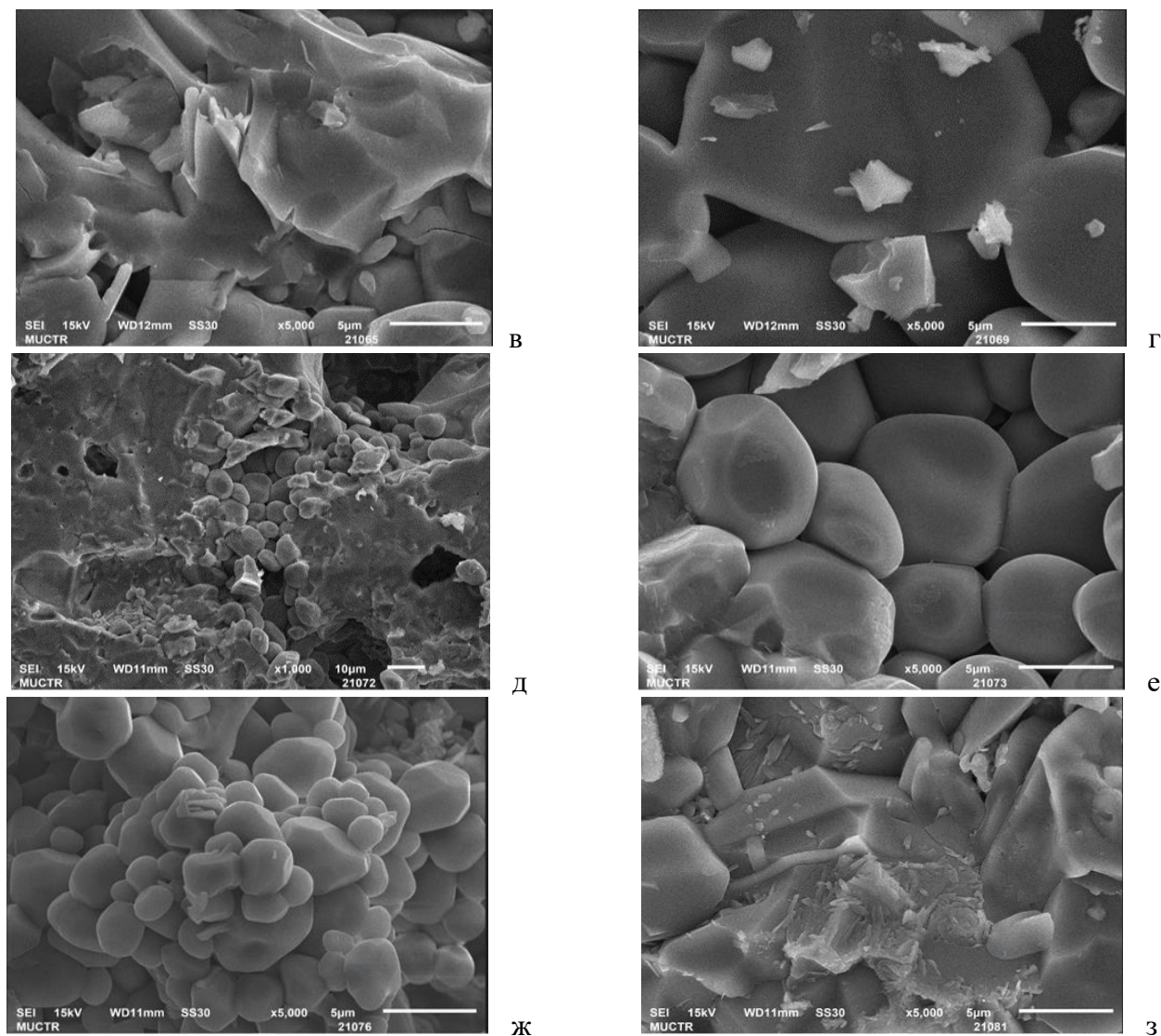


Рисунок. Структура клинкера состава 1 (а), 2 (б, в), 3 (г), 4 (д, е), 5 (ж), 6 (з).
Увеличение: а, в, г, е, ж, з – $\times 5000$; б, д – $\times 1000$

Заключение

Анализ микроструктуры синтезированных сульфоалюминатных клинкеров показывает, что клинкера представлены определенными кристаллическими и аморфными составляющими, что влияет на их свойства и потенциальные области применения. Полученные результаты исследования подтверждают возможность использования промышленных отходов в качестве исходного материала для производства сульфоалюминатного клинкера. В перспективе, дальнейшие исследования в области микроструктуры сульфоалюминатного клинкера, синтезированного из промышленных отходов, могут привести к разработке новых технологий и процессов производства экологически чистых и высокопрочных строительных материалов.

Список литературы

1. Favier A., De Wolf C., Scrivener K., Habert G. A Sustainable Future for the European Cement and Concrete Industry. 2018.
2. Schneider M., Romer M., Tschudin M., Bolio H., Sustainable cement production - present and

future//Cem.Concr. Res. 2011, Vol.41, С. 642-650. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.019>.

3. Pera J., Ambroise J. New application of calcium sulfoaluminate cement// Cem.Concr Res. 2004, Vol.34. №. 4.671-6

4. Wang Y., Shu M., Zhang L., Sulphoaluminate cement. Beijing. Beijing University of Technology Press. 1999.

5. Чжо Мью Манн., Мин Хеин Хтет., Потапова Е.Н., Бурлов И.Ю. Получение сульфоалюминатного клинкера на основе промышленных отходов// Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Том 36. – № 3(252). – С. 144-146.

6. Мин Хеин Хтет., Потапова Е.Н., Бурлов И.Ю. Кинетика минералообразования при синтезе сульфоалюминатного клинкера// Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Том 36. – № 3(252). – С. 106-108.

УДК 666.946

Мясников А. К., Кривобородов Ю.Р.

Использование сульфоалюминатного цемента для создания гидроизоляционной строительной смеси

Мясников Арсений Кириллович – обучающийся 1 курса аспирантуры кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; *arsensenia@yandex.ru*

Кривобородов Юрий Романович – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

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

Статья посвящена повышению эксплуатационных свойств гидроизоляционной смеси путем модификации цементного раствора минеральной добавкой в виде сульфоалюминатного клинкера и полимерных добавок, таких как гиперпластификатор, эфир целлюлозы, редуцируемый полимерный порошок и стеарат кальция. В результате работы была доказана необходимость использования сульфоалюминатного клинкера и полимерных порошков в качестве добавки к гидроизоляционным смесям.

Ключевые слова: сульфоалюминатный цемент, гиперпластификатор, эфир целлюлозы, редуцируемый полимерный порошок, стеарат кальция.

USE OF SULPHOALUMINATE CEMENT TO CREATE WATERPROOFING CONSTRUCTION MIXES

Myasnikov A.K.; Krivoborodov Yu.R

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

The article is devoted to increasing the performance properties of a waterproofing mixture by modifying the cement mortar with a mineral additive in the form of sulfoaluminate clinker and polymer additives, such as hyperplasticizer, cellulose ether, redispersible polymer powder and calcium stearate. As a result of the work, the need to use sulfoaluminate clinker and polymer powders as an additive to waterproofing mixtures was proven.

Key words: sulfoaluminate cement, hyperplasticizer, cellulose ether, redispersible polymer powder, calcium stearate.

Введение

Стремительное развитие и постоянно увеличивающийся объем строительной отрасли в нашей стране может приводить к нарушению логистических цепочек по поставке полимерных добавок к сухим строительным смесям. В связи с этим для решения разнообразных задач требуется разработка новых, удобных в применении высококачественных строительных материалов [1].

Использование гидроизоляционных смесей является ключевым аспектом при ремонте и возведении новых сооружений. Опыт в области строительства демонстрирует, что для защиты от воды эффективно применять цементные составы, которые при затвердевании увеличиваются в объеме и формируют кристаллы гидросульфоалюмината кальция в форме трехсульфатного гидрата (ТГСАК). Сульфоалюминатные цементы выделяются среди других вяжущих материалов благодаря своим уникальным характеристикам: ранние сроки схватывания, высокая водонепроницаемость и устойчивости к коррозии, а также способности к совместному использованию с другими типами вяжущих, включая ПЦ. Данный вид цемента подходит для использования в условиях низких температур и может быть подвергнут термовлажностной обработке [2-3].

Исследования в области технологии сульфоалюминатного цемента значительно продвинулись благодаря работам российских ученых И.В. Кравченко, Т.В. Кузнецова, Т.А. Атакузиев и др.

Кристаллы гидрата проникают в межпоровое пространство цементного камня, уплотняя и расширяя

его структуру. Именно расширяющиеся и напрягающие вяжущие материалы считаются наиболее подходящими для создания гидроизоляционных сухих строительных смесей по указанным выше причинам. [4].

Эти цементы, хоть и отличаются превосходными физическими и механическими параметрами, тем не менее, показали определённые слабые стороны при длительном использовании в гидроизоляционных материалах.

Тонкий слой гидроизоляционного раствора, наносимый на пористую подложку, может создавать быстрое увеличение количества влаги внутри структуры, впоследствии вызывая на начальном этапе перекристаллизацию этрингита, увеличение пористости и разрушение, что в итоге может приводить к понижению эффективности и повышению проницаемости гидроизоляционного покрытия.

Целью данной работы является изучение влияния сульфоалюминатного клинкера и полимерных добавок на процессы минералообразования и свойства портландцементцемента.

Исходные материалы

Исходя из данных предыдущего исследования, был выбран состав вяжущего материала, в котором 95% составляет портландцемент как основной компонент и 5% — сульфоалюминатный цемент. Использование большего количества сульфоалюминатного цемента не рекомендуется, поскольку это может снизить прочность за счет чрезмерного расширения в процессе затвердевания смеси.

В качестве функциональных добавок выбраны: поликарбоксилат Melflux 2651 F, редуцируемый полимерный порошок, VINNAPAS 5043N, эфир

целлюлозы MECELLOSEPMS 50 US и стеарат кальция (табл. 1).

Гиперпластификатор (ГП) – водоредуцирующая добавка для снижения водопотребности и повышения пластичности растворной смеси, обеспечивает высокую раннюю прочность. Редиспергируемый полимерный порошок (РПП) для повышения адгезии раствора и его эластичности. Эфир целлюлозы (ЭЦ) выполняет роль водоудерживающего компонента. Стеарат кальция универсальный гидрофобизатор с быстрым и длительным эффектом гидрофобизации [5-7].

С помощью матрицы планирования эксперимента были рассчитаны 2 состава смесей с разной концентрацией добавок, не превышающих их максимально допустимых значений (табл. 1).

Таблица 1. Составы смесей с функциональными добавками

Состав	Количество компонентов, %					
	ПЦ	САЦ	ГП	ЭЦ	РПП	Стеарат Са
1	100	0	0	0	0	0
2	95	5	0	0	0	0
3	95	5	0,4	0,15	2	0
4	95	5	0,4	0	2	0,15

Экспериментальная часть

Композиционное вяжущие состава «95% портландцемента + 5% сульфаломинатного цемента», имеет следующие свойства: нормальная густота – 32%; начало схватывания – 107 мин., конец – 141 мин.

Функциональные добавки оказывают заметное влияние на нормальную густоту, начало и конец схватывания, а также на прочностные характеристики. Например, добавка гиперпластификатора (образцы № 3 и 4) понижает водопотребность и сокращает сроки схватывания, а добавка эфира целлюлозы (образцы № 3 и 6), действует противоположным образом, их увеличивают.

Таблица 2. Нормальная густота и сроки схватывания композиционного вяжущего

Состав	1	2	3	4
НГ, %	27	32	23	21,5
Начало схватывания, мин	115	107	96	80
Конец схватывания, мин	187	140	146	141

В ходе исследования гидратационных продуктов композитного связующего материала выявлено, что в начальный период гидратации преобладающими фазами являются (9,78; 5,59; 4,69 Å) и портландит (4,91; 3,10; 2,63 Å). Сравнивая рентгенограммы гидратированных в возрасте 7 суток портландцемента и композиционного вяжущего (рис. 1), следует отметить, что в композиционном вяжущем значительно снизилось количество портландита, так как образующийся при гидратации сульфаломината кальция $Al(OH)_3$ вступает в реакцию с $Ca(OH)_2$ и связывает его в гидроалюминат кальция C_4AH_{13} . Иными словами сульфаломинатный цемент выполняет роль активной минеральной добавки в смеси с портландцементом.

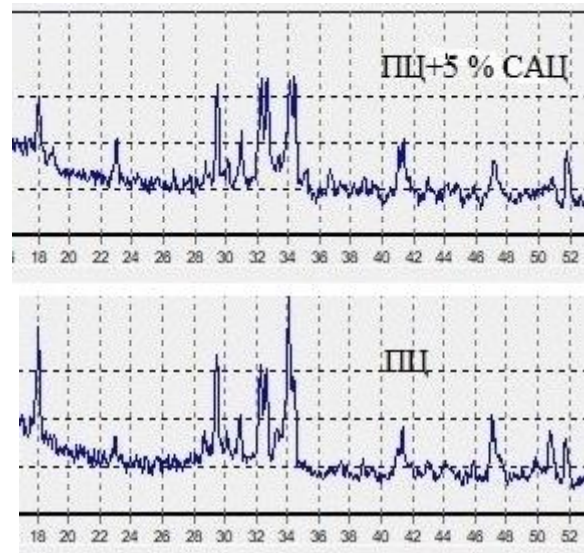


Рис. 1. Рентгенограмма ПЦ и вяжущего состава 95% ПЦ + 5% САЦ в возрасте 7 суток

Образцы во время твердения находились в воздушно-влажных условиях. По мере твердения цементов их прочность к 28 суткам увеличивается примерно на 55 – 60 %. Составы № 1, 2 практически имели близкие прочности в возрасте 7-х и 28-х суток, заметно отличаются показатели прочности у состава со стеаратом кальция. Это обеспечено замедляющим действием добавок РПП и ГП не только на процессы схватывания, но и на ранние сроки твердения. К 28 суткам твердения максимальной прочности достиг состав № 4 с добавками 0,4 % ГП + 2 % РПП и 0,15 % стеарат кальция. В данном случае эффект от действия добавок дополняет друг друга. Гиперпластификатор, благодаря своему свойству уменьшения водопотребности, понижает водоцементное соотношение и делает структуру цементного камня более плотной, в то время как добавка РПП, проходя процесс полимеризации во время затвердевания цементного камня, дополнительно повышает его прочность. (рис. 2).

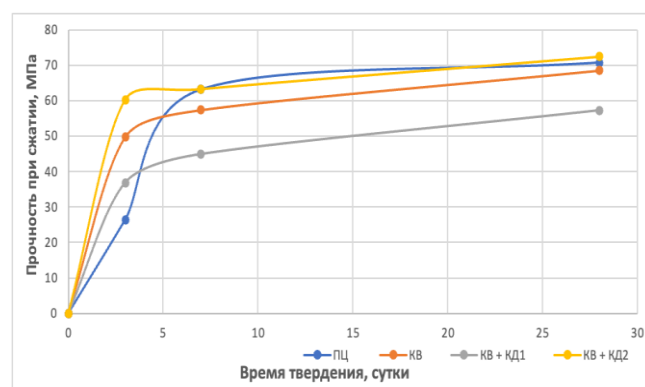


Рис. 2. Влияние добавок на прочность композиционного вяжущего

Образец № 4 продемонстрировал наилучшие результаты по ряду критериев: срокам схватывания, прочности при изгибе и сжатии, водонепроницаемости, в состав которого входят добавки ГП, РПП и стеарат кальция снижающие В/Ц отношение и как следствие, способствующие формированию плотной структуры

цементного камня. При этом повысилась и водонепроницаемость. Помимо этого, присутствие полимерных добавок положительно сказалось на морфологии кристаллов этtringита, обеспечивая формирование более компактных и плотно связанных кристаллических структур.

Образец № 5, в сравнении с образцами № 3 и № 4, продемонстрировал устойчивые показатели прочности при изгибе и сжатии. Он также характеризуется низким уровнем водопоглощения, что является результатом уплотнения структуры благодаря введению добавки ГП. Действие этой добавки компенсирует увеличение потребности в воде, вызванное присутствием добавки ЭЦ, которая задерживает воду и постепенно высвобождает её, способствуя процессу гидратации.

В образце № 4 с комплексной добавкой включающая стеарат кальция наблюдается высокая водонепроницаемость и как следствие низкие показатели прочности и плотности цементного камня. Добавка РПП в отличие от ГП не обладает столь значительным водоредуцирующим эффектом, как ГП.

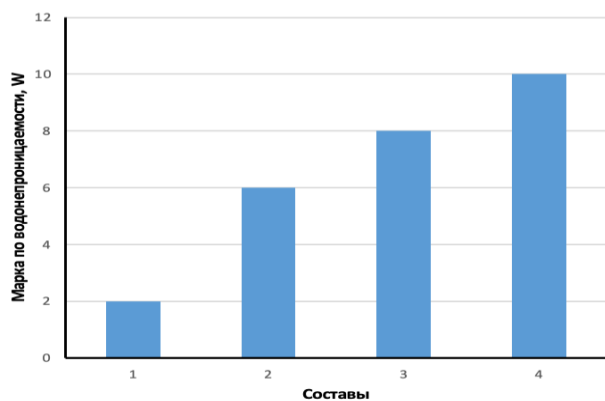
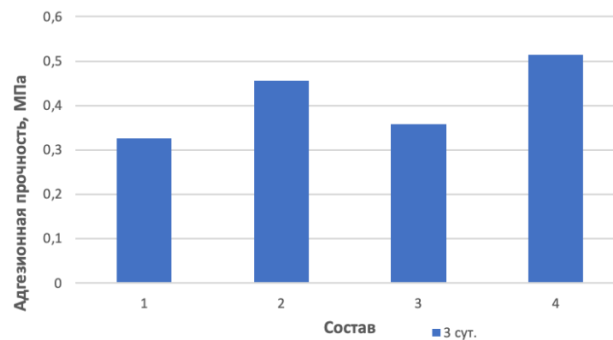


Рис. 3. Водонепроницаемость композиционного вяжущего с функциональными добавками

В возрасте 3-х суток было измерено сцепление со старым бетоном при помощи адгезиметра. Испытание было проведено по ГОСТ 31356, смесь была нанесена слоем 2 мм. У бездобавочного портландцемента и с добавкой сульфоалюмината кальция вышел адгезионный отрыв по границе образец-основание, что свидетельствует о недостаточном сцеплении с бетонной поверхностью, за счет недостаточной эластичности смеси [8]. Образцы с добавкой редиспергируемого полимерного порошка показали когезионный отрыв по телу образца. Так же образец с добавкой в композиции стеарата кальция показал повышенную прочность среди остальных составов, это объясняется сниженным водоцементным отношением, так как структура такого камня получается плотнее. Наилучший результат показал состав №4.

Для дальнейшего повышения эксплуатационных свойств изученных сухих строительных смесей необходима их комбинация с наполнителем и заполнителем. Подходящими материалами для этой цели могут служить каолин, кварцевый песок и микрокремнезем, которые способствуют повышению качества конечного продукта. [9-10].



Заключение

Показано, что добавка сульфоалюминатного цемента способствовала увеличению прочности и уплотнению структуры цементного камня. Подобрана композиция функциональных добавок к вяжущему, которое может найти применение для гидроизоляционных сухих строительных смесей. Ее состав: 0,4% гиперпластификатора, 2% редиспергируемого полимерного порошка, 0,15% стеарата кальция.

Список литературы

1. Анализ рынка цемента России. Февраль 2023 [Электронный ресурс] // Союзцемент, Цементный бюллетень СМ ПРО – 02/2023: сайт. — URL: <https://soyuzcem.ru/analitika#rec96576091> (дата обращения: 21.06.2023 г.)
2. Корчунов И. В. и др. Влияние эффективных водоредуцирующих добавок на свойства цемента // Сухие строительные смеси. – 2017. – №. 2. – С. 31-35.
3. Aranda M. A. G., De la Torre A. G. Eco-efficient concrete: 18. Sulfoaluminate cement. – Elsevier Inc. Chapters, 2013. – 488 с.
4. Урецкая Д.П., Носиков Ю.В. Сухие строительные смеси: материалы и технологии. – Минск, 2001. – 208 с.
5. Новые геополимерные материалы из горных пород, активизированные малыми добавками шлака и щелочей / В.И. Калашников [и др.] // Современное состояние и перспектива развития строительного материаловедения: Восьмые академические чтения РААСН. 2004. С. 205-209.
6. Потапова, Е. Н. Технология сухих строительных смесей: учебное пособие / Е. Н. Потапова. - Москва; Вологда: Инфра-Инженерия, 2023. - 376 с.
7. Мальцева И.В. Сухие гидроизоляционные смеси // ИВД. 2016. №4 (43). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/suhie-gidroizolyatsionnye-smesi> (дата обращения: 28.05.2023).
8. Цюрбригген Р., Дильгер П. Дисперсионные полимерные порошки – особенности поведения в сухих строительных смесях // Строительные материалы, 1999. №3.
9. Дергунов С. А., Орехов С. А. Сухие строительные смеси (состав, технологии, свойства): учебное пособие. Оренбург: Изд-во ОГУ, 2012. 106 с.
10. Калашников В.И., Мороз М.Н. Теоретические основы смачиваемости мозаичных гидрофобно-гидрофильных поверхностей. М.: Строительные материалы, 2008. № 1. С. 47-49.

УДК 666.952

Смольская Е.А., Мамонова А.А., Потапова Е.Н.

Свойства цемента с кальцинированными алюмосиликатами

Смольская Екатерина Алексеевна – аспирантка 3-го года обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, sea.smol@yandex.ru;

Мамонова Анна Александровна – студентка кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

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

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корпус 1, стр. 4

В статье рассмотрено влияние кальцинированных алюмосиликатов на свойства портландцемента. Показано, что данные добавки обладают высокой пуццолановой активностью и могут заменить до 25 % портландцементного клинкера без потерь прочности и качества цемента и снизить выбросы углекислого газа при производстве цемента.

Ключевые слова: кальцинированные алюмосиликаты, пуццолановая активность, портландцемент, низкоуглеродный цемент, прочность.

PROPERTIES OF CEMENT WITH CALCINED ALUMINOSILICATES

Smolskaya E.A., Mamonova A.A., Potapova E.N.

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

The article considers the influence of calcined aluminosilicates on the properties of Portland cement. It has been shown that this additive has high pozzolanic activity and can replace up to 25% of Portland cement clinker without loss of strength and quality of cement and reduce carbon dioxide emissions during cement production.

Key words: calcined aluminosilicates, pozzolan activity, Portland cement, low carbon cement, strength.

Введение

Известно, что портландцемент является одним из самых популярных строительных материалов. Ни одна строительная площадка не обходится без цемента и материалов на его основе. А производство цемента – очень энергоемкий и затратный процесс, в результате которого выделяются вредные для природы вещества, такие как парниковые газы [1]. Основная причина вредных выбросов – процесс карбонизации известняка, который является основным природным материалом, используемым при производстве клинкера [2].

Так, за 2022 г. выделилось 1,6 миллиарда метрических тонн углекислого газа при производстве портландцемента во всем мире [3]. И ежегодно эта цифра увеличивается. Чтобы снизить данный показатель ученые по всему миру разрабатывают новые зеленые технологии, которые позволят снизить клинкер-фактор при производстве цемента до 0,5-0,6 [4]. Это даст возможность существенно уменьшить выбросы углекислого газа в атмосферу.

Чтобы добиться таких показателей, необходимо использовать дополнительные вяжущие материалы, которые смогут компенсировать замену портландцементного клинкера в цементе и при этом улучшить показатели готового материала, такие как прочность и стойкость к воздействию агрессивных сред. К дополнительным вяжущим материалам относят доменные гранулированные шлаки, золы, метакраин и различные кальцинированные алюмосиликаты, такие как отходы сточных вод, глины, рисовая шелуха и т.д. По различным данным, в качестве активной минеральной добавки могут

выступить алюмосиликаты с разным химико-минералогическим составом [5-6], что поможет производителям цемента без труда подобрать альтернативную добавку клинкеру, с учетом той сырьевой базы, которая имеется в регионе производства портландцемента, а значит затраты будут минимальными.

Кальцинированные при определенной температуре алюмосиликаты обладают высокой пуццолановой активностью, сопоставимой с метакраином [1], что позволяет данным добавкам связывать свободный оксид кальция в цементе, образуя дополнительное количество гидросиликатов и гидроалюминатов кальция.

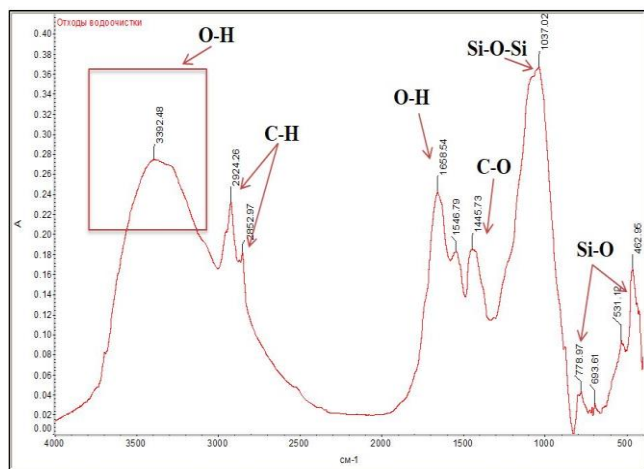
Экспериментальная часть

Для исследования свойств цемента были выбраны кальцинированные глины, рисовая шелуха и отходы водоочистки (осадок сточных вод). Термообработка (т/о) алюмосиликатов проводилась при $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, так как при данной температуре происходит полное удаление воды и переход кристаллической составляющей алюмосиликатов в аморфное состояние. Алюмосиликаты были изучены до и после кальцинирования с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и инфракрасной спектроскопии (ИКС).

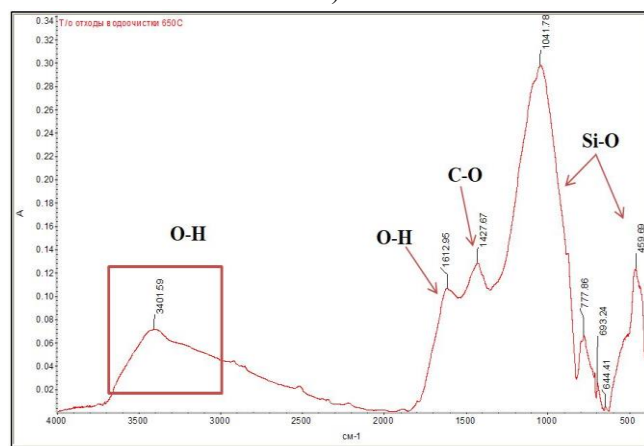
Природная глина (ПГ) включает минералы иллит, калиевый полевоый шпат, кварц и незначительные примеси. Осадок сточных вод (ОСВ) содержит кальцит, мусковит и кварц. Рисовая шелуха (РШ) состоит в основном из кварца, что особенно важно – необходимо тщательно подбирать условия термообработки, так как при $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ может образовываться кристобалит и тридимит, которые являются нереакционноспособными

минералами кремнезема, а значит эффективность применения такой добавки будет минимальной [7].

Рассмотрим инфракрасную спектрограмму для ОСВ (рис. 1). Наличие на спектрах (рис. 1, а) кремнекислородных (1037, 779, 462 см⁻¹) и углеродкислородных колебаний (1445 см⁻¹) позволяет подтвердить, что ОСВ содержит кальцит и мусковит. Кроме того, материал содержит органические примеси, что подтверждается наличием водородно-углеродных связей (2924, 2853 см⁻¹). После термообработки при T = 650 °C в течение 60 мин (рис. 1, б) кислородно-водородные колебания значительно уменьшаются (3401 и 1612 см⁻¹), органических примесей не наблюдается, остаются только связи С-О и Si-O, которые отвечают за карбонатную и кремневую составляющие. Аналогичные результаты получены и для остальных алюмосиликатов.



а)



б)

Рис. 1 Инфракрасная спектрограмма:

а – ОСВ не обработанный; б – ОСВ, кальцинированный при T = 650 °C в течение 60 мин

Для оценки эффективности применения данных добавок было проведено исследование по определению пуццолановой активности (табл. 1). Добавки были изучены с помощью двух методов – классического и ускоренного (согласно ГОСТ Р 56593-2015). В качестве эталонного образца использовался промышленный метакаолин. Его активность составляет 75,0 мг/г – по ускоренному методу и 590 мг/г добавки – по классическому. Ускоренный метод, согласно ГОСТ Р 56593-2015, позволяет определить активность в течение 3 дней, классический – в течение 30 дней. При этом и один, и другой методы одинаково эффективны, поэтому использовать можно любой.

Максимальной активностью по ускоренному методу характеризуется термообработанная глина – 80,3 мг/г добавки. При этом остальные алюмосиликаты отличаются высокой пуццолановой активностью и не уступают метакаолину, а значит, могут быть также использованы в качестве дополнительного вяжущего материала к цементу.

Чтобы подтвердить полученные данные, на следующем этапе были изучены свойства портландцемента (ПЦ) с добавками (табл. 2).

Таблица 1. Пуццолановая активность кальцинированных алюмосиликатов

Кальцинированные при T = 650 °C алюмосиликаты	Пуццолановая активность, мг/г добавки	
	по ГОСТ Р 56593-2015	по классическому методу
Глина	80,3	650
Осадок сточных вод	75,2	630
Рисовая шелуха	71,3	570
Эталон – Метакаолин	75,0	590

Нормальная густота бездобавочного портландцемента составляет 28,0 %, начало схватывания – 85 мин, конец – 120 мин. Термообработанные алюмосиликаты характеризуются высокой удельной поверхностью и поэтому повышают нормальную густоту на 5-6 % и, соответственно, удлиняют сроки схватывания (до 175 мин – для состава с т/о РШ). Все добавки вводили в количестве 25 % от массы цемента.

Таблица 2. Свойства цементного теста с добавками

№	Составы	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин	
			начало	конец
1	ПЦ	28,0	85	120
2	ПЦ + т/о ПГ	33,0	110	150
3	ПЦ + т/о РШ	34,2	120	175
4	ПЦ + т/о ОСВ	33,6	115	160
5	ПЦ + метакаолин	33,5	110	145

Прочностные характеристики цемента с добавками определяли при одинаковом водоцементном отношении (В/Ц), равном 0,55, чтобы оценить эффективность действия пуццолановых добавок (рис. 2, составы согласно табл. 2). Прочность ПЦ на 28 суток твердения составляет 20,3 МПа при изгибе и 45,2 МПа – при сжатии. При добавлении 25 % метакаолина (рис. 2, состав 5) прочность возрастает до 32,2 МПа – при изгибе и 68,2 МПа – при сжатии. Похожие результаты показывают составы с т/о ПГ, ОСВ, РШ. Прочность всех образцов выше, по сравнению с бездобавочным образцом.

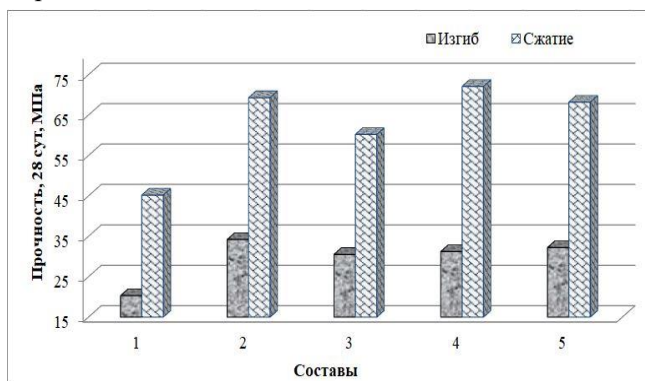


Рис. 2 Прочность цемента с добавками (составы – по таблице 2)

Для подтверждения полученных результатов, структура образцов была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рис. 3. В бездобавочном образце цемента (рис. 3, а)

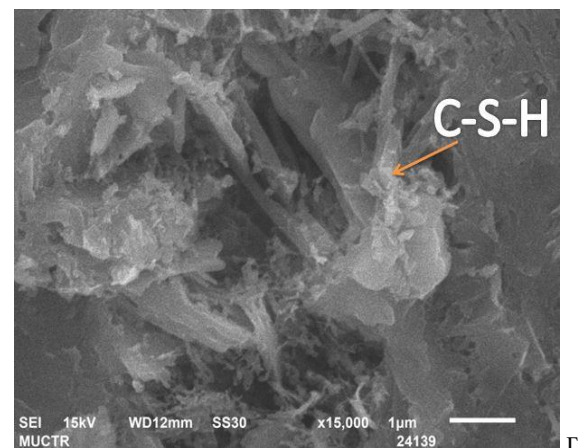
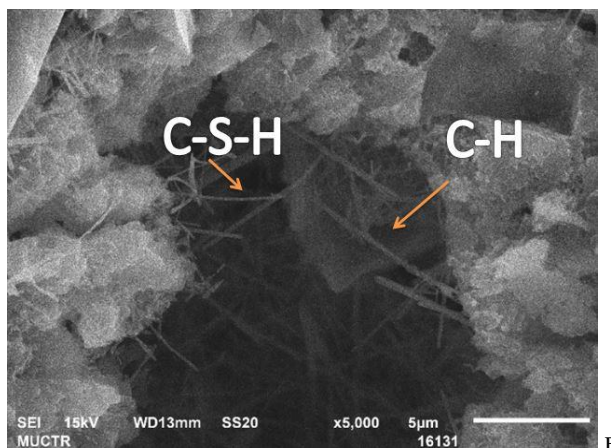
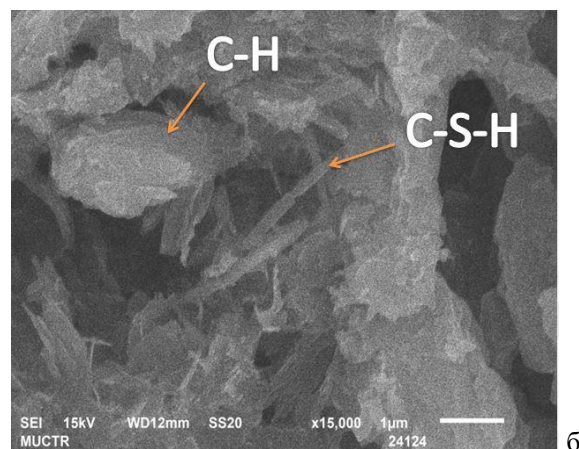
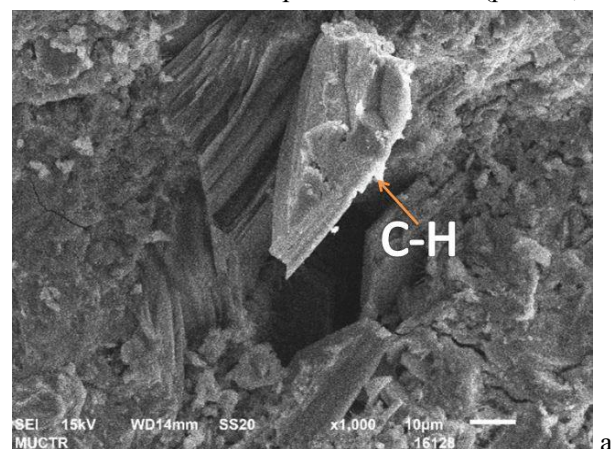


Рис. 3 Микроструктура цемента с добавками: а – ПЦ; б – ПЦ + 25 % т/о ПГ; в – ПЦ + 25 % т/о ОСВ; г – ПЦ + 25 % т/о РШ

обнаружены крупные кристаллы портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (С-Н фаза). Состав с содержанием термообработанной глины (рис. 3, б) в количестве 25 % характеризуется более плотной структурой, кристаллы портландита практически не зафиксированы, при этом обнаружена мелкокристаллическая фаза гидросиликатов кальция (С-С-Н). Образец с т/о ОСВ (рис. 3, в) также содержит большое количество кристаллов гидросиликатов кальция и неявно выраженную фазу портландита, которая обрастает кристаллической фазой С-С-Н. Аналогичные данные получены для добавки РШ (рис. 3, г).

Заключение

Проведенные исследования показали, что термообработанные алюмосиликаты можно отнести к дополнительным вяжущим материалам. Установлено, что нормальная густота цемента с т/о добавками возрастает (с 28,0 % до 33,6 %). В связи с чем, сроки схватывания также удлинняются практически вдвое. Вероятно, следует дополнительно вместе с термообработанными алюмосиликатами для снижения водопотребности цементного теста вводить водоредуцирующую добавку. Несмотря на более высокое содержание воды в системах с термообработанными материалами, это не сказывается отрицательно на прочностных характеристиках цемента. Максимальной прочностью характеризуется состав с 25 %-м содержанием т/о ОСВ (31,2 МПа – при изгибе и 72,1 МПа – при сжатии), что в 1,5 больше, по сравнению с бездобавочным составом.

Повышение прочности объясняется высокой пуццолановой активностью добавок (до 650 мг/г добавки для т/о ПП по классическому методу), которая отвечает за количество активной фазы в добавке (аморфных оксидов кремния и алюминия). Активная фаза добавок способна связывать свободный оксид кальция, не допуская образование портландита, который разрушает структуру цемента на поздних сроках твердения, что было доказано с помощью СЭМ. Микроструктура цемента с термообработанными добавками более плотная, практически не содержит кристаллы портландита, что также подтверждает эффективность применения кальцинированных алюмосиликатов.

Выражаем благодарность коллективу Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева, которые проводили исследования образцов с помощью инфракрасной спектроскопии, а также микроструктуры затвердевшего цемента с добавками методом сканирующей электронной микроскопии.

Список литературы

1. Korchunov I.V., Dmitrieva E.A., Potapova E.N. Structural features of a cement matrix modified with additives of sedimentary origin // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Krakow, 2021. № 1083.
2. Потапова Е.Н., Волосатова М.А. Производство цемента. Энциклопедия технологий 2,0: Производство неметаллов / Потапова Е.Н., Волосатова М.А. Реноме Москва, Санкт-Петербург, 2022. 112 с. ISBN: 978-5-00125-607-6.
3. Ian Tiseo. Global CO₂ emissions from cement manufacturing 1960-2022 [Электронный ресурс] // Energy & Environment: Emissions. Сайт – URL: <https://www.statista.com/statistics/1299532/carbon-dioxide-emissions-worldwide-cement-manufacturing/> (Дата обращения: 20.05.2024 г.)
4. Korchunov I.V., Dmitrieva E.A., Potapova E.N., Sivkov S.P., Morozov A.N. Resistance of the Hardened Cement with Calcined Clays // Iranian Journal of Materials Science and Engineering, 2022. V. 19, № 4. Pp. 1-9.
5. Martínez-Ramírez et al. Pozzolanic Reaction of a Biomass Wastes Mineral Addition to Cement Based Materials: Studies by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) // International Journal of Concrete Structures and Materials, 2019. № 31.
6. Yan-Shuai Wang, Yazan Alrefaei and Jian-Guo Dai. Silico-Aluminophosphate and Alkali-Aluminosilicate Geopolymers: A Comparative Review // Frontiers in Materials, 2019. V. 6. № 106.
7. Ganta Mounika, Ramesh Baskar, Jyosyula Sri Kalyana Rama. Rice husk ash as a potential supplementary cementitious material in concrete solution towards sustainable construction // Innovative Infrastructure Solutions, 2022, 7(1). P. 14.

УДК 666.952

Смольская Е.А., Слугина В.А., Потапова Е.Н.

Влияние режимов термообработки глин на их активность

Смольская Екатерина Алексеевна – аспирантка 3-го года обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, sea.smol@yandex.ru;

Слугина Валерия Алексеевна – студентка кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

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

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корпус 1, стр. 4

Рассмотрено влияние режимов термообработки на пуццолановую активность глин. Установлено, что термоактивированные в присутствии сульфата алюминия глины способны повысить прочность цемента в 1,5 раза. Введение 15-20 % термоактивированных глин в портландцемент позволит снизить выбросы углекислого газа на 15-20 %.

Ключевые слова: портландцемент, алюмосиликатные добавки, активация глин, пуццоланическая активность, прочность.

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT MODES OF CLAYS ON THEIR ACTIVITIES

Smolskaya E.A., Slugina V.A., Potapova E.N.

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

The influence of heat treatment modes on the pozzolan activity of clays is considered. It was found that clays thermally activated in the presence of aluminum sulfate can increase the strength of cement by 1.5 times. The introduction of 15-20% thermally activated clays into Portland cement will reduce carbon dioxide emissions by 15-20%.

Key words: Portland cement, aluminosilicate additives, clay activation, pozzolanic activity, strength.

Введение

Глобальное изменение климата – насущная проблема всего мира. По оценкам экспертов [1] к концу XXI века среднемировая температура поднимется на 0,3 °С при самом оптимистичном сценарии и на 4,8 °С – при пессимистичном. Территория России теплеет почти вдвое быстрее, чем суша во всем мире: температура повышается на 0,51 °С за десятилетие, причем каждое десятилетие с 1981-1990 гг. теплее предыдущего, а из 10 самых теплых лет 9 наблюдались в XXI веке [2]. Потепление напрямую связано с выбросами в атмосферу парниковых газов. На цементную промышленность приходится около 8 % мировых выбросов CO₂ [3]. Согласно указу Президента Российской Федерации от 04.11.2020 г. № 666 "О сокращении выбросов парниковых газов" разработана стратегия социально-экономического развития страны с низких уровнем выбросов парниковых газов до 2050 года [4]. Так, на Сахалине установлены впервые в России квоты на парниковые выбросы. Утверждены 35 компаний, которые по итогам первой верификации предоставили отчетность за 2022 год с превышением порога в 20 тысяч тонн CO₂. По итогам 2025 года компаниям предстоит сократить порядка 160 тысяч тонн CO₂-эквивалента, что составляет менее 2 % от уровня выбросов 2022 года с учетом планов по росту производства [5]. В связи с этим необходимо разрабатывать способы снижения выбросов в производстве портландцемента, среди которых можно отметить следующие:

- использование альтернативных видов топлива при производстве клинкера;
- частичная замена клинкера минеральными добавками;
- вторичная переработка изделий из бетона;
- поглощение углекислого газа, путем введения непосредственно в бетонные смеси.

Одно из перспективных и актуальных направлений – частичная замена клинкера различными минеральными добавками, которые позволят снизить клинкер-фактор, а значит существенно понизить выбросы парниковых газов в атмосферу. Самые доступные добавки на сегодняшний день – глины. По оценкам экспертов [6] запасы глины в России составляют около 643,7 млн. т, основным регионом по добыче глины является Уральский федеральный округ, на долю которого приходится около 48,4 % российских запасов, в то время как на Центральный федеральный округ около 17,7 %. Не только доступность материалов является преимуществом, но и способность алюмосиликатов при термообработке образовывать активные (аморфные) фазы. Показано [7-8], что после высокотемпературного обжига компоненты, содержащие Si или Al на поверхности структуры и в структуре, активировались, а, значит, способны вступать в пуццолановую реакцию. Пуццолановая реакция представляет собой простую кислотную реакцию между гидроксидом кальция Ca(OH)₂ (портландитом) с аморфными оксидами SiO₂ и/или Al₂O₃. В результате их взаимодействия образуются

гидросиликаты или гидроалюминаты кальция, которые заполняет поры и укрепляет цементную матрицу.

Процесс термообработки можно контролировать, вводя различные активаторы обработки. Так, растворы щелочей и различных солей в составе глины приводят к образованию в межслоевом пространстве алюмосиликата нанокластеров. Эти кластеры (пиллары) препятствуют сближению слоев, образуя двухмерную пористую структуру, в которой межслоевое пространство увеличено по сравнению с исходным материалом. Алюмосиликаты,

подвергнутые модифицированию этим методом, называют столбчатыми или пилларированными [9].

Поэтому целью данной работы является исследование влияния параметров температурной обработки на структуру и свойства термоактивированных (т/а) глин и разработка составов цемента с термоактивированными глинами.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала была использована глина с химическим составом, представленным в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав глины

Наименование оксидов	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
Содержание, %	53,28	19,45	7,40	12,72	3,22	1,00	2,27	-	0,66

Предварительно глину (далее, Гл), высушивали при T = 100 °C в течение 1 ч. После чего алюмосиликат измельчали до прохождения через сито с размером ячеек 63 мкм. Последующая термообработка Гл проводилась при температурах 600 °C и 650 °C (с выдержкой – 1 ч). Охлаждение после термообработки было медленное (М) – в течение 12 ч и быстрое (Б) – в течение 30 мин. Параллельно, глину подвергали активации растворами NaOH (далее – Щ) и Al₂(SO₄)₃ (далее – С) и обжигали при тех же температурах, что и без активаторов – 600 и 650 °C.

Степень пуццолоановой активности определяли по ГОСТ Р 56593-2015 [10]. Согласно табл. 2 максимальную активность имеет глина, т/а в присутствии сульфата алюминия (T = 650 °C, время обработки – 1 ч, охлаждение – быстрое) – 75,6 мг/г добавки. Похожие результаты показали составы, т/а щелочью. Оптимальная температура обжига составляет 650 °C.

Таблица 2. Пуццолоановая активность термообработанных глин

№	Составы	Пуццолоановая активность, мг/г добавки
	Полное наименование	
1	Термообработанная при 600 °C глина (охлаждение – М)	35,2
2	Термообработанная при 600 °C глина (охлаждение – Б)	46,3
3	Термообработанная при 650 °C глина (охлаждение – М)	55,3
4	Термообработанная при 650 °C глина (охлаждение – Б)	68,1
5	Термоактивированная при 600 °C глина в присутствии Щ (охлаждение – Б)	69,6
6	Термоактивированная при 650 °C глина в присутствии Щ (охлаждение – Б)	71,5
7	Термоактивированная при 600 °C глина в присутствии С (охлаждение – Б)	69,2
8	Термоактивированная при 650 °C глина в присутствии С (охлаждение – Б)	75,6

Чтобы подтвердить полученные результаты по активности, природная глина была изучена с помощью дифференциально-термического анализа (ДТА), рентгенофазового анализа (РФА) и инфракрасной спектроскопии (ИКС).

С помощью ДТА установлено (рис. 1), что при температуре 130-250 °C происходит удаление адсорбционной воды. При 250-300 °C идет удаление межпакетной воды, она выделяется без нарушения кристаллической решетки. При температуре 500-690 °C происходит удаление конституционной воды, которая прочно входит в состав кристаллической решетки и выделяется лишь при полном ее разрушении. Поэтому при выборе температуры обработки, были выбраны T = 600 °C и 650 °C.

Для определения фазового состава природной глины был проведен РФА анализ, который показал, что природная глина содержит калиевый полевой шпат, кварц, мусковит. В подтверждение результатов РФА проводился анализ ИКС (рис. 2). Обнаружены широкие полосы в области 3697, 3620, 3427 см⁻¹, свидетельствующие о валентных колебаниях О-Н-групп вблизи этих спектров в составе адсорбированной и капиллярной воды. «Внутренние группы» О-Н, то есть полностью окруженные атомами алюминия и кислорода внутри гиббситового слоя, появляются при частоте 3619 см⁻¹. Вблизи спектра 1636 см⁻¹ происходит деформационное колебание Н-О-Н. Полоса 1032 см⁻¹ приписывается валентным колебаниям мостиковых связей в кристаллической решетке минералов калиевого полевого шпата. Это согласуется со слоистой структурой. Полосы в области от 420 до 800 см⁻¹ (470, 694, 778, 797 см⁻¹) в пробах обоих типов можно интерпретировать связями Si–O–Si (Al). Полосу при 797 см⁻¹ можно отнести к различным колебаниям Si–O и Al–O в подобных системах слоистых алюмосиликатов и охарактеризовать, как искажение тетраэдрических и октаэдрических слоев. В частности, полосы в области 476 и 693 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям угла Si–O–Si, включающие мостиковый кислород, а 778 см⁻¹ к валентным симметричным колебаниям Si–O–Si, характерным для кремния в тетраэдре SiO₄⁴⁻.

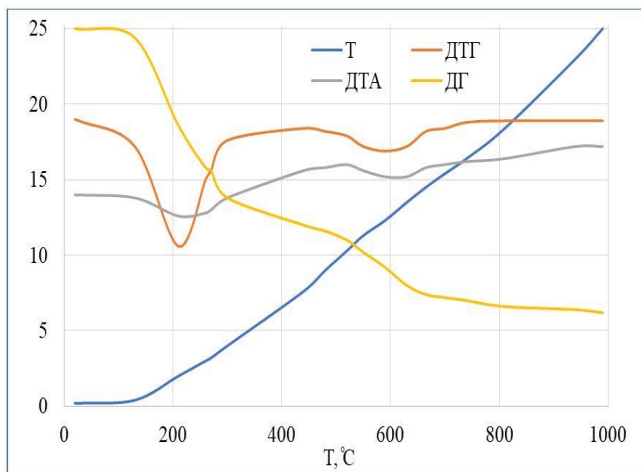


Рис. 1. Дериватограмма природной глины

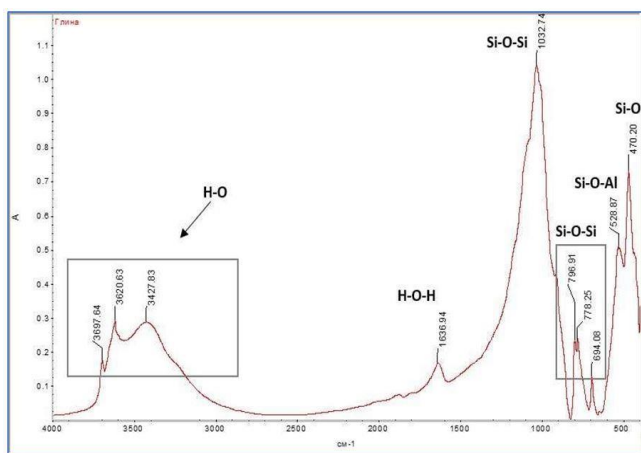


Рис. 2. Инфракрасная спектрограмма природной глины

Минералогический состав глины, термоактивированной при температуре 650 °С (М) в присутствии раствора щелочи NaOH или соли $Al_2(SO_4)_3$, не изменился. При термообработке глины происходит разрушение кристаллической решетки и образование аморфных оксидов алюминия и кремния, которые в дальнейшем будут реагировать со свободным оксидом кальция.

Отличная картина наблюдается у спектрограмм, полученных после т/а глины различными растворами. При $T = 650\text{ °С}$ также протекает полное разложение кристаллических фаз с образованием аморфной части (рис. 3). Колебания группы О-Н практически отсутствуют, спектры кремнекислородных колебаний становятся шире. Аналогичные данные получены для остальных составов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при термоактивации глин в присутствии растворов щелочи или сульфата алюминия, образуются аморфные фазы, что приводит к повышению пуццолановой активности материала.

Для подтверждения полученных данных термообработанные алюмосиликаты вводили в портландцемент в количестве 20 % от массы цемента с водоцементным отношением 0,5 (составы согласно табл. 2). Бездобавочный портландцемент (БД) за 28 сут твердения набирает прочность 20,3 МПа – при

изгибе и 45,2 МПа – при сжатии (рис. 4). Максимальной прочностью характеризуется состав № 8 – с термоактивированной при $T = 650\text{ °С}$ в присутствии сульфата алюминия глиной: при сжатии – 76,4 МПа, при изгибе – 35,5 МПа, что также подтверждает данные, полученные по активности. При этом следует отметить, что все образцы характеризуются более высокой прочностью по сравнению с бездобавочным составом.

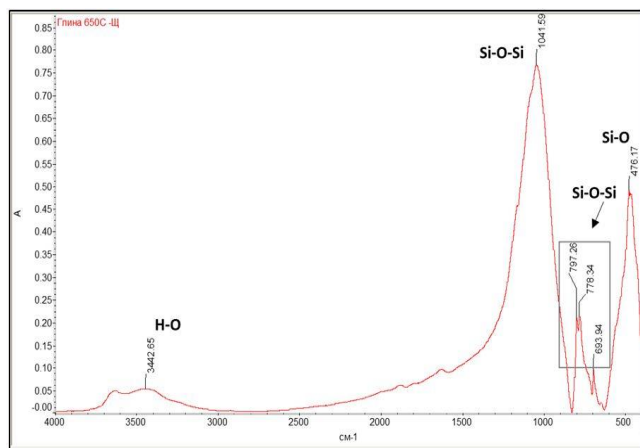


Рис. 3. Инфракрасная спектрограмма т/а Глины при 650 °С в присутствии NaOH

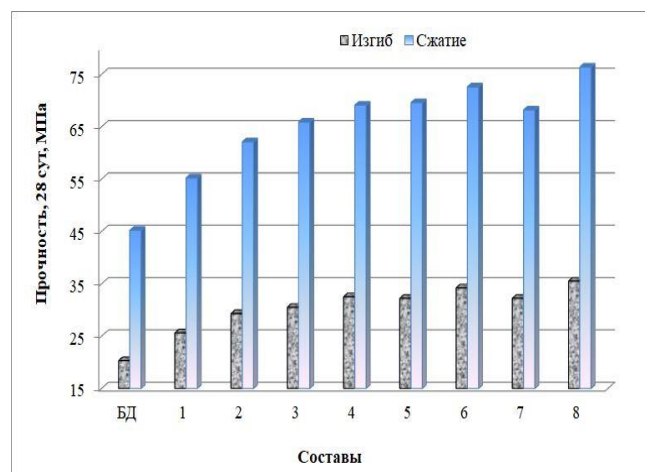


Рис. 4. Прочность цемента с термообработанными глинами на 28 сут твердения (составы согласно табл. 1)

Чтобы подтвердить полученные данные была изучена микроструктура цементного камня, твердевшего 28 сут. В образце цементного камня (ПЦ + 20 % термоактивированной при 650 °С глины) (рис. 5) присутствуют частично разрушенные кристаллы портландита (рис. 5, а) и кристаллизующиеся гидросиликаты кальция (рис. 5, б). Образование гофрированных сростков гидросиликатов кальция (рис. 5, б) подтверждает взаимодействие аморфных оксидов кремния и алюминия из т/а глины с $Ca(OH)_2$ с образованием дополнительного количества гидросиликатов кальция в системе, что приводит к уплотнению структуры и повышению прочностных характеристик.

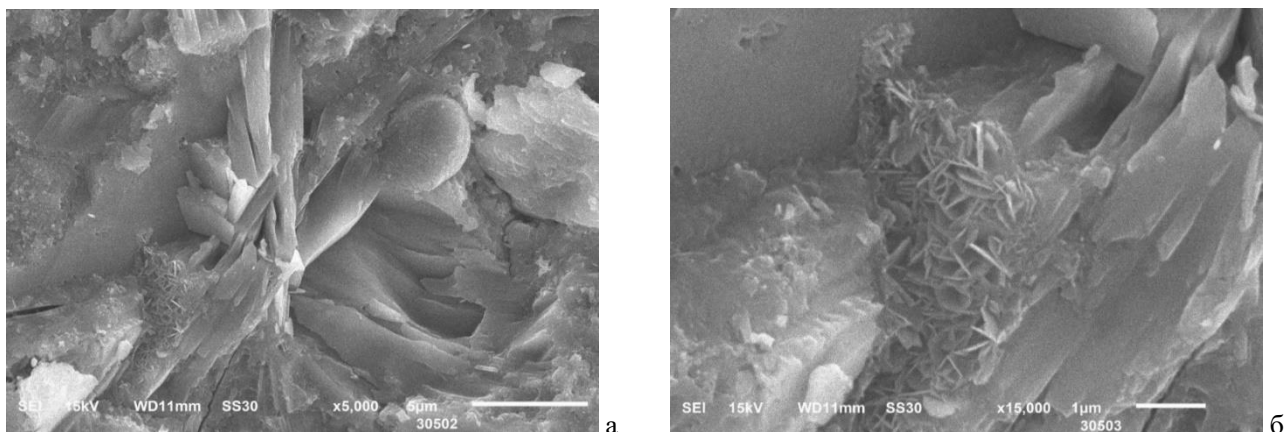


Рис. 5. Микрофотография цемента с т/а глиной 650С: увеличение: а – $\times 5\,000$; б – $\times 15\,000$.

Заключение

Изучение структуры и активности термообработанных глин показало, что раствор сульфата алюминия способен повысить пуццолановую активность глин за счет увеличения межслоевого пространства алюмосиликата при обжиге. Образующиеся пиллары при $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ повышают активность глины до 75,6 мг/г добавки. При этом термообработанные глины без активаторов также характеризуются высокой активностью (до 68,1 мг/г). Установлено, что время охлаждения также оказывает существенное влияние на активность. Быстрое охлаждение т/а глин в течение 30 мин исключает возможные фазовые переходы, за счет чего структура более стабильная и активная.

При этом термоактивированные глины повышают прочность цемента с 45,2 МПа до 76,4 МПа (при сжатии). Резкий рост прочности связан со структурой затвердевшего камня – свободный оксид кальция связывается с аморфными оксидами кремния, образуя гидросиликаты кальция, что подтверждено с помощью СЭМ.

Выражаем благодарность коллективу Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева, которые проводили исследования образцов с помощью инфракрасной спектроскопии, а также микроструктуры затвердевшего цемента с добавками методом сканирующей электронной микроскопии.

Список литературы

1. Изменение климата, 2013 г. Физическая научная основа. Резюме для политиков, техническое резюме и часто задаваемые вопросы. [Электронный ресурс]. Сайт – URL: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/WG1A_R5_SummaryVolume_FINAL_RUSSIAN.pdf (Дата обращения: 19.05.2024 г.)
2. Третий оценочный доклад об изменениях климата и их последствиях на территории Российской

Федерации. Общее резюме / Росгидромет. Санкт-Петербург: Научно-технические технологии, 2022. 124 с.

3. Производители цемента сокращают выбросы CO_2 и «озеленяют» бетон // Платформа. Устойчивое развитие, 2020. [Электронный ресурс]. Сайт – URL: <https://sdpl.ru/1051-proizvoditeli-cementa-sokraschayut-vybrosy-so2-i-ozelenyayut-beton.html/> (дата обращения: 22.05.2024).

4. Об ограничении выбросов парниковых газов. Федеральный закон от 02.07.2021 № 296-ФЗ [Электронный ресурс] URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_388992/ (дата обращения 22.05.2024).

5. На Сахалине установили первые в России квоты на парниковые выбросы // Цемент и его применение, 2023 [Электронный ресурс]. Сайт – URL: <https://jcement.ru/content/news/na-saxhaline-ustanovili-pervye-v-rossii-kvoty-na-parnikovye-vybrosy/> (дата обращения: 15.05.2024).

6. Колина Е.В. Российский и мировой рынок глины и каолина, сырьевая база в 2018 году // IndexBox Russia, 2018. 20 с.

7. Deming Xiong., Chaoqiang Wang. The pozzolanic activity of calcined oil-based drilling cuttings-aluminosilicate composites // Environ Sci Pollut Res Int, 2022. № 29 (53). doi: 10.1007/s11356-022-23389-8

8. Korchunov I.V., Dmitrieva E.A., Potapova E.N., Sivkov S.P., Morozov A.N. Resistance of the Hardened Cement with Calcined Clays // Iranian Journal of Materials Science and Engineering, 2022. V. 19, № 4. Pp. 1-9.

9. Конькова Т. В. Получение и модифицирование пористых наноструктурированных материалов на основе оксидов алюминия и кремния с функциональными свойствами сорбентов и катализаторов: автореф. док. тех. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. 34 с.

10. ГОСТ 56593-2015. Добавки минеральные для бетонов и строительных растворов. М.: Стандартинформ, 2016. 11 с.

УДК 666.94.052.6

Урбанов А.В., Потапова Е.Н.

Применение метода тагучи при исследовании модификаторов свойств цемента

Урбанов Андрей Витальевич - аспирант 2 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, andreiusurb@gmail.com;

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

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

В работе изучено влияние шести различных химических соединений на свойства цемента с помощью метода Тагучи. В результате выполненных исследований установлено, что в зависимости от дозировки и типа исследуемого вещества, наблюдаются различные отклики на свойства цемента и процессы его гидратации. Применение метода Тагучи позволяет оценить влияние исследуемых факторов в зависимости от их содержания, на отклики системы, в виде тех или иных свойств цемента. Благодаря данному методу можно подбирать оптимальный состав добавки с заданными характеристиками.

Ключевые слова: метод Тагучи, отклик, модификаторы свойств цемента, прочностные характеристики, температура гидратации, гелевая пористость.

APPLICATION OF THE TAGUCHI METHOD IN THE STUDY OF THE EFFECT OF CEMENT QUALITY IMPROVERS

Urbanov A.V.¹, Potapova E.N.¹

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

The effect of six different chemical compounds on the properties of cement using the Taguchi method is studied in the work. As a result of the performed studies, it was found that, depending on the dosage and type of the substance under study, various responses to the properties of cement and its hydration processes are observed. The application of the Taguchi method allows us to assess the influence of the studied factors, depending on their content, on the responses of the system, in the form of certain properties of cement. Thanks to this method, it is possible to select the optimal composition of the additive with the specified characteristics.

Keywords: Taguchi method, response, cement properties modifiers, strength characteristics, hydration temperature, gel porosity.

Введение

На сегодняшний день одной из основных глобальных проблем является ежегодное увеличение средних температурных значений окружающей среды. Данный феномен носит название «глобальное потепление». Увеличение температуры происходит за счет уменьшения озонового слоя в верхних слоях атмосферы, который выступает барьером для вредного ультрафиолетового излучения, поступающего из вне нашей планеты [1, 2]. Помимо этого, углекислый газ, который повсеместно выделяется при различных производствах, накапливается в атмосфере, создавая парниковый эффект, что также способствует разогреву нижних слоев атмосферы и как следствие – увеличение температуры.

Курс на снижение выбросов углекислого газа является общемировой тенденцией. Многие государства отказываются от ископаемых источников энергии (уголь, газ) в пользу экологически чистых, таких как ветреные электростанции, солнечные электростанции, гидроэлектростанции [3].

Помимо этого, внедряются современные и более жесткие способы контроля и мониторинга за вредными выбросами. Производство цемента занимает одно из лидирующих позиций по выбросам парникового газа. Так, за 2023 г было выброшено в атмосферу порядка 40,9 гигатонн углекислого газа [4].

Однако, цементная промышленность не стоит на месте: появляются новые типы вяжущих материалов, новые типы цементов, в которых часть клинкера замещается различными минеральными добавками (МД). Классическими представителями таких добавок являются: металлургические шлаки, золы уноса, известняки и/или их комбинации [5, 6]. Применение МД позволяет не только снизить количество выделяемого CO₂ за счет замещения ими части клинкера, но и снизить себестоимость такого материала.

Стоит отметить, что применение МД требует увеличение активности клинкерной части. Этого можно достичь путем увеличения удельной поверхности клинкера, но в таком случае требуется применение высокоэффективных интенсификаторов помола (ИП) или увеличения затрат на электроэнергию, либо путем применения специальных химических добавок, так называемых упрочнителей, которые влияют на процессы гидратации цементного камня, увеличивая тем самым активность цемента [7].

В зависимости от минералогического состава цемента и особенностей применяемого сырья, для увеличения активности цемента можно использовать различные химические соединения.

Целью данной работы является изучение влияния различных химических соединений на свойства цемента с помощью метода Тагучи, а также разработка алгоритма подбора комплексной добавки в зависимости

от предъявляемых требований к характеристикам готового изделия.

Экспериментальная часть

В рамках данной статьи представлена лишь часть полученных данных на основании изучения одного конкретного цемента (Таблица 1). В качестве изученных химических соединений использовались: триэтаноламин технический 85% (ТЕА), диэтаноламинопропаноламин 85% (ДЭИПА), триизопропаноламин (ТИПА), тиоционат натрия

(NaSCN), глицерин технический 75% (Глиц.), меласса (Мелл.).

На первом этапе работы была составлена матрица планирования эксперимента с помощью метода Тагучи (Таблица 2). Все вычисления проводились с помощью ПО Minitab 22. В качестве исследуемых факторов выступали описанные выше химические соединений. Дозировки варьировались от 0 до 0,08 % от массы цемента.

Таблица 1. Минералогический состав цемента

Вид цемента	Содержание минералов в клинкере, %				Вид и содержание добавок в цементе, %
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
ЦЕМ 0 42,5 Н	63,5	11,8	7,0	14,1	Гипс – 2,5

Таблица 2. Матрица планирования эксперимента по методу Тагучи

№	ТЕА	ДЭИПА	ТИПА	NaSCN	Глиц	Мелл	ТЕА	ДЭИПА	ТИПА	NaSCN	Глиц	Мелл
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0,5	0,5	1	1	0	0	0,04	0,04	0,08	0,08
3	0	0,5	0	1	1	0,5	0	0,04	0	0,08	0,08	0,04
4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
5	0,5	0,5	1	1	0	0	0,04	0,04	0,08	0,08	0	0
6	0,5	1	0,5	0	0	1	0,04	0,08	0,04	0	0	0,08
7	1	0	1	0,5	0,5	0	0,08	0	0,08	0,04	0,04	0
8	1	1	0	0	0,5	0,5	0,08	0,08	0	0	0,04	0,04
9	1	1	1	1	1	1	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
10	0	0,5	1	0	0,5	1	0	0,04	0,08	0	0,04	0,08
11	0	1	0,5	1	0,5	0	0	0,08	0,04	0,08	0,04	0
12	0	1	1	0,5	0	0,5	0	0,08	0,08	0,04	0	0,04
13	0,5	0	0	1	0,5	1	0,04	0	0	0,08	0,04	0,08
14	0,5	0	1	0	1	0,5	0,04	0	0,08	0	0,08	0,04
15	0,5	1	0	0,5	1	0	0,04	0,08	0	0,04	0,08	0
16	1	0	0,5	1	0	0,5	0,08	0	0,04	0,08	0	0,04
17	1	0,5	0	0,5	0	1	0,08	0,04	0	0,04	0	0,08
18	1	0,5	0,5	0	1	0	0,08	0,04	0,04	0	0,08	0

На основании составленной таблицы для облегчения дозирования приготавливались растворы, которыми впоследствии затворяли цемент. Стоит отметить, что в каждый состав также вводили 0,3 г пеногасителя - триизобутилфосфат (ТiBP). Это процедура была сделана в связи с тем, что исследуемые соединения, за счет своего структурного строения, способны вовлекать дополнительный воздух, который будет искажать показатели свойств затвердевшего цемента. Цемент проверяли на активность в возрасте 2, 7 и 28 сут. (Рисунок 1).

различных химических соединений (составы по таблице 2). Метод Тагучи

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что в зависимости от содержания тех или иных химических соединений, свойства изученного цемента, в данном случае прочность, меняется по-разному. Стоит отметить, что в методе Тагучи существует несколько формул для расчета взаимодействия: «чем меньше, тем лучше», «номинальный – лучший» и «чем больше, тем лучше». Так как нас интересовали максимальные значения, которые можно получить в ходе эксперимента, то была выбрана модель «чем больше, тем лучше» (1).

$$S/N = -10 \log \left[\sum_{i=1}^n \frac{n}{y_i^2} \right], (1)$$

где n – номер эксперимента, а y_i – измеренное значение.

С помощью ПО Mtlab полученные результаты можно интерпретировать в графическом виде (Рисунки 2-4). На изображенных зависимостях показано, какое химическое соединение (и в какой дозировке) вносит больший вклад в увеличение прочности исследуемого цемента.

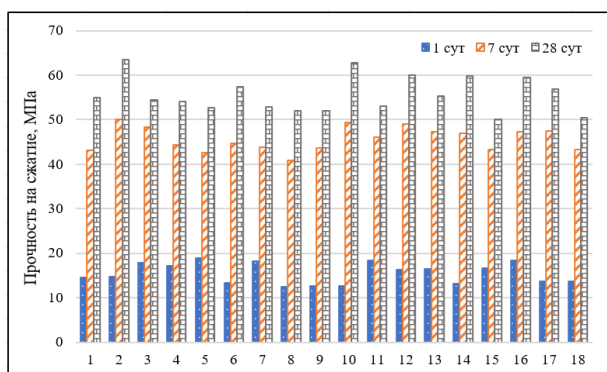


Рис.1 Изменение прочности цемента ЦЕМ 0 42,5 Н в присутствии

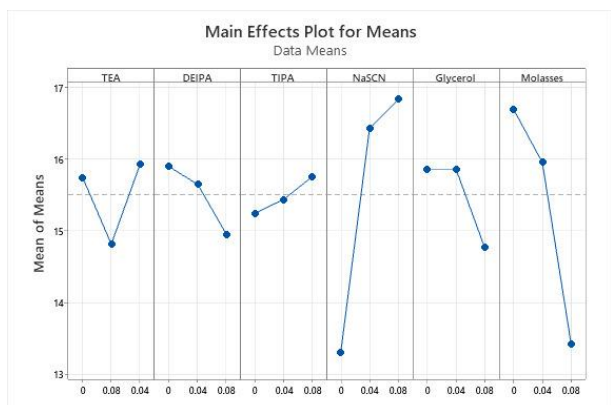


Рис.2 Влияние дозировки химических соединений на прочность цемента в возрасте 1 сут.

В возрасте 1 сут твердения самый весомый вклад в формирование ранней прочности вносит введение тиоцианата натрия (NaSCN), причем прочность возрастает с увеличением дозировки добавки (Рисунок 2). Тиоцианат натрия влияет на ускорение (интенсификацию) процессов гидратации клинкерных минералов. Основной механизм направлен на повышение растворимости минералов (повышается содержание ионов кальция Ca^{2+} в суспензии). В связи с этим заметно сокращаются время набора прочности, снижается гелевая и капиллярная пористость цементного камня. Также введение в состав ТЕА (до 0,04 %) и ТИПА (с увеличением дозировки) приводит к увеличению отклика системы в виде возрастания прочности. Эффект повышения прочности при введении ТЕА связан с тем, что триэтаноламин ускоряет превращение C_3A в гексагональные $\text{C}-\text{A}-\text{H}$, а последние в кубический гексагидрат. Ускоряется также образование этрингита. В возрасте 1 сут начинает проявляться ускоряющий эффект ТЭА в отношении C_3S и $\beta\text{-C}_2\text{S}$. В начале гидратации ТИПА может ускорить растворение и гидратацию C_4AF путем образования комплекса Fe^{3+} в гидратационной суспензии с высоким значением рН для получения большего количества продуктов гидратации [8]. Стоит также отметить, что введение остальных химических веществ практически не приводит к изменению процессов гидратации, за влияния мелассы в больших дозировках. Замедление гидратации в данном случае связано с тем, что на начальных этапах твердения за счет наличия у мелассы гидроксильных групп, вокруг частиц цемента образуются гидратные оболочки, который замедляют набор прочности материала.

В возрасте 7 сут наибольший вклад в прочность цемента вносит присутствие мелассы (Рисунок 3). Повышение прочностных характеристик цемента в присутствии мелассы можно объяснить тем, что за счет образования гидратной пленки вокруг зерен цемента (водоудерживающая способность) удается сохранить большее количество воды, которая необходима для протекания более полной гидратации. Начиная с 3 сут твердения ТИПА начинает влиять на степень гидратации C_3A . Присутствие метильных групп создает

пространственные препятствия, препятствующие абсорбции продуктов гидратации (таких как $\text{Ca}(\text{OH})_2$) на ТИПА, тем самым способствуя увеличению прочности цементной пасты на средней и поздней стадиях [9]. Влияние тиоцианата натрия заметно слабее, чем на ранних этапах твердения.

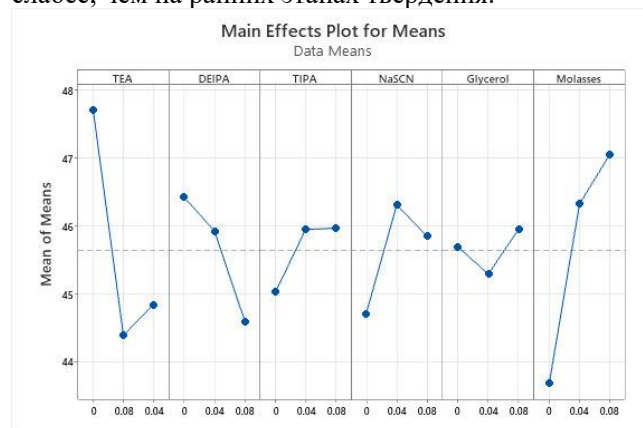


Рис.3 Влияние дозировки химических соединений на прочность цемента в возрасте 7 сут.

В возрасте 28 сут твердения только присутствие мелассы и ТИПА влияет на повышение прочностных показателей цемента (Рисунок 4).

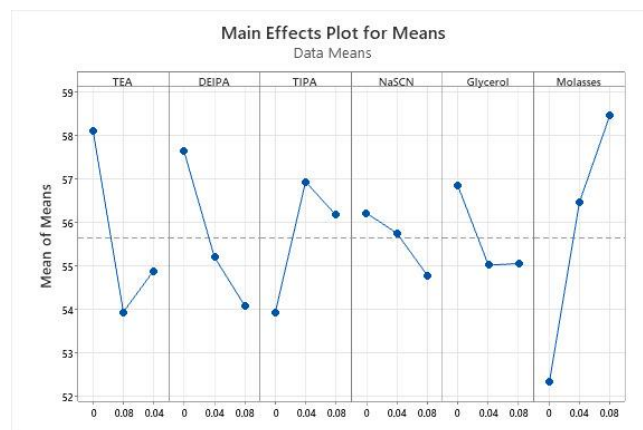


Рис.4 Влияние дозировки химических соединений на прочность цемента в возрасте 28 сут.

Стоит отметить, что с повышением дозировки мелассы наблюдается прирост по прочности, следовательно, необходимо изучить влияние компонента в увеличенных концентрациях. Пиковые значения применения ТИПА оцениваются в 0,04 % от массы цемента, дальнейшее увеличение приводит к снижению показателей. Повышенная прочность в возрасте 28 сут может быть связана с тем, что карбогидраты усиливают эффект от применения ТИПА, за счет чего наблюдается лучшее растворение алюмоферритной фазы.

Заключение

Таким образом, применение метода Тагути целесообразно при исследовании вяжущих материалов, так как удается охватить большой объем изучаемых факторов (в данной работе 6 факторов), при этом удается достичь низких отклонений между точками эксперимента. Установлено, какие

компоненты и в каком количестве лучше всего подходят для увеличения прочности изученного цемента на разных сроках гидратации. Применение метода Тагучи позволило увеличить не только активность в ранние сроки твердения (с 14 до 19 МПа), но и повысить активность в возрасте 28 сут (+15 %), что делает возможным добавление в состав цемента различных минеральных добавок, снижая количество выбрасываемого количества углекислого газа при производстве 1 т продукции. Все полученные результаты справедливы для изученного цемента, для установления закономерностей по влиянию добавок на свойства другого типа цемента, необходимо провести дополнительные исследования.

Список литературы

1. Ashraf Adnan Thirthar, Shireen Jawad, Salam J. Majeed, Kottakkaran Sooppy Nisar. Impact of wind flow and global warming in the dynamics of prey-predator model // *Results in Control and Optimization*. 2024. Vol. 15. 100424
2. Zhiping Chen, Li Li, Bingkun Wang, Jiao Fan, Tieding Lu, Kaiyun Lv. The impact of global warming on ENSO from the perspective of objective signals // *Atmospheric Research*. 2024. Vol. 299. 107176.
3. David Sinkhonde, Tajebe Bezabih. On the computational evaluation of carbon dioxide emissions of concrete mixes incorporating waste materials: A strength-based approach // *Cleaner Waste Systems*. 2024. Vol. 8. 100149.
4. Chen Gan, Jiali Yu, Weishu Zhao, Yue Fan. Big data industry development and carbon dioxide emissions: A quasi-natural experiment // *Journal of Cleaner Production*. 2023. Vol. 422. 138590.
5. Zedi Zhang, Zijian Jia, Ruilin Cao, Wei Wang, Chao Liu, Yueyi Gao, Nemkumar Banthia, Yamei Zhang. Understanding the multiple actions of phosphoric acid-modified steel slag powder on early-age hydration of cement // *Cement and Concrete Composites*. 2024. Vol. 150. 105538.
6. Xiaoyu Liu, Qing Chen, Facheng Song, Qian Zhang, Shulai Guo, Yafei Qiao, Zhengwu Jiang, Hehua Zhu. Research on limestone calcined clay cement-based ultra high-performance concrete with high cement substitution: Mixture design and engineering properties // *Construction and Building Materials*. 2023. Vol. 409. 133913.
7. Yifei Wang, Lei Lei, Jianhui Liu, Yihan Ma, Yi Liu, Zhiqiang Xiao, Caijun Shi. Accelerators for normal concrete: A critical review on hydration, microstructure and properties of cement-based materials // *Accelerators for normal concrete: A critical review on hydration, microstructure and properties of cement-based materials*. 2022. Vol. 134. 104762.
8. L. Gonzalez-Panicello, M. Palacios. Influence of DEIPA and TIPA on the hydration and microstructure of model cements // *Journal of Building Engineering*. Vol. 82. 108242.
9. Huang Hong, Shen Xiao-dong. Interaction effect of triisopropanolamine and glucose on the hydration of Portland cement // *Construction and Building Materials*. Vol. 65. 2014. P. 360-366.

УДК 666.3

Харин О.И., Анисимов В.В., Макаров Н.А.

Влияние добавок La_2O_3 и ZnO на свойства керамики на основе титаната циркония-оловаХарин Олег Игоревич – студент, kharinoleg2001@mail.ru

Анисимов Валерий Валериевич – к.т.н., доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Макаров Николай Александрович – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии

керамики и огнеупоров

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

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

В статье рассмотрено влияние добавок оксида лантана (III) и оксида цинка на свойства керамики на основе титаната циркония олова состава $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$. Показано, что совместное введение La_2O_3 и ZnO в количестве до 4 мас.% позволяет получить плотную керамику при температуре обжига 1350°C . Повышение концентрации спекающих добавок свыше 4 мас.% приводит к ухудшению керамических свойств спеченного материала.

Ключевые слова: керамика, титанат циркония-олова, оксид лантана (III), оксид цинка

Influence of La_2O_3 and ZnO additives on the properties of zirconium tin titanate ceramics

Kharin O.I., Anisimov V.V., Makarov N.A.

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

The article discusses the influence of additives of lanthanum (III) oxide and zinc oxide on the properties of zirconium tin titanate ceramics of composition $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$. It has been shown that the joint introduction of La_2O_3 and ZnO in amounts up to 4 wt.% allows to obtain dense ceramics at a firing temperature of 1350°C . An increase in the concentration of sintering additives leads to a deterioration in the properties of the sintered material.

Key words: ceramics, zirconium tin titanate, lanthanum (III) oxide, zinc oxide

Введение

Быстрое развитие технологий беспроводной связи, таких как мобильные телефоны, системы спутниковой связи и глобальные системы позиционирования, привело к росту спроса на высококачественные микроволновые керамические компоненты [1–4]. Их высокая диэлектрическая проницаемость и малые потери на высоких частотах позволяют разрабатывать оборудование с уменьшенными размерами и улучшенными характеристиками. Микроволновые диэлектрики необходимы для изготовления диэлектрических резонаторов, высокоселективных фильтров и мультиплексоров, метаматериалов и т.д. [5–7]. Требования к этим диэлектрическим резонаторам включают высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon_r > 25$) для возможной миниатюризации, низкие диэлектрические потери ($Q > 5000$) для стабильной работы и близкий к нулю температурный коэффициент частоты для термически стабильных цепей [8].

Одним из материалов для их создания является титанат циркония-олова. Композиции твердых растворов $\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{Ti}_z\text{O}_4$ ($x+y+z = 2$) обычно используются в резонаторах в микроволновых устройствах. Керамика состава $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$ обладает превосходными диэлектрическими свойствами: умеренной диэлектрической проницаемостью ($\epsilon_r = 25-40$) и высокой добротностью ($Q > 5000$) [8], что позволяет ее использовать в различных микроволновых устройствах. Но высокая температура спекания (до 1600°C) затрудняет получение плотной керамики, поэтому в ее состав часто вводятся различные спекающие добавки.

Обычно это комбинации двух или более следующих оксидов: La_2O_3 , ZnO , NiO , Fe_2O_3 , Co_2O_3 [9]. Также есть сведения о применении V_2O_5 , CuO , WO_3 , Bi_2O_3 [10–12]. Целью данного исследования является получение плотной керамики из $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$ и изучение влияния добавок La_2O_3 и ZnO на ее свойства.

Экспериментальная часть

В качестве исходных соединений использовались оксид циркония, оксид олова (IV), оксид титана (IV) TiO_2 , гексагидрат нитрата лантана (III) и оксид цинка (таблица 1)

Таблица 1. Исходные материалы

Наименование	Формула основного вещества	Марка
Оксид циркония	ZrO_2	«Ч»
Оксид олова (IV)	SnO_2	«Ч»
Оксид титана (IV)	TiO_2	«Ч»
Гексагидрат нитрата лантана (III)	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	«Ч.д.а»
Оксид цинка	ZnO	«Ч»

Для получения порошка исходные ZrO_2 , SnO_2 и TiO_2 измельчали отдельно в планетарной мельнице в среде изопропанола в течение 2 часов. В качестве мелющих тел использовались шары из частично стабилизированного оксида циркония диаметром 5 мм. Далее оксид циркония, оксид олова (IV) и оксид титана (IV) смешивали в мольном соотношении 4 : 1 : 5 между собой и дополнительно вводили ZnO в количестве 2, 4 и 6 мас.% и $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в количестве 2, 4 и 6 мас.% от общей массы в пересчете

на La_2O_3 . Полученные смеси перемешивали в шаровой мельнице в среде изопропанола в течение 8 часов. Образовавшиеся суспензии сушили в сушильном шкафу при температуре 80°C . Образцы в форме дисков прессовали на гидравлическом прессе при давлении 100 МПа. В качестве временной технологической связки использовался 5%-й раствор поливинилового спирта в количестве 10 мас.% от массы порошка. Обжиг заготовок проводили в воздушной среде по следующему режиму: нагрев до 1200°C со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{мин}$, выдержка при данной температуре в течение 1 часа, нагрев до 1350°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$, выдержка при данной температуре в течение 1 часа.

Составы полученных порошков приведены в таблице 2.

Таблица 2. Составы порошков $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$ с добавками La_2O_3 и ZnO

Наименование	Содержание La_2O_3 , мас.%	Содержание ZnO , мас.%
ZST-2La-2Zn	2	2
ZST-4La-4Zn	4	4
ZST-6La-6Zn	6	6

Характер процессов, протекающих в ходе спекания, устанавливали при помощи дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и дилатометрии. Открытую пористость и среднюю плотность полученной керамики определяли методом гидростатического взвешивания.

Обсуждение результатов

На рисунках 1 – 3 изображены результаты термического анализа для порошков титаната циркония-олова с различным содержанием добавок.

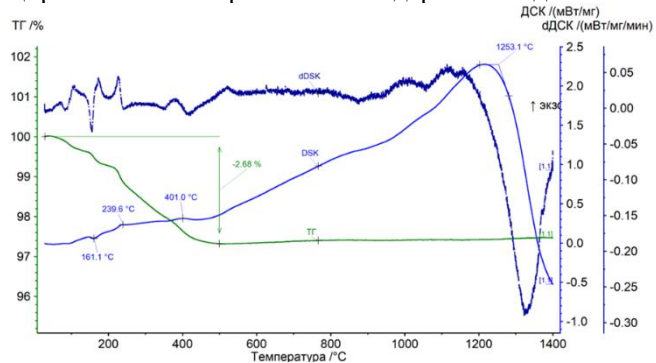


Рис. 1. Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии для образца ZST-2La-2Zn

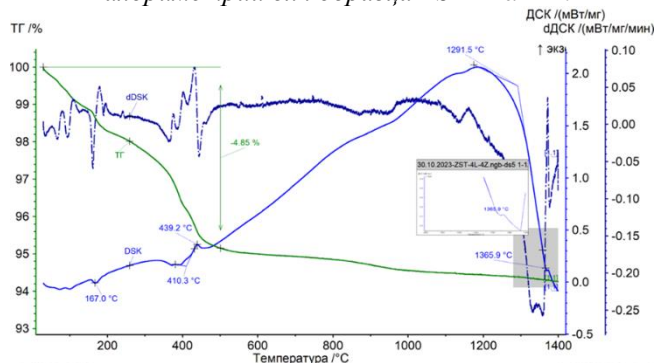


Рис. 2. Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии для образца ZST-4La-4Zn

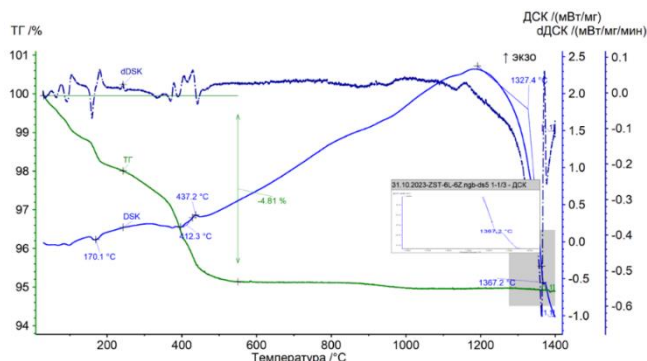


Рис. 3. Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии для образца ZST-6La-6Zn

Разложение кристаллогидрата нитрата лантана (III) завершается по достижении температуры в 500°C . Для каждого образца на кривой ДСК наблюдается эндотермический пик, вероятно, свидетельствующий о начале протекания процессов образования твердых растворов между компонентами. Температура начала синтеза увеличивается с ростом концентрации добавок. У образцов ZST-4La-4Zn и ZST-6La-6Zn при температурах $1365,9^\circ\text{C}$ и $1367,2^\circ\text{C}$ соответственно на кривой ДСК наблюдается «плато», вероятно, соответствующее полиморфному превращению одного из компонентов, предположительно, ZrO_2 , или образованию фазы титаната циркония-олова.

На рисунках 4 – 6 изображены результаты дилатометрии для образцов из порошков ZST-2La-2Zn, ZST-4La-4Zn и ZST-6La-6Zn.

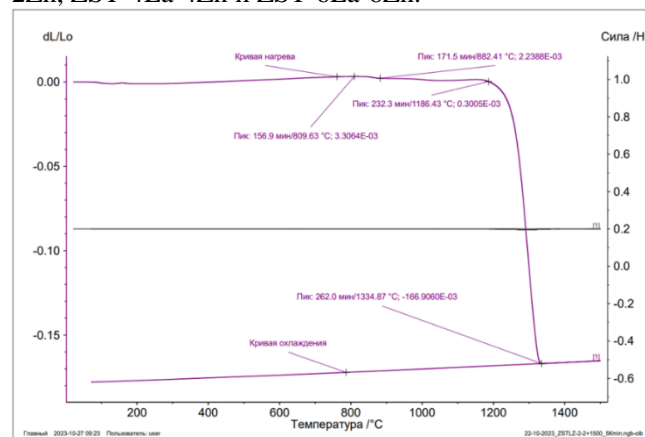


Рис. 4. Результаты дилатометрии для образца ZST-2La-2Zn

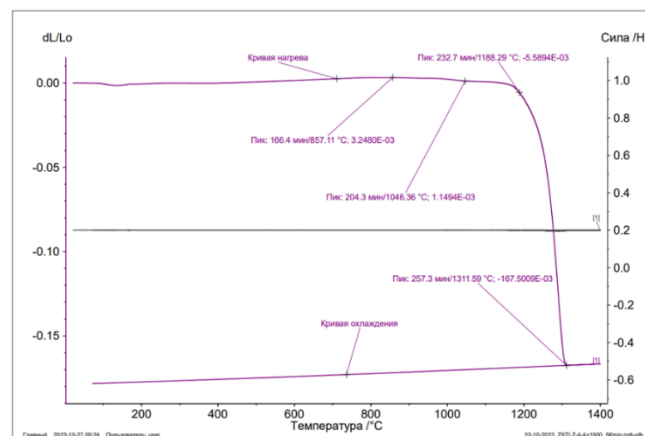


Рис. 5. Результаты дилатометрии для образца ZST-4La-4Zn

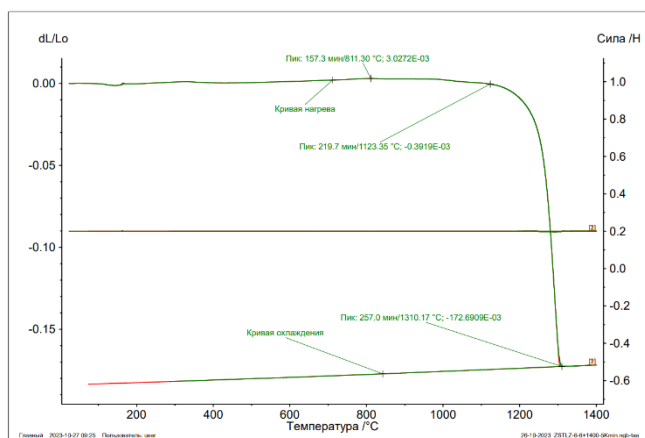


Рис. 6. Результаты дилатометрии для образца ZST-6La-6Zn

Для образца ZST-2La-2Zn температурный интервал спекания начинается при температуре 1186 °С, интервал спекшегося состояния – при 1335 °С; для ZST-4La-4Zn интервал спекания начинается при 1188 °С, интервал спекшегося состояния – при 1312 °С; для ZST-6La-6Zn интервал спекания начинается при 1180 °С, а интервал спекшегося состояния – при температуре 1310 °С. Значение огневой усадки после охлаждения у каждого из образцов составляет 19 %.

Исходя из результатов дилатометрии, можно предположить, что концентрация добавок мало влияет на температуру начала спекания, но, в то же время, одновременное увеличение концентрации La_2O_3 и ZnO с 2 до 4 мас.% уменьшает температуру,

при которой спекание заканчивается, более чем на 30 °С. Величина огневой усадки для образцов с различным содержанием добавок остается практически постоянной. Учитывая, что скорость нагрева всех образцов была одинаковой и составляла 5,1 °С/мин, можно сделать вывод, что увеличение количества добавок приводит к уменьшению времени спекания керамики.

Результаты измерений керамических свойств образцов представлены в таблице 3.

Наибольшая величина линейной усадки наблюдается для образцов ZST-4La-4Zn. Уменьшение усадки с дальнейшим ростом концентрации добавок свидетельствует о возможном пережоге материала состава ZST-6La-6Zn. Открытая пористость керамики повышается с увеличением концентрации добавок, вероятно, это связано с рекристаллизацией зерен керамики в ходе обжига. Большой интервал значений открытой пористости для образцов ZST-6La-6Zn позволяет предположить о значительной неоднородности структуры керамики вследствие протекания диффузионных процессов при спекании. Рост средней плотности, предположительно, обусловлен увеличением содержания в материале La_2O_3 и ZnO , обладающими большей плотностью, чем $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$.

Для изучения структуры полученной керамики была использована сканирующая электронная микроскопия. Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева. Фотографии микроструктуры представлены на рисунке 7.

Таблица 3. Керамические свойства образцов керамики $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$ с различным содержанием добавок

Образцы	Линейная усадка, %	Открытая пористость Π_o , %	Средняя плотность $\rho_{\text{ср}}$, г/см ³
ZST-2La-2Zn	18,7±0,2	0,3±0,1	4,88±0,22
ZST-4La-4Zn	19,2±0,1	1,2±0,3	5,02±0,01
ZST-6La-6Zn	18,9±0,4	1,5±1,4	5,36±0,46

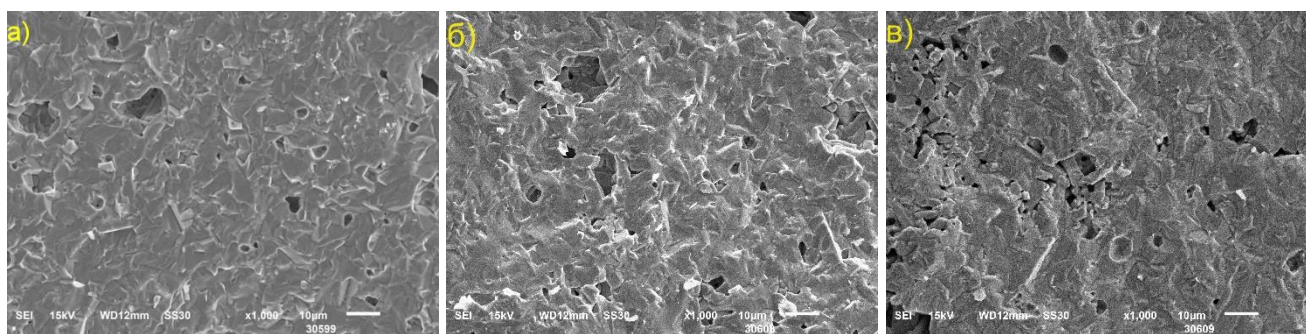


Рис. 7. Изображения сканирующей электронной микроскопии для образцов керамики из титаната циркония-олова, а) ZST-2La-2Zn; б) ZST-4La-4Zn; в) ZST-6La-6Zn

Зерна в образце ZST-2La-2Zn угловатой формы с размерами до 6 мкм. Поры межкристаллические, с диаметром до 5–6 мкм, также присутствуют более крупные, до 12 мкм, поры различной формы, что, предположительно, может свидетельствовать об их коалесценции. Образец ZST-4La-4Zn состоит из частиц угловатой формы с размерами до 5 мкм и межкристаллических пор с диаметром до 5 мкм, также наблюдаются поры неправильной формы с

размером до 13 мкм. Количество межкристаллических пор в образце ZST-4La-4Zn меньше, чем в ZST-2La-2Zn. Керамика состава ZST-6La-6Zn сложена из зерен угловатой формы размером до 5 мкм, а диаметр пор достигает 8 мкм. Также в образце существуют поры неправильной формы, образующие ансамбли, что, предположительно, является следствием разрушения материала воздухом, заполнявшим пустоты, в ходе

обжига, и, соответственно, свидетельствует о пережоге керамики. Подтверждением данного предположения служат данные дилатометрии, согласно которым, время спекания керамики уменьшается с увеличением концентрации спекающих добавок. Таким образом, введение La_2O_3 и ZnO в количестве 4 мас.% в керамику из титаната циркония-олова является оптимальным для получения плотного материала.

Заключение

В результате исследования была получена плотная керамика из титаната циркония-олова состава $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$ с различной концентрацией добавок La_2O_3 и ZnO . Введение оксидов лантана и цинка в концентрациях не более 4 мас.% позволяет получить материал с открытой пористостью до 1,5 % при температуре обжига 1350 °С, что на 250 °С ниже температуры спекания $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$ без добавок.

Список литературы

1. Yang, R.Y. TEM observation of liquid phase sintering in V_2O_5 modified $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$ microwave ceramics / R. Y. Yang, M. H. Weng, H. Kuan // *Ceramics international*. – 2009. – Т. 35. – №. 1. – С. 39-43.
2. Lyu, X.S. High-Q microwave dielectrics in wolframite magnesium zirconium tantalate ceramics / X. S. Lyu, L. X. Li, H. Sun, S. Zhang, S. Li // *Ceramics International*. – 2016. – Т. 42. – №. 1. – С. 2036-2040.
3. Zhang, Y. Bond analysis of novel $\text{MnZrTa}_2\text{O}_8$ microwave dielectric ceramics with monoclinic structure / Y. Zhang, S. Ding, C. Li, T. Song, Y. Zhang // *Journal of materials science*. – 2020. – Т. 55. – №. 20. – С. 8491-8501.
4. Bafrooei, H.B. High-performance $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$ microwave dielectric ceramics produced from ZnNb_2O_6 – TiO_2 nano powders / H. B. Bafrooei, M. Feizpour, A. Sayyadi-Shahraki, K. X. Song // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Т. 834. – С. 155082.
5. Zhou, H. Phase structure, sintering behavior and adjustable microwave dielectric properties of $\text{Mg}_{1-x}\text{Li}_{2x}\text{Ti}_x\text{O}_{1+2x}$ solid solution ceramics / H. Zhou, X. Tan, J. Huang, N. Wang, G. Fan, X. Chen // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Т. 696. – С. 1255-1259.
6. Xiang, H. A novel low-firing microwave dielectric ceramic $\text{Li}_2\text{ZnGe}_3\text{O}_8$ with cubic spinel structure // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Т. 37. – №. 2. – С. 625-629.
7. Zhang, Y. Microwave dielectric properties of temperature stable $\text{MO-ZrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ceramics / Y. Zhang, S. Ding, T. Song, Y. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Т. 798. – С. 194-203.
8. Wu, Q. Preparation and characterization of $(\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2})\text{TiO}_4$ nano crystals by hydrothermal-molten salt method / Q. Wu, X. Liu, Z. Li, L. Qiang, N. Bai, K. Zhang, Z. Yang // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2021. – Т. 99. – №. 2. – С. 275-283.
9. Kudesia, R. Effects of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ additives on microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$ ceramics / R. Kudesia, A. E. McHale, R. L. Snyder // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1994. – Т. 77, №. 12. – С. 3215-3220.
10. Arantes, V. L. Sintering And Microwave Properties of Zirconium Tin Titanate Doped with Select Oxides / V. L. Arantes // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2011. – Т. 21. – №. 8. – С. 1777–1784.
11. Huang, A. A. Microwave Dielectric Properties and Microstructures of V_2O_5 -Modified $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$ Ceramics / A A Huang, C. L., Weng, M. H., Wu, C. C., Wei // *The Japan Society of Applied Physics*, 2001. – №1, 2A. – С. 698–702
12. Huang, C. L. Improved high-Q microwave dielectric resonator using ZnO and WO_3 -doped $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$ ceramics // *C. L. Huang, C. S. Hsu, R. J. Lin // Materials Research Bulletin*. – 2001. – Т. 36. – №. 11. – С. 1985-1993.

УДК 666.651.4

Холодова В.В., Вершинин Д.И.

Влияние механоактивации на синтез соединения Mg_2TiO_4

Холодова Вероника Владимировна - обучающаяся 1-го курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; veronika.holodowa@mail.ru

Вершинин Дмитрий Игоревич – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; D.I.Vershinin@yandex.ru

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

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.; D.I.Vershinin@yandex.ru

В данной работе исследовано влияние времени механоактивации на фазовый состав и параметры кристаллических решеток исходных компонентов при синтезе соединения Mg_2TiO_4 . Установлено, что при механоактивации смеси порошков в течение 60 мин происходит изменение параметров кристаллических решеток всех исходных оксидов, а температуру фазового образования промежуточного титаната магния удастся снизить на ~ 100 °C.

Ключевые слова: MLCC; керамические конденсаторы; $MgO-TiO_2$; Mg_2TiO_4 ; механоактивация; фазовые превращения

THE EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE SYNTHESIS OF Mg_2TiO_4

Kholodova V.V., Vershinin D.I.

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

In this work the effect of mechanical activation time on the phase composition and parameters of the crystal lattices of the initial components during the synthesis of the Mg_2TiO_4 compound is investigated. It was found that during mechanical activation of the powder mixture for 60 minutes, the parameters of the crystal lattices of all initial oxides change, and the temperature of the phase formation of intermediate magnesium titanate can be reduced by ~ 100 °C.

Key words: MLCC; ceramic capacitors; $MgO-TiO_2$; Mg_2TiO_4 ; mechanical activation; phase transformations

Введение

Конденсаторы многослойного типа (multilayer ceramic capacitors, MLCC) обладают высокой производительностью, надежностью и устойчивостью к напряжению, благодаря чему получили широкое применение в электронике различного назначения. [1-3]. В качестве диэлектрика для данного типа конденсаторов используется керамика, характеризующаяся линейной зависимостью емкости от температуры и частоты, низкими диэлектрическими потерями, а также относительной диэлектрической проницаемостью ϵ_r менее 100 [1,3].

Данным требованиям отвечают соединения системы $MgO-TiO_2$, в частности в последнее время интерес направлен на Mg_2TiO_4 , так как указанное соединение обладает необходимыми диэлектрическими свойствами: $\epsilon_r = 14$, $Q \cdot f = 160000$ ГГц [4]. Для синтеза соединений данной системы используют химические методы [5-7], но при этом с их помощью затруднительно получить порошок, не содержащий вторичных фаз титанатов магния. В ряде работ [8,9] после синтеза присутствует $MgTi_2O_5$, что негативно сказывается на диэлектрических свойствах керамики. Также химические методы получения порошков являются дорогими и трудоемкими для производства. Поэтому популярным стал метод механической активации [10-12], который является не только простым и дешевым способом, но и позволяет понизить температуру синтеза, а в ряде случаев инициировать твердофазную реакцию.

Цель данного исследования заключается в исследовании влияния времени механоактивации

смеси MgO и TiO_2 на последующий синтез соединения Mg_2TiO_4 .

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов для получения порошков Mg_2TiO_4 были использованы MgO и TiO_2 микронного размера и квалификации не ниже «чда». Для проведения механоактивации исходные порошки с учетом стехиометрического соотношения механоактивировали в планетарной мельнице твердосплавными мелющими телами в течение 1, 15, 30, 45 и 60 мин (далее МТ-1...МТ-60). Соотношение порошок:мелющие тела составило 1:10. Затем полученные порошки протирали два раза через сито № 01 с целью дезагрегации. Для определения возможных деформаций кристаллических решеток прекурсоров в ходе механоактивации исследовали фазовый состав смесей методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра ДРОН-3М, в качестве эталона использовали ZrO_2 . Также рассчитывали параметры кристаллических решеток компонентов. Для определения влияния высокоэнергетического измельчения и его длительности на ход синтеза соединений в системе $MgO-TiO_2$ и их поведение при нагревании проводили дифференциально-термический анализ (ДТА) в комплексе с термогравиметрией (ТГ) при помощи термоанализатора Netzch STA 449 F5 Jupiter. Исходя из результатов термического анализа и для оценки влияния времени механоактивации на фазообразование соединения Mg_2TiO_4 проводили синтез при температуре 1050 °C. Для полученных

порошков определяли фазовый состав при помощи РФА.

Результаты определения фазового состава смесей порошков после механоактивации представлены на рисунке 1.

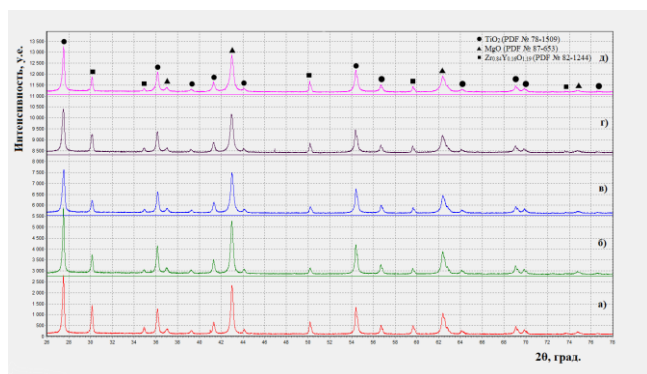


Рис.1. Результаты РФА порошков после механоактивации в течение:

а) 1 мин, б) 15 мин, в) 30 мин, г) 45 мин, д) 60 мин

По результатам РФА все порошки представлены фазами основных оксидов. При увеличении времени механической активации интенсивность пиков уменьшается, при этом изменяется межплоскостное расстояние обоих оксидов. На рисунках 2 и 3 представлены графики изменения параметров кристаллических решеток оксидов в смесях. С увеличением продолжительности механоактивации параметры как оксида магния, так и оксида титана увеличиваются, что в свою очередь может свидетельствовать о взаимной поверхностной диффузии компонентов и об образовании твердых растворов. При механической активации на поверхности обоих компонентов возникают активные центры, инициируется процесс диффузии веществ и за счет разницы радиуса катионов происходит изменение параметров кристаллических решеток.

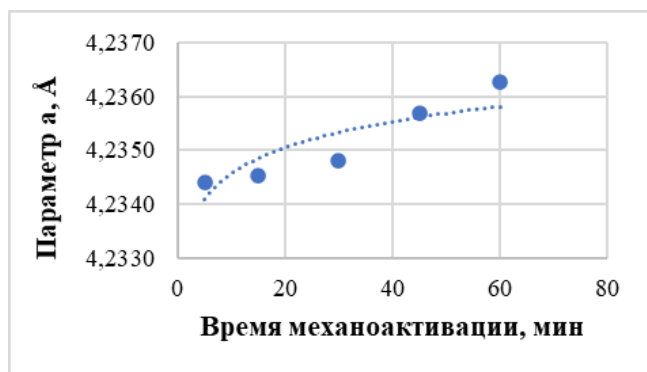


Рис. 4. Изменение параметра a кристаллической решетки MgO в зависимости от времени механоактивации

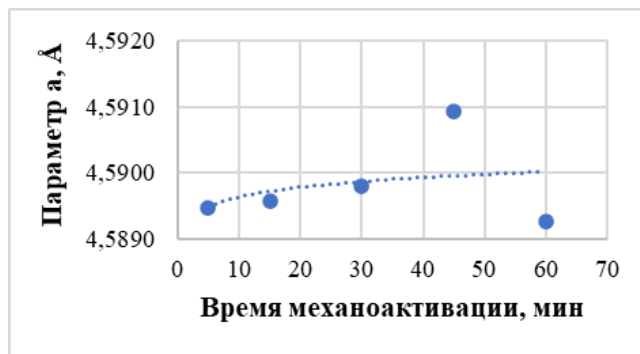


Рис. 5. Изменение параметра a кристаллической решетки TiO₂ в зависимости от времени механоактивации

Результаты термического анализа представлены на рисунке 6.

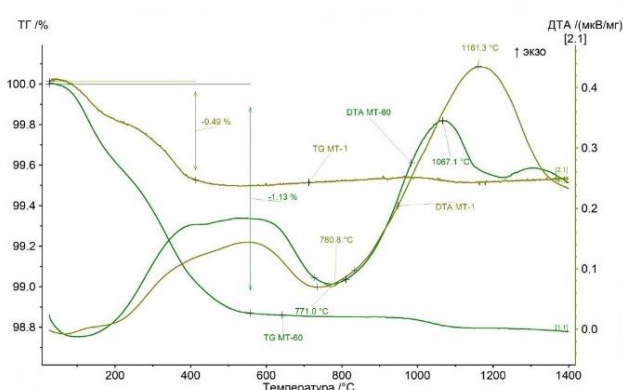


Рис.6 Результаты термического анализа порошков после механоактивации: MT-1 - в течение 1 мин; MT-60 - 60 мин

Для порошка механоактивированного в течение 1 мин при температуре 155 °С наблюдается эндотермический пик с потерей массы 0,49 %, обусловленный испарением влаги. При температуре выше 450 °С наблюдается экзотермический пик, соответствующий образованию промежуточной фазы, вероятно MgTiO₃. При температуре 780 °С начинается экзотермическая реакция, достигающая максимума при 1161 °С – происходит образование фазы Mg₂TiO₄.

При механоактивации в течение 60 мин при температуре около 150 °С наблюдается эндотермический пик, сопровождающийся потерей массы 1,13 % и соответствующий испарению влаги. При температуре около 480 °С происходит образование фазы MgTiO₃. При температуре 771 °С начинается вторая экзотермическая реакция, достигающая максимума при 1067 °С, что соответствует фазообразованию Mg₂TiO₄.

Снижение температуры, соответствующей максимуму при образовании Mg₂TiO₄ на ~96 °С обусловлено тем, что механическая активация сырьевых смесей повышает концентрацию дефектов на поверхности частиц, инициирует поверхностную диффузию компонентов и это в дальнейшем способствует образованию титаната магния при пониженной температуре.

По результатам термоанализа проводили синтез порошков МТ-1 и МТ-60 при температуре 1050 °С и 1300 °С. Результаты РФА порошков после синтезов представлены на рисунке 7.

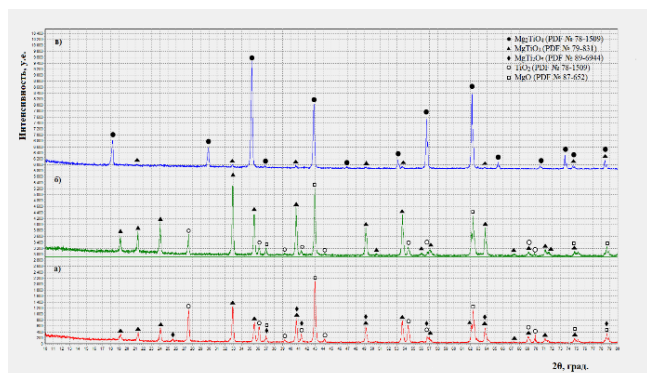


Рис. 7. Результаты РФА порошков после синтеза:
а) МТ-1 при температуре 1050 °С, б) МТ-60 при температуре 1050 °С,
в) МТ-60 при температуре 1300 °С

Согласно полученным результатам, порошок МТ-1 после синтеза при температуре 1050 °С представлен фазами MgO, TiO₂, MgTiO₃ и MgTi₂O₅. При увеличении времени механоактивации до 60 мин интенсивность пиков MgTiO₃ возрастает, при этом исчезает вторичная фаза MgTi₂O₅. С повышением температуры синтеза данного порошка до 1300 °С образуется основная фаза Mg₂TiO₄ и присутствует небольшое количество MgTiO₃.

Следовательно, механоактивация не только облегчает образование промежуточной фазы MgTiO₃, но и позволяет инициировать, а также понизить температуру фазообразования Mg₂TiO₄, что в свою очередь согласуется с результатами термоанализа.

Заключение

Таким образом, механическая активация позволяет уже на стадии подготовки сырьевых смесей активизировать поверхностную диффузию исходных компонентов, о чем свидетельствуют изменения параметров кристаллических решеток прекурсоров. Также данный способ способствует понижению температуры образования основной фазы Mg₂TiO₄ с ~1161 до ~1067 °С. В перспективе, механоактивация позволит избежать отдельной стадии синтеза, а также повысить активность керамики к спеканию.

Список литературы

1. Liu, D. D. NASA Electronic Parts and Packaging Program / D. D. Liu // NASA Goddard Space Flight Center MEI Technologies Inc. – 2013. – 28 p.
2. Liu, D. D., Sampson, M. J. Reliability evaluation of base-metal-electrode multilayer ceramic capacitors for potential space applications / D. D. Liu, M. J. Sampson // CARTS USA – 2011. – 19 p.
3. Li, T. et al. Modulation effect of Mn²⁺ on dielectric properties of BaTiO₃-based X7R materials / T. Li et al. // Materials Letters. – 2000. – V. 44. – №. 1. – P. 1-5.
4. Belous, A. Microwave composite dielectrics based on magnesium titanates / A. Belous et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – V. 27. – №. 8-9. – P. 2963-2966.
5. Surendran, K. P. Sol-gel synthesis of low-loss MgTiO₃ thin films by a non-methoxyethanol route / K. P. Surendran et al. // Chemistry of Materials. – 2008. – V. 20. – №. 13. – P. 4260-4267.
6. Wang, H. Sintering behavior and microwave dielectric properties of MgTiO₃ ceramics doped with B₂O₃ by sol-gel method / H. Wang et al. // Journal of Materials Science & Technology. – 2012. – V. 28. – №. 8. – P. 751-755.
7. Parthasarathy, G., Manorama, S. V. A novel method for synthesizing nano-crystalline MgTiO₃ geikielite / G. Parthasarathy, S. Manorama // Bulletin of Materials Science. – 2007. – V. 30. – P. 19-21.
8. Miao, Y. M. Low-temperature synthesis of nano-crystalline magnesium titanate materials by the sol-gel method / Y. M. Miao et al. // Materials Science and Engineering: B. – 2006. – V. 128. – №. 1-3. – P. 103-106.
9. Wang, H. Sintering behavior and microwave dielectric properties of MgTiO₃ ceramics doped with B₂O₃ by sol-gel method / H. Wang et al. // Journal of Materials Science & Technology. – 2012. – V. 28. – №. 8. – P. 751-755.
10. Filipović, S. Influence of mechanical activation on microstructure and crystal structure of sintered MgO-TiO₂ system / S. Filipovic et al. // Science of sintering. – 2010. – V. 42. – №. 2. – P. 143-151.
11. Filipovic, S. Sintering of the mechanically activated MgO-TiO₂ system / S. Filipovic et al. // J Ceram Process Res. – 2013. – V. 14. – №. 1. – P. 31-34.
12. Bhuyan, R. K. Structural and microwave dielectric properties of Mg₂TiO₄ ceramics synthesized by mechanical method / R. K. Bhuyan et al. // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2013. – V. 10. – P. E18-E24

УДК 666.3.022

Войтович И.И., Липинская Е.В., Торопыгина Е.В., Першаев Д.А., Вартанян М.А.

Совершенствование технологии изготовления керамики системы ZrO_2 - Y_2O_3 из порошков, полученных полимер-солевым способом

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

Липинская Екатерина Владленовна, студент 3 курса бакалавриата кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Торопыгина Елизавета Вячеславовна, студент 3 курса бакалавриата кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Першаев Даниил Андреевич, студент 3 курса бакалавриата кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

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

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

В статье выполнен анализ влияния технологической операции измельчения на свойства порошков системы ZrO_2 - Al_2O_3 , полученных полимер-солевым способом, и изготовленной из таких порошков керамики.

Ключевые слова: измельчение, полимер-солевой синтез, частично стабилизированный диоксид циркония.

Improvement of ceramics manufacturing process in ZrO_2 - Y_2O_3 system from powders obtained via polymer-salt technique

Voytovich I.I., Lipinskaya E.V., Toropygina E.V., Pershaev D.A., Vartanyan M.A.

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

The article presents a comparative analysis of the effect of milling on ultra-fine powders made by polymer-salt technique in ZrO_2 - Al_2O_3 system and ceramics produced thereof.

Key words: milling, polymer-salt synthesis, partially stabilized zirconia.

Введение

Керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ) – востребованный материал, который отличается своими уникальными физико-механическими характеристиками. На основе ЧСДЦ изготавливают изделия конструкционного назначения, режущий инструмент, биосовместимую керамику и многое другое [1]. С каждым годом потребность в этом материале возрастает, при этом возрастают и требования к технологиям его получения. При разработке метода, пригодного к внедрению в реальное производство изделий из ЧСДЦ, необходимо определить обязательность технологических операций и разработать их оптимальную последовательность. Одной из основных технологических операций на стадии массоподготовки является помол.

Для измельчения агрегатов наночастиц целесообразно использование высокоэнергетических мельниц, таких как планетарные мельницы. Аппараты такого типа позволяют не только добиться высоких значений дисперсности порошка, но и внести в него избыточное количество поверхностной энергии – активировать к спеканию [2]. Однако следует учитывать, что помол, особенно в высокоэнергетических агрегатах, может приводить к изменению фазового состава измельчаемого материала и тем самым снижать характеристики конечной керамики. В частности, при дезагрегации порошка ЧСДЦ, может увеличиваться количество несвязанного иттрия, что соответственно ведет к

переходу нестабильной тетрагональной фазы ZrO_2 в стабильную моноклинную [3].

Экспериментальная часть

В работе изучали влияние помола на спекаемость порошка диоксида циркония, который получали полимер-солевым способом, описанным в [4]. В качестве рабочей была выбрана двойная оксидная система ZrO_2 - Y_2O_3 с мольным содержанием Y_2O_3 2,8 %, представляющая собой твёрдый раствор $ZrO_2(Y_2O_3)$ тетрагональной сингонии.

Исходный порошок получали путем прокалывания ксерогеля полимер-солевой системы на воздухе при температуре 700 °С. Молотый порошок готовили в планетарной мельнице в среде этанола с использованием шаров из диоксида циркония с соотношением материал : шары, равным 1:5, в течение 1 ч. Образцы формовали из исходного и измельченного порошков одноосным полусухим прессованием при давлении 200 МПа и обжигали при температуре 1380 °С в воздушной среде.

До и после помола оценивали распределение частиц в порошках по размерам и величину удельной поверхности. Фазовый состав порошков и спеченных образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА).

На спеченных образцах проводили сравнительный анализ активности к спеканию. Полноту протекания процесса спекания оценивали по кажущейся плотности и открытой пористости, определяемых методом гидростатического взвешивания, а также по величине линейной усадки.

Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии помола на характеристики порошка. Величина удельной поверхности исходного порошка составляет 1799 см²/г, измельченного порошка – 14557 см²/г. Гранулометрический состав порошка также претерпевает существенные изменения (рис. 1).

Высокая степень дисперсации порошка оказывает влияние на его фазовый состав (рис. 2), некоторое количество тетрагональной фазы переходит в моноклинную, что свидетельствует о значительном увеличении поверхностных дефектов и изменении структуры твёрдого раствора в поверхностном слое кристаллов. Отсутствие характерных пиков оксида

иттрия подтверждает, что он сохраняется в кристаллической решётке после помола.

Фазовый состав керамического материала (рис. 3), изготовленного из исследуемых порошков, имеет более существенные расхождения. В образце из исходного порошка, помимо стабильной тетрагональной фазы, наблюдаются пики, соответствующие моноклинной фазе диоксида циркония, а также фазе оксида иттрия. Керамика, полученная из измельченного порошка, имеет монофазный состав: присутствует исключительно тетрагональная фаза ZrO₂ с высокой степенью кристалличности.

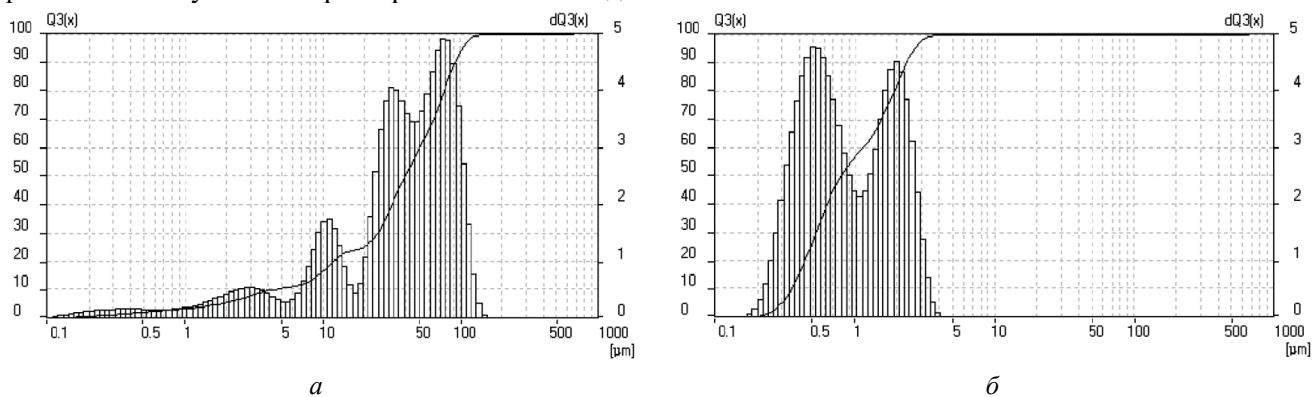


Рис. 1. Гранулометрический состав термообработанных порошков ZrO₂(Y₂O₃) до (а) и после (б) измельчения

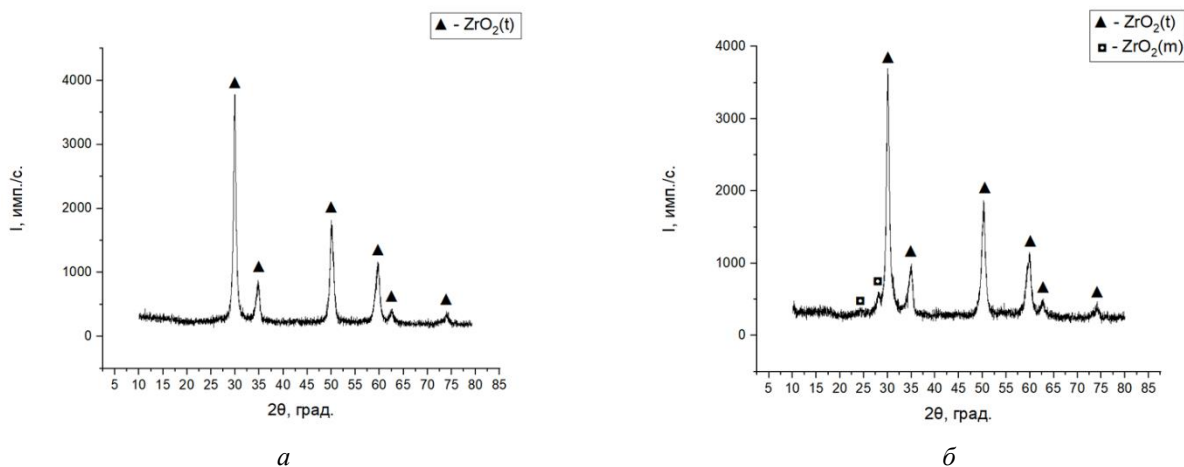


Рис. 2. Фазовый состав порошков до помола (а) и после помола (б) ZrO₂(Y₂O₃)

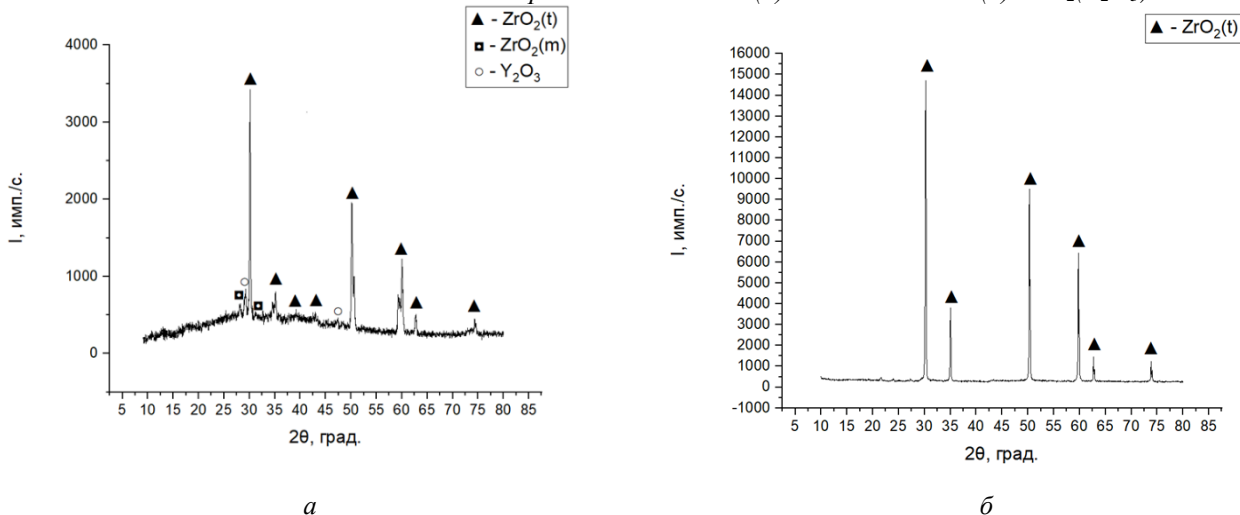


Рис. 3. Фазовый состав спечённых порошков без помола (а) и с помолом (б) ZrO₂(Y₂O₃)

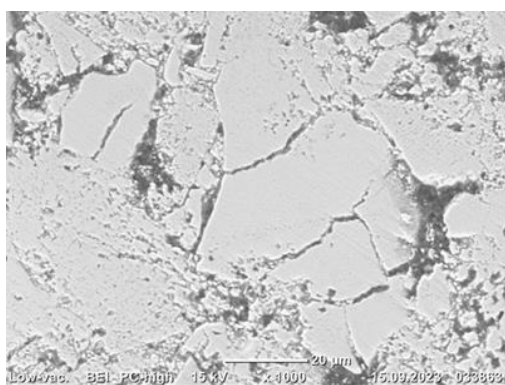
Результаты исследования интегральных структурных характеристик, представленные в табл. 1, находятся в хорошем согласии с данными РФА. В образце на основе исходного порошка спекание протекает по границам агрегатов, структура керамики неравномерная, зернистая с различным размером кристаллов, после обжига сохраняется высокая открытая пористость, низкая кажущая плотность. Образец из дезагрегированного порошка имеет монолитную структуру и высокую плотность, близкую к теоретической (96 %), открытая пористость стремится к нулю.

Микроструктура спечённых образцов (рис. 4) также имеет значительные отличия. В исходном порошке процесс спекания проходит неоднородно по объёму, наибольшая скорость процесса наблюдается в объёме агрегатов, а на границах происходит растрескивание, что приводит к увеличению

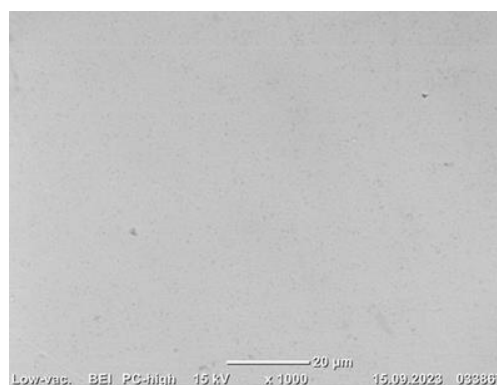
пористости. Дезагрегированный порошок, напротив, имеет однородную структуру. Результаты анализа элементного состава (рис. 5) также подтверждают однородное распределение как Zr, так и Y по объёму материала.

Таблица 1. Интегральные структурные характеристики керамики из $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$

Показатель	Материал образца	
	Исходный порошок	Измельченный порошок
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,92	5,75
Открытая пористость, %	23,29	0,31
Линейная усадка, %	17,5	23,2



а



б

Рис. 4. Микроструктура спечённых порошков $ZrO_2(Y_2O_3)$ без помола (а) и с помолом (б) (увеличение $\times 1000$)

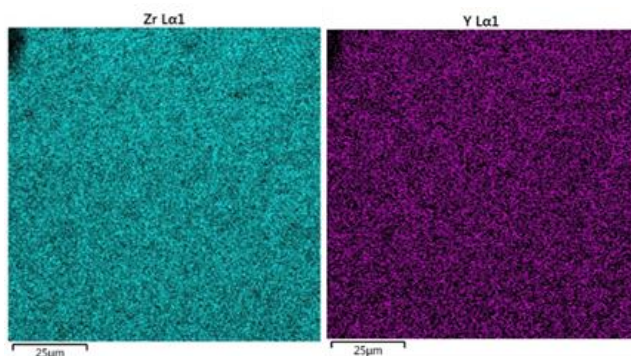


Рис. 5. Элементный состав спечённого образца из измельченного порошка $ZrO_2(Y_2O_3)$

Заключение

Таким образом, при практической реализации полимер-солевого способа синтеза ЧСДЦ технологическая операция помола порошков оказывается обязательной. Измельчение не оказывает значительного влияния на устойчивость ЧСДЦ,

однако обеспечивает активацию порошков к спеканию за счет их дезагрегации.

Список литературы

1. Фёдоров П.П., Яроцкая Е.Г. Диоксид циркония (обзор) // Конденсированные среды и межфазные границы, 2021, т. 23, № 2, с. 169-187.
2. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть I. // Огнеупорная и техническая керамика, 1996, № 1, с. 5-14.
3. Bokhimi, X., Morales, A., Garcia-Ruiz, A., Xiao, T., Chen, H., Strutt, P. Transformation of Yttrium-doped Hydrated Zirconium into Tetragonal and Cubic Nanocrystalline Zirconia // J. Solid State Chem., 1999, v. 142, pp. 409-418.
4. Vartanyan, M., Voytovich, I., Gorbunova, I., Makarov, N. Preparation and Structural Characterization of Complex Oxide Eutectic Precursors from Polymer-Salt Xerogels Obtained by Microwave-Assisted Drying // Materials, 2020, vol. 13(8), art. no. 1808. DOI: 10.3390/ma13081808.

УДК 536.7:666.3

Шубабко О.Э., Попова Н.А., Варганиян М.А.

Высокоэнтропийный материал системы TaN – HfC

Шубабко Ольга Эдуардовна – аспирант; shubabko.o.e@muctr.ru;

Попова Нелля Александровна – доцент;

Варганиян Мария Александровна – к.т.н., доцент;

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

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

В статье представлена лабораторная технология подготовки шихты для получения керамического материала системы TaN-HfC с применением механоактивации. Выполнен анализ изменений кристаллической структуры механоактивированной шихты. Результаты исследования указывают на возможность получения высокоэнтропийной керамики HfTaCN методом горячего прессования

Ключевые слова: механоактивация, горячее прессование (ГП), высокоэнтропийный материал, карбонитрид

High-entropy material of the TaN-HfC system

Shubabko O.E., Popova N.A., Vartanyan M.A.

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

The article presents a laboratory technique for preparing a batch for producing ceramic material in the TaN-HfC system using mechanical activation. An analysis of changes in the crystal structure of the mechanically activated powder was carried out. The results indicate a possibility of producing high-entropy ceramics HfTaCN by hot pressing.

Key words: mechanical activation, hot pressing (HP), high-entropy material, carbonitride

Сверхвысокотемпературная керамика на основе тугоплавких бескислородных соединений, в частности карбидов и нитридов переходных металлов, преимущественно относится к специальным материалам, которые сохраняют химическую стабильность в высокотемпературной (выше 2000 °С) среде и агрессивной атмосфере (например, в среде атомарного кислорода). Некоторые соединения тугоплавких переходных металлов (TaC, ZrB₂, HfB₂, HfC, TaN, HfN и т.д.) имеют температуру плавления более 3000 °С, что делает их перспективными для применения в условиях экстремально высоких температур. Высокоэнтропийная керамика (ВЭК) представляет собой новый тип керамического материала на основе многокомпонентного твердого раствора. ВЭК имеет высокий модуль упругости, высокую температуру плавления, высокую стойкость к окислению и низкую степень абляции, а также обладает превосходными механическими свойствами, теплопроводностью и стабильностью. Введение крупных атомов приводит к локализованному искажению кристаллической решетки, а взаимодействие атомов металла с дислокациями снижает степень влияния деформационных нагрузок на материал. Высокоэнтропийный твердый раствор имеет пониженную теплопроводность: искажение, возникающее в кристаллической решетке, увеличивает рассеяние фононов. В сочетании с малым коэффициентом теплового расширения это снижает вероятность растрескивания материала и улучшает его стабильность. Увеличение числа элементарных компонентов и взаимодействие между различными элементами твердого раствора способствуют повышению стойкости высокоэнтропийной керамики к окислению [1].

Высокая температура плавления тугоплавких бескислородных соединений обусловлена высокой прочностью ковалентных связей и связанной с этим низкой скоростью самодиффузии, что затрудняет спекание керамики из таких соединений. Это является основной трудностью, препятствующей инженерному применению сверхвысокотемпературных керамических материалов. Таким образом, повышение коэффициента диффузии и активности к спеканию для достижения высокой степени уплотнения являются техническими проблемами, которые необходимо решить при продвижении сверхвысокотемпературных керамических материалов.

В технологии получения сверхвысокотемпературных керамических материалов важную роль играет стадия подготовки шихты. На сегодняшний день известно много способов подготовки шихты: метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), золь-гель метод, метод термического восстановления, плазмохимический синтез, механохимический синтез и др., все они обладают своими достоинствами и недостатками.

Чрезвычайно высокий температурный градиент в поле реакции по методу СВС провоцирует отклонение или изгиб растущих кристаллов, что вызывает разность фаз между соседними кристаллами и значительные термические напряжения вследствие резкого изменения объема при охлаждении. Это влечет за собой образование большого количества дислокаций и высокую концентрацию дефектов, и как следствие очень высокую активность порошка к спеканию. Основными недостатками метода СВС при синтезе

тугоплавких бескислородных соединений является то, что скорость реакции СВС трудно контролировать, реакция может протекать не полностью, а частицы продукта имеют крупный размер, что препятствует их практическому применению.

Получение порошков тугоплавких бескислородных соединений методами золь-гель и термического восстановления – процесс медленный и энергоемкий. Синтезированные порошки обладают значительным структурным совершенством, плотность дислокаций и концентрация дефектов в них невелика, как следствие, активность к спеканию также низкая. Получение керамики с высокой плотностью обычными методами спекания из таких порошков сложно и энергозатратно. Кроме того, в структуре соединений возможно наличие остаточного кислорода, что будет приводить к снижению температуры плавления и ухудшению термической стабильности материала при рабочих температурах.

Процесс механической активации на фундаментальном уровне многоступенчатый. Вначале происходит деформация кристаллической структуры исходных компонентов, образование точечных и линейных дефектов, их накопление, затем непосредственно измельчение вещества на более мелкие отдельные частицы, далее образуются метастабильные состояния в области контактов фаз, химическая гомогенизация и в завершении релаксация продуктов до равновесного состояния [2]. По мере разрушения структуры материала происходит пластическая деформация, которая является необратимой, частицы уменьшаются в размере и в некоторый момент времени начинается агрегирование, что приводит к возникновению вязкости, а далее и к уменьшению энергии мелющих тел. В ходе механоактивации в некоторый момент скорость разрушения измельчаемого материала становится равной скорости агрегирования, на данном этапе процесс диспергирования останавливается [3].

Деформация структуры материала приводит к появлению упругих напряжений. Релаксация напряжений может реализовываться по-разному, например, ионизацией химических связей или миграцией атомов и ионов, и т.д. Причины отличительного проявления релаксации тоже различны: индивидуальные ионные и электронные свойства, анизотропия [2].

В данной работе получали материал на основе высокотемпературной композиционной шихты системы TaN – HfC с добавкой SiC, который может быть использован в технологии изготовления изделий, работающих при высоких термических нагрузках. В качестве исходного сырья использовали коммерчески доступные порошки TaN, HfC и SiC.

Высокотемпературную шихту получали механохимической активацией TaN с HfC для образования приповерхностных твердых растворов, с последующим добавлением SiC. Данный метод способствует повышению коэффициента диффузии, что дает возможность снизить температуру спекания

материала до плотного состояния. В качестве контрольной готовили шихту экспериментального состава простым измельчением компонентов без механоактивации.

Образцы керамики получали горячим прессованием. Обжиг вели в графитовой форме, в течение 10 мин осуществляли нагревание до температуры выдержки и одновременно повышали давление до 60 МПа, выдержка при максимальной температуре составила 5 мин. Из механоактивированной шихты уже при температуре обжига 1700 °С удалось получить образцы с нулевой открытой пористостью и относительной плотностью 98 % от теоретической. Контрольные образцы даже после обжига при температуре 2100 °С полностью не спеклись, остаточная открытая пористость достигала 3 %.

Разработанный способ позволяет упростить процесс производства сверхвысокотемпературной карбонитридной керамики. При получении шихты не требуется использование сложного и дорогостоящего оборудования. Предлагаемый способ достаточно прост в исполнении и легко контролируется по ходу протекания, не требует специальных условий проведения.

Список литературы

1. Патент № CN115784746A. High-entropy ceramic-based composite material and preparation method thereof: опубл. 14.03.2023 / Sun Yanan, Zhu Shen, Yang Xiaojian.
2. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии. 2001. № 70 (4). 2001. С. 307 – 329.
3. Андриюшкова О.В., Полуобояров В.А., Паули И.А. Механохимия создания материалов с заданными свойствами. Новосибирск: НГТУ, 2010. 352 с.

УДК 66.02

Мезенцев М.А., Мыктыбеков Бахытжан, Пальчиков Д.С., Луппов А.А., Афанасьев Д.В., Воробьев С.В.

Экспериментальные методы исследований конструкционных керамических и композиционных материалов

Мезенцев Михаил Александрович – начальник сектора 20603, mamezentsev@ciam.ru;

Мыктыбеков Бахытжан – к.т.н., начальник отдела 206;

Пальчиков Денис Сергеевич – начальник испытательной лаборатории 025-02;

Луппов Алексей Анатольевич – начальник сектора 20601;

Афанасьев Дмитрий Викторович – начальник сектора 20606;

Воробьев Сергей Владимирович – ведущий инженер.

ГНЦ ФАУ «Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова», Россия, Москва, 111116, Авиамоторная д.2.

Поведены работы по отработке новых методов испытаний, средств измерений и разработке новых типов образцов, экспериментальной оснастки с целью получения расчетных значений характеристик керамических и композиционных материалов при высоких температурах. В результате работы получены патенты на опытный образец из слоистых композиционных материалов для испытаний на растяжение в направлении толщины и метод определения предела прочности при растяжении керамических и композиционных материалов с нагревом образца до заданной температуры с определенной скоростью при помощи инфракрасных тороидальных ламп.

Ключевые слова: испытания, керамический материал, экспериментальная оснастка, прочность.

Experimental methods for studying structural ceramic and composite materials

M.A. Mezentsev, B. Myktybekov, D.S. Palchikov, A.A. Luppov, D.V. Afanasyev, S.V. Vorobyev.

Central Institute of Aviation Motors by name P.I. Baranov

Work has been carried out to develop new test methods, measuring instruments and develop new types of samples and experimental equipment in order to obtain calculated values of the characteristics of ceramic and composite materials at high temperatures. As a result of the work, patents were obtained for a prototype of layered composite materials for tensile testing in the thickness direction and a method for determining the tensile strength of ceramic and composite materials with heating the sample to a given temperature at a certain speed using infrared toroidal lamps.

Keywords: testing, ceramic material, experimental equipment, strength.

1 Введение

Для перспективных деталей и узлов горячего тракта газогенератора авиационного двигателя предъявляются высокие требования к конструкции и характеристикам материалов, которые должны обеспечивать следующие параметры: рабочая температура до 1500°C, стойкость к высоким перепадам температур, возникающим при нагреве и охлаждении двигателя, статическая кратковременная прочность 250 – 300 МПа при температуре более 1000°C, высокий коэффициент теплопроводности, высокие характеристики ударной вязкости и большое сопротивление развитию трещин. Конструкция должна компенсировать различные температурные коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) в местах крепления узлов с ответными металлическими деталями.

Для определения некоторого перечня приведенных выше характеристик перспективных конструкционных материалов и конструкций авиационного двигателя требуется проведения большого объема экспериментальных исследований. При этом требуется постоянное развитие различных видов экспериментальных исследований, средств измерений, обеспечивающих и удовлетворяющих требования квалификационным испытаниям материалов и деталей.

2 Разработка слоистого образца из композиционного материала

Понимание механического поведения композиционных материалов (КМ) при нагружении, знание характеристик физических свойств конструкционных материалов, таких как модуль упругости, модуль сдвига и коэффициент Пуассона, является основой для применения их в качестве конструкционных материалов. Хотя композиционные материалы анизотропны по своей природе, во многих случаях их свойства предполагаются однородными с точки зрения макромеханики и в расчет принимаются усредненные механические свойства, что приводит к их неэффективному применению. В случае рассмотрения трансверсально-изотропной структуры КМ (направления в плоскости изотропии, и нормальное направление к плоскости изотропии или трансверсальное направление) описание линейной связи между напряжениями и деформациями трансверсально-изотропного композиционного материала при плоском напряженном состоянии необходимо иметь шесть упругих постоянных. Наиболее трудно реализуемым и практически невыполнимым, является определение упругих и прочностных свойств КМ в направлении толщины КМ (трансверсальное направление). Для определения упругих и прочностных характеристик в этом направлении невозможно изготовить длинные

стандартные образцы, в связи с чем необходимо другое исполнение образцов.

Разработанный образец из слоистых композиционных материалов для испытаний на растяжение в направлении толщины [1] представляет собой пластину, включающую захватные части и расположенную между ними рабочую часть 1. При этом захватные части выполнены в виде параллельно расположенных соответствующих балок 2 и 3, оси которых перпендикулярны оси рабочей части 1 образца. Один конец каждой из балок 2 и 3 жестко связан с соответствующим концом рабочей части 1 образца, а свободные концы предназначены для взаимодействия с нагружающим устройством (на чертеже не показана). Образец снабжен опорой 4, размещенной между балками 2 и 3 в средней их части и предназначенной для взаимодействия с последними (Рисунок 1). Опора 4 может быть выполнена шарнирной, в виде металлической, керамической пластины, или в виде слоя адгезионного материала, закладываемого между балками 2 и 3 в процессе изготовления образца. Кроме того, при определении упругих характеристик исследуемого слоистого композиционного материала опора 4 может быть выполнена в виде перемычки из материала образца, жестко связанной с балками.

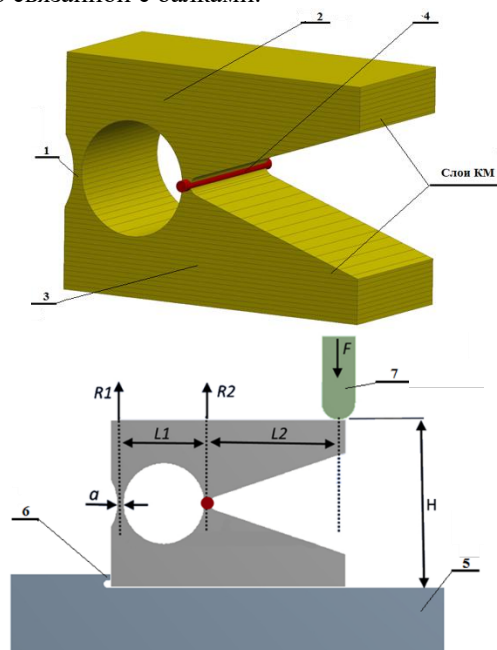


Рисунок 1 - Образец из слоистых композиционных материалов для испытаний на растяжение в направлении толщины

3 Метод определения предела прочности при растяжении керамических и композиционных материалов

Определение упругих характеристик материалов достигается за счет того, что при осуществлении способа определения предела прочности при растяжении керамических и композиционных материалов, включающего нагрев образца до заданной температуры с определенной скоростью выполняется при помощи инфракрасных тороидальных ламп [2].

Плоский образец 1 из керамического или конструкционного материала с рабочей зоной 2, величина которой составляет 5 – 10 мм, закрепляют в захватах 3 нагружающего устройства, при этом размещают нагреватели, выполненные в виде инфракрасных тороидальных ламп 5. В процессе нагрева фокусируют тепловые лучи 6 инфракрасных тороидальных ламп 5 под углом $15^\circ - 75^\circ$ на ограниченную рабочую зону 2 плоского образца 1. Высокая скорость теплового излучения инфракрасных тороидальных ламп 5 позволяет расширить диапазон скоростей нагрева рабочей зоны 2 плоского образца 1 от $50\text{ }^\circ\text{C/s}$ до $1500\text{ }^\circ\text{C/s}$. Измерение деформации плоского образца 1 выполняется в границах рабочей зоны 2 при помощи шупов 7 высокотемпературного контактного экстензометра 8, а измерение температуры рабочей зоны 2 плоского образца 1 осуществляется при помощи тепловизора 9 (рисунок 2).

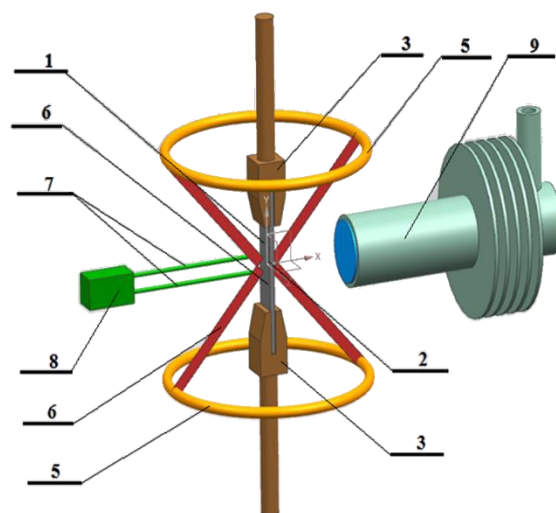


Рисунок 2 - Схема испытаний для определения предела прочности при растяжении керамических и композиционных материалов

4 Заключение

В результате работы:

- разработан образец из слоистых композиционных материалов для испытаний на растяжение в направлении толщины и выпущен патент [1];
- разработан метод определения предела прочности при растяжении керамических и композиционных материалов и выпущен патент [2].

Список литературы

- 1 Патент № 2798326, РФ. Образец из слоистых композиционных материалов для испытаний на растяжение в направлении толщины образца/ Мыктыбеков Б., Луппов А.А., Мезенцев М.А., Пальчиков Д.С., Афанасьев Д.В., заявитель ФАУ «ЦИАМ им. П.И. Баранова» 20.12.2022.
- 2 Патент № 2794108, РФ. Способ определения предела прочности при растяжении керамических и композиционных материалов/ Мыктыбеков Б., Луппов А.А., Мезенцев М.А., Пальчиков Д.С., заявитель ФАУ «ЦИАМ им. П.И. Баранова» 07.10.2022.

УДК 691.175

Корниенко М.Ю., Алексеев А.А., Носов А.А., Климов А.А., Иванова О.И.

Влияние добавок высокодисперсных частиц на структуру и свойства ПКМ

Корниенко Михаил Юрьевич – заместитель генерального директора по оборонной тематике – директор отделения; vniiim@rosatom.ru

Алексеев Антон Анатольевич – ведущий инженер;

Носов Алексей Александрович – заместитель директора отделения по оборонной тематике – начальник отдела;

Климов Алексей Александрович – старший научный сотрудник; Иванова

Ольга Ивановна – ведущий инженер.

АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Россия, Москва, 123098, ул. Рогова, дом 5а.

В работе проведено формирование трубчатого полимерного композита, армированного углеродными нановолокнами, с повышенными прочностными свойствами. Показано, что образование высокоориентированных граничных слоев и более однородной структуры матрицы способствует повышению предела прочности на растяжение до ~400 МПа.

Ключевые слова: полимерный композит, углеродные нановолокна, модификация, вакуумная инфузия.

Analysis of regulatory documents in order to identify signs of hazardous production facilities in warehouses of oil refineries

Kornienko M.Yu., Alekseev A.A., Nosov A.A., Klimov A.A., Ivanova O.I.

Advanced Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A.A. Bochvar, Moscow, Russian Federation

The work involved the formation of a tubular polymer composite reinforced with carbon nanofibers with increased strength properties. It has been shown that the formation of highly oriented boundary layers and a more uniform matrix structure contributes to an increase in tensile strength to ~400 MPa.

Keywords: polymer composite, carbon nanofibers, modification, vacuum infusion.

Углепластики нашли широкое применение в качестве материалов несущих элементов конструкций благодаря высоким показателям удельной прочности и жесткости. Большие перспективы появились с открытием способов повышения свойств полимерных матриц путем модифицирования различными типами мелкодисперсных частиц, которые влияют на процесс формирования и структуру композита.

Цель работы – исследование влияния модифицирования углеродными нановолокнами на структуру и свойства трубчатого полимерного композита.

В начале производится формирование волокнистого каркаса в трех направлениях из жгута углеродных волокон на намоточной машине с применением металлического лайнера для создания внутреннего отверстия композитной заготовки.

После чего для повышения прочностных свойств производится допирование связующего из полифенилсульфида углеродными нановолокнами. Улучшение указанных свойств связано с увеличением плотности физических узлов сетки зацепления и взаимодействием наночастиц с поверхностью наполнителя. Для этого проводилось смешивание в планетарной мельнице нановолокон со связующим. Масса мелющих тел при этом составила 30 % от общего количества состава.

Для проведения вакуумной инфузии углеродного волокнистого каркаса на металлическом лайнере осуществляется подготовка герметичной формы из термовакуумной пленки. Вырезается вакуумная

пленка и помещается в получившийся конверт лайнированный волокнистый каркас. На края каркаса с обеих сторон наматывается жертвенная ткань и сверху одевается спиральная трубка, а внутрь спиральной трубки вставляется проводящая трубка для подачи пропитывающего раствора. Пропитка предварительно намотанного полимерной нитью волокнистого каркаса на металлическом лайнере производится в вакууме. После пропитки проводящие трубки перекрываются зажимами и по истечении времени выдержки вакуумный пакет вскрываются и пропитанная заготовка извлекается. После чего заготовка загружалась в вакуумную печь для проведения отверждения связующего и завершения создания армированной полимерной матрицы в вакууме и далее производится извлечение готового композита.

В результате электронного микроскопического анализа было установлено, что допирование полимерной матрицы нановолокнами приводит к превращению надмолекулярной структуры полимера в анизотропную, особенно на границе раздела между частицами и матрицей, где образуется высокоориентированный граничный слой полимера толщиной ~15 мкм. Это, очевидно, связано с высокой энергетической активностью поверхности вводимых наночастиц.

Образование высокоориентированных граничных слоев и более однородной структуры матрицы способствует повышению предела прочности на растяжение полученного трубчатого композита по данным проведенного испытания до ~400 МПа.

УДК 537.533.9

Андронов А.А., Сальников С.А., Клишкин Т.О., Нестеренко А.К.

Формирование керамического слоя теплозащитных покрытий на основе YSZ керамики в форвакуумной области давленийАндронов Артем Андреевич – аспирант; artem.andronov.98@bk.ru

Сальников Сергей Алексеевич – магистрант ПИШ;

Клишкин Тимур Олегович – магистрант ПИШ;

Нестеренко Алексей Константинович – магистрант ПИШ;

ФГБОУ ВО «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники»,

Россия, Томск, 634050, Ленина проспект, дом 40.

В статье рассмотрен способ формирования керамического слоя теплозащитного покрытия путем испарения твердотелой керамической мишени (YSZ) пучком электронов в форвакуумной области давлений. Определен фазовый состав получаемых покрытий, показано, что при температуре подложки 600°C преобладает тетрагональная фаза. Так же получены сколы поперечного сечения, полученные с помощью растрового электронного микроскопа

Ключевые слова: керамические покрытия, электронно-лучевое напыление, форвакуумные плазменные источники электронов.

Formation of a ceramic layer of thermal protective coatings based on YSZ ceramics in the forevacuum pressure range

Andronov. A.A., Salnikov S.A., Klimkin T.O., Nesterenko A.K.

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics

The article considers a method for forming a ceramic layer of a heat-protective coating by evaporation of a solid-state ceramic target (YSZ) by an electron beam in the forevacuum pressure range. The phase composition of the coatings obtained was determined, and it was shown that at a substrate temperature of 600 °C, the tetragonal phase prevails. The cross-sectional chips obtained using a scanning electron microscope were also obtained

Keywords: ceramic coatings, electron beam sputtering, forevacuum plasma electron sources.

Газотурбинный двигатель (ГТД) известен как "сердце" установок для газоперекачки, который может обеспечивать перекачку газа в больших объемах. Чтобы сделать ГТД более эффективным необходимо повысить рабочую температуру газа [1]. С увеличением температуры компоненты двигателя будут подвергаться более серьезным испытаниям в суровых условиях эксплуатации, таким как горячая коррозия, высокие поверхностные напряжения и сильное окисление. Единственным возможным способом снизить рабочую температуру поверхности лопатки является нанесение теплозащитного керамического покрытия. Одним из современных материалов для таких покрытий является YSZ (диоксид циркония, частично стабилизированный оксидом иттрия).

Для формирования керамического слоя на основе YSZ керамики используют ряд различных методов [2], таких как APS (атмосферно плазменное напыление) и EB-PVD (электронно-лучевое осаждение из паровой фазы), но еще одним новым методом является электронно-лучевое испарение в форвакуумной области давлений. Одним из ключевых преимуществ данного метода является нейтрализация заряда, скопившегося на поверхности керамической мишени, с помощью ионов пучковой плазмы, образовавшихся при прохождении электронного пучка сквозь атмосферу камеры. Эти же ионы можно использовать для травления (очистки) подложки или изменения свойств покрытия при подаче отрицательного потенциала на подложку.

Схема экспериментальной установки представлена в [3]. Суть эксперимента заключается во взаимодействии электронного пучка, полученного в

результате эмиссии электронов из плазменного катода, с мишенью на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия ($ZrO_2+5-7\%Y_2O_3$). В результате постепенного повышения мощности пучка (для предотвращения взрывного вскипания мишени) керамика прогревалась и следом начинала испаряться. Пары, полученные при испарении, оседали на поверхность образца (подложки) и формировали покрытие.

Согласно исследованиям, для таких покрытий характерна именно тетрагональная фаза. Чтобы исключить фазовый переход при изменении температуры, воздействующей на керамическое покрытие, применяется частичная стабилизация оксидом иттрия.

На рисунке 1 представлены спектры рентгеновской дифракции покрытий и сколы поперечного сечения. Согласно данным рентгеновской дифракции, синтезированные покрытия демонстрируют интенсивные линии фаз, характерные для диоксида циркония. Никаких отражений от подложки не обнаружено, что свидетельствует о формировании достаточно протяженного слоя. На рентгенограммах образцов, нанесенных при температуре 400°C (рис. 2 а), видны отражения от моноклинной и тетрагональной фаз. В этом случае объемный процент фаз в покрытиях составлял ~58 об.% моноклинных и ~42 об.% тетрагональных. При повышении температуры до 500°C (рис. 2 в) содержание моноклинных фаз резко уменьшается до ~11 об.%, а при 600°C (рис. 2 б) преобладает объемная доля тетрагональной фазы, составляющая ~99 об.%.

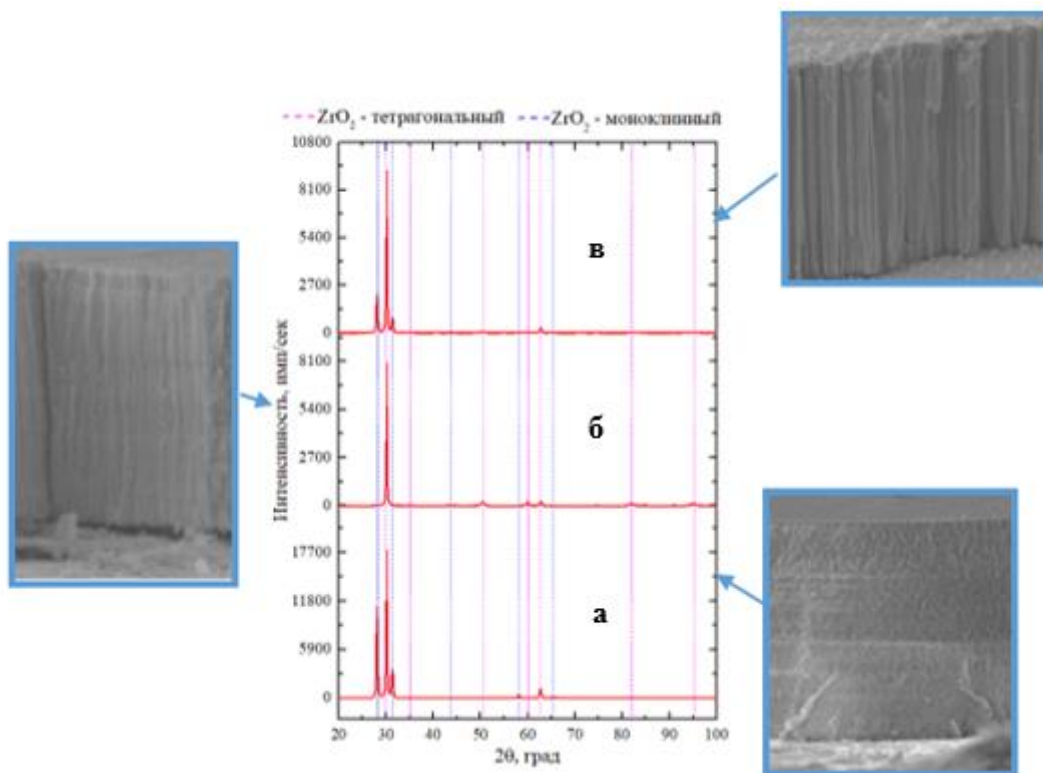


Рисунок 1 – Спектры рентгеновской дифракции покрытий и сколы поперечного сечения

Результаты проведенных исследований показали возможность нанесения покрытий из циркониевой керамики форвакуумным электронным источником. В результате проведенных исследований получен фазовый состав покрытия и поперечный скол отражающий различие морфологии в зависимости от температуры подложки. Дальнейшие исследования будут направлены на измерение микротвердости, износостойкости и шероховатости получаемых покрытий.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-10026, <https://rscf.ru/project/24-79-10026/>

Список литературы

- Heydari P. A review on functionally graded thermal barrier coatings (FG-TBC) fabrication methods in gas turbines // *Am. J. Mech. Mater. Eng.* 2022. V. 6. № 2. P. 18. DOI: <https://doi.org/10.11648/j.ajmme.20220602.12>.
- Будиновский С. А., Чубаров Д. А., Матвеев П. В. Современные способы нанесения теплозащитных покрытий на лопатки газотурбинных двигателей (обзор) // *Авиационные материалы и технологии.* 2014. № S5. С. 38. DOI: <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2014-0-s5-38-44>.
- Electron-beam synthesis of ceramic- and boron-based coatings / A. V. Tyunkov, A. A. Andronov, D. B. Zolotukhin, Yu. G. Yushkov // *Physica Scripta.* – 2023. – Vol. 98, No. 6. – P. 065930. – DOI 10.1088/1402-4896/acd08d. DOI: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=61382098>.

УДК 666.762 + 620.193.5 + 620.18

Антипов Е.А., Астапов А.Н., Жестков Б.Е., Погодин В.А., Смирнов А.В., Сукманов И.В.

Новый методологический подход к созданию высокотемпературных УККМ

Антипов Евгений Алексеевич – к.т.н., начальник лаборатории;

Астапов Алексей Николаевич – к.т.н., доцент; lexxa1985@inbox.ru ;

Жестков Борис Евгеньевич – к.т.н., начальник лаборатории;

Погодин Вениамин Александрович – ведущий инженер;

Смирнов Александр Владимирович – инженер-конструктор 2 категории;

Сукманов Игорь Владимирович – инженер.

¹ АО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения», Россия, Московская область, Сергиево-Посадский г.о., Хотьково, ул. Заводская, дом 34.

² ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Россия, Москва, 125993, Волоколамское шоссе, дом 4.

³ ФАУ «Центральный аэрогидродинамический институт имени профессора Н.Е. Жуковского», Россия, Московская область, Жуковский, ул. Жуковского, дом 1.

В статье рассмотрен новый методологический подход к созданию высокотемпературных углерод-керамических композиционных материалов (УККМ). Технология получения УККМ включает следующие стадии передела: получение наполненной углепластиковой заготовки, карбонизация, высокотемпературная термическая обработка (ВТО), пироуплотнение (ПУ). Отличительной особенностью технологии является интегрирование в объем углеродного наполнителя частиц реакционной смеси, обеспечивающих синтез in situ керамической составляющей матрицы на стадиях карбонизации и ВТО. Подход успешно апробирован при изготовлении УККМ в системе C/C – карбиды, бориды переходных металлов IV и V групп. Представлены результаты газодинамических испытаний образцов из полученного УККМ.

Ключевые слова: УККМ, синтез in situ, газодинамические испытания, окисление, абляция

A new methodological approach to the development of high-temperature CCCMs

Antipov E.A.¹, Astapov A.N.², Zhestkov B.E.³, Pogodin V.A.², Smirnov A.V.¹, Sukmanov I.V.²

¹ Central Research Institute of Special Engineering, Khotkovo, Moscow Region, Russian Federation.

² Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russian Federation.

³ Central Aerohydrodynamic Institute, Zhukovsky, Moscow Region, Russian Federation.

The paper considers a new methodological approach to the creation of high-temperature carbon-ceramic composite materials (CCCM). The technology of obtaining CCCM includes the following stages of conversion: obtaining filled carbon fiber blank, carbonization, high-temperature heat treatment (HTT), pyrocarbon sealing (PS). A distinctive feature of the technology is the integration of reaction mixture particles into the volume of the carbon filler, providing synthesis in situ of the ceramic component of the matrix at the stages of carbonization and heat treatment. The approach has been successfully tested in the fabrication of CCCM in the system C/C – carbides, borides of transition metals of groups IV and V. The results of gas-dynamic tests of samples from the obtained CCCM are presented.

Keywords: CCCM, synthesis in situ, gas-dynamic tests, oxidation, ablation

Углерод-углеродные и углерод-керамические композиционные материалы (УУКМ и УККМ) рассматриваются как высокоперспективные для конструкций и систем тепловой защиты элементов спускаемых аппаратов и жаровых труб. Основным недостатком данных материалов – низкая стойкость к окисляющим компонентам газовых сред. Модификация матриц является эффективным методом повышения их антиокислительных свойств, устойчивости к эрозии и абляции [1].

За последние годы в разработке технологий изготовления УККМ были достигнуты значительные успехи. Самыми широко используемыми в мире технологиями получения керамических матриц являются:

- 1) химическая инфильтрация/осаждение из газовой фазы (CVI/CVD);
- 2) инфильтрация и пиролиз полимеров (PIP);
- 3) реактивная инфильтрация расплава (RMI);
- 4) инфильтрация суспензии/шликера (SI).

В рамках настоящей работы предложен новый методологический подход к созданию высокотемпературных УККМ. Ниже представлены отличительные особенности предлагаемого подхода от известных.

1) Изготовление УККМ полностью реализуется в рамках классического технологического процесса получения изделий из УУКМ и включает следующие операции: изготовление углепластиковой заготовки с включением в объем углеродного наполнителя частиц реакционной смеси, карбонизация, высокотемпературная термическая обработка (ВТО), пироуплотнение (ПУ).

2) Интегрирование в объем углеродного наполнителя полидисперсных частиц реакционной смеси обеспечивает регулируемый синтез in situ и спекание керамической составляющей матрицы на стадиях карбонизации и ВТО.

3) Варьирование дисперсностью реагентов и параметрами режима ВТО (скорость нагрева,

максимальная температура, остаточное давление, продолжительность изотермы) позволяет управлять кинетикой взаимодействия *in situ*, полной конверсии и спекания. Так, например, если при получении композита степень превращения по исходным компонентам матрицы не достигает 100 %, то формируемая структура характеризуется наличием множества несплошностей. С одной стороны, это снижает механические свойства композита, но увеличивает его термомеханическую устойчивость за счет минимизации контактных и термических напряжений. С другой стороны, это позволяет по мере увеличения температуры в процессе эксплуатации расходовать часть тепла на продолжение синтеза *in situ*, что обеспечивает дополнительное спекание и уплотнение матрицы при одновременном снижении общей тепловой нагрузки на композит. Более того, часть формирующихся оксидов принимает участие в процессах доспекания и образования смешанных фаз, что в некоторой степени приводит к торможению массопереноса кислорода, и, следовательно, к снижению скорости окисления.

Предложенный подход успешно апробирован при изготовлении УККМ в системе С/С – карбиды, бориды переходных металлов IV и V групп периодической системы химических элементов. В качестве исходного сырья для приготовления реакционной смеси использовали порошки тугоплавких металлов, карбидов и боридов. Порошки в определенном соотношении совмещали с раствором фенолформальдегидного связующего. Получение УККМ осуществляли в соответствии с отмеченными выше стадиями технологического процесса. Средние значения открытой пористости, кажущейся и истинной плотностей композита составили 13,4 %, 2,04 и 2,36 г/см³ соответственно.

Установлена последовательность взаимодействия реагентов с учетом образования аморфного углерода при пиролизе связующего. На стадии карбонизации происходит образование карбидов. На стадии ВТО открывается возможность для борирования карбидов. Это обуславливает переход системы в более термодинамически устойчивое состояние с образованием диборидов.

Проведена серия огневых испытаний полученного УККМ в условиях аэродинамического обтекания и неравновесного нагрева скоростными потоками окислительных газов, моделирующих как внешнюю (для спускаемых аппаратов), так внутреннюю (для жаровых труб) задачи аэродинамики и теплопереноса.

Огневые испытания, моделирующие внешнюю задачу, проводили в ФАУ «ЦАГИ» на аэродинамическом стенде ВАТ-104, оснащенном индукционным плазмотроном [2]. Образцы из УККМ

испытывали в условиях газодинамического обтекания и ступенчатого нагрева воздушной плазмой при скорости потока 4,5-4,8 км/с и энтальпии торможения 50-55 МДж/кг. Давление торможения P_0 изменяли от 5 до 25 кПа с шагом 5 кПа. Выдержка на каждой ступени составляла 60 с, а на последней – 140 с. В процессе газодинамического эксперимента температура лицевой поверхности T_w изменялась до 2700 К. Средняя скорость потери массы образцами за все время эксперимента составила 3,99 мг/с. Оценочное значение константы скорости совместной гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода на поверхности образцов при температуре $T_w = 2700$ К составило $K_w \approx 30$ м/с.

Огневые испытания, моделирующие внутреннюю задачу, проводили в АО «ЦНИИСМ» на плазмотроне ЭДГ-200М в потоке воздуха, набегающем со скоростью 300 м/с при абсолютном давлении 0,11 МПа. Длительность огневого испытания составляла 300 с при температуре 2000 °С с кратковременным (до 30 с) выбросом до температуры 2300 °С.

Установлено, что при окислении УККМ на его поверхности образуется гетерогенная оксидная пленка, представленная главным образом смешанными растворами оксидов переходных металлов IV и V групп с широкими областями гомогенности, а также закапсулированными частицами карбидов и боридов. Показано, что окисление композита протекает преимущественно в диффузионном режиме благодаря снижению газопроницаемости пленки в результате перехода ряда фаз в жидкотекучее состояние по мере увеличения рабочей температуры.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10258-П, <https://rscf.ru/project/22-79-41035/>.

Список литературы

1. Астапов А.Н., Жаворонок С.И., Курбатов А.С., Рабинский Л.Н., Тушавина О.В. Основные проблемы при создании систем тепловой защиты на базе структурно-неоднородных материалов и методы их решения // *Теплофизика высоких температур*. – 2021. – Т. 59, №. 2. – С. 248 – 279. DOI: 10.31857/S0040364421020010.
2. Жестков Б.Е., Астапов А.Н., Маневич О.М., Плугин В.В., Сенюев И.В., Ртищева А.С., Штапов В.В. Методика исследования каталитической активности образцов поликристаллических и кристаллических материалов // *Материалы XXXIII научно-технической конференции по аэродинамике. Пос. Володарского МО, 15-16 декабря 2022.* – Жуковский: ЦАГИ, 2022. – С. 59.

УДК 620.16

Бердов Р.Д., Волков Н.Н., Волкова Л.И., Цацуев С.М.

Особенности огневых испытаний сопловых насадков из углерод-керамических композиционных материалов

Бердов Роман Дмитриевич – к.т.н., старший научный сотрудник, berdovrd@mail.ru;

Волков Николай Николаевич – к.ф.-м.н., начальник отдела;

Волкова Лариса Ивановна – д.т.н., главный научный сотрудник;

Цацуев Сергей Михайлович – к.т.н., начальник сектора;

АО ГНЦ «Центр Келдыша», Россия, Москва, 125438, Онежская ул., дом 8.

В статье описаны особенности стендовых исследований работоспособности сопловых насадков из композиционного материала типа C/SiC. Представлена модель расчета теплового состояния и процессов деструкции насадков. Проведен анализ экспериментальных данных стендовых испытаний модельных сопловых насадков, и выделены факторы определяющие условия работы материала насадков при стендовой обработке.

Ключевые слова: сопловой насадок, композиционный материал, огневое испытание, разрушение

Features of fire tests of nozzle extensions made of carbon-ceramic composite materials

Berdov R.D., Volkov N.N., Volkova L.I., Tsatsuev S.M.

JSC “Keldysh Research Center”, Moscow, Russian Federation

The article describes the features of bench performance studies of nozzle extensions made of C/SiC composites. A model for calculating the thermal state and processes of destruction of nozzle extensions is presented. The analysis of experimental data from bench tests of model nozzle extensions is carried out, and the factors determining the working conditions of the nozzle extensions material during bench testing are highlighted.

Keywords: nozzle extension, composite material, fire test, destruction

Применение композиционных материалов для создания неохлаждаемых сопловых насадков (НСН) в жидкостных ракетных двигателях (ЖРД) позволяет уменьшить массу двигателя и повысить степень расширения сопла для верхних ступеней ракет, что приводит к повышению удельного импульса и, как следствие, увеличению выводимой полезной нагрузки. Известны работы по внедрению НСН из углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) для двигателей RL10-2B, Vinci, 11Д58М, РД861К [1, 2]. Несмотря на свои выдающиеся характеристики изделия из УУКМ подвержены термохимическому разрушению при их обтекании высокотемпературным окислительным потоком. Использование высокотемпературных керамических композиционных материалов для создания НСН позволит расширить рабочие температурные диапазоны НСН за счёт минимизации процессов поверхностного разрушения материала. При экспериментальном исследовании работоспособности и термохимической стойкости образцы НСН в ходе испытаний подвергаются комбинированным нагрузкам. В настоящей работе проводится анализ расчетной модели процессов деструкции углерод-керамических композиционных материалов (УККМ) типа C/SiC или УУКМ с покрытием типа SiC и имеющихся данных огневых испытаний НСН с целью выделения значимых факторов, определяющих процессы деструкции, а также особенностей стендовых испытаний таких материалов.

Рассматривается доработанная модель [3] описания теплового состояния и процессов деструкции насадков из УККМ типа C/SiC или из УУКМ с покрытием типа SiC при обтекании

поверхностей насадка потоком продуктов сгорания ЖРД. Математическая модель позволяет описывать процессы: прогрева материала, окисления SiC с образованием пленки SiO₂, её плавления, течения и испарения с открытой поверхности. Несмотря на упрощенное представление протекающих процессов разрушения материала, данная модель позволяет описывать наиболее значимые процессы. На основе анализа уравнений определены основные факторы процесса разрушения УККМ насадков, к ним относятся: температура стенки, статическое давление, продольный градиент давления, состав продуктов сгорания. В свою очередь температура стенки является определяемым параметром тепловой задачи и зависит от процесса разрушения материала. В натуральных ЖРД часто используются газовые завесы в пристеночной зоне, а применение НСН приводит к формированию в зоне его расположения тепловой завесы из-за «захолаживания» пограничного слоя в зоне регенеративно охлаждаемой части сопла. Наличие завес необходимо учитывать при определении значений параметров.

Воспроизведение при экспериментальном моделировании всех описанных особенностей не представляется возможным, поэтому выделяют ряд факторов, влияние которых считается определяющим в процессах нагрева и разрушения образцов НСН.

С другой стороны испытания в наземных стендовых условиях сами вносят дополнительные воздействия. Например, при моделировании высотных условий применяют специальные устройства – газодинамические трубы с барокамерой над НСН, которые в большинстве случаев не могут создать штатное разрежение, что приводит к необходимости испытывать укороченные насадки.

Наличие барокамеры с охлаждаемыми или неохлаждаемыми поверхностями, окна в стенке барокамеры для измерения температуры НСН неконтактным способом приводят к изменению уровня давления на внешней стенке НСН и реализации лучистого теплообмена в соответствии с температурой стенок барокамеры. В работе проводится анализ данных нескольких огневых испытаний НСН из УККМ, по результатам которого обозначенные особенности выделены расчетно-экспериментальным способом.

На данный момент условия работы материала определяются расчетным способом и подтверждаются только измерением температурного поля внешней поверхности образца. Измерения температур неконтактным способом в испытаниях с изолирующим кожухом (барокамерой) требует дополнительного расчетного анализа, так как наличие измерительного окна оказывает существенное влияние на тепловое состояние осматриваемого участка поверхности образца. Отдельно стоит отметить наличие отличного от летных условий перепада давления на стенке НСН. При значительной проницаемости материала НСН может происходить вдув газа из барокамеры в сопло и наоборот, что повлияет на его тепловое состояние и разрушение материала, поэтому следует осуществлять контроль газопроницаемости материала с целью исключения такого воздействия.

На основе приведенных особенностей огневых испытаний НСН можно заключить, что на данный момент существует необходимость в совершенствовании имеющихся расчетных моделей, в средствах контроля условий испытания НСН, а также требуется проводить накопление достоверных экспериментальных данных испытаний НСН и одновременно данных о структурных изменениях материала на поверхности и внутри стенок образца.

Список литературы

1. Межевов А.В., Скоромнов В.И., Козлов А.В., Тупицын Н.Н., Хаспеков В.Г. Внедрение соплового насадка радиационного охлаждения из углерод-углеродного композиционного материала на камеру маршевого двигателя 11Д58М разгонного блока ДМ-SL // Вестник Самарского университета. Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение. 2006. Т. 5. №2-2. С. 260-264. DOI: 10.18287/2541-7533-2006-0-2-2(10)-260-264
2. Pichon T., Lacombe A., Ferrey M., Ellis R., Payne F., Humbert S. RL10B-2 Ground Qualification of an Improved C-C Deployable Nozzle Extension Assembly for Delta IV // 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. 2002. Art. AIAA 2002-3585. DOI: 10.2514/6.2002-3585.
3. Процессы в гибридных ракетных двигателях // под ред. А.С. Коротева. М., Наука, 2008

УДК 666.651.4

Вершинин Д.И., Холодова В.В., Макаров Н.А., Попова Н.А.

Функциональная керамика в системах $\text{Li}_2\text{O-MO-TiO}_2$ ($M=\text{Zn, Mg}$) с относительной диэлектрической проницаемостью $\epsilon_r = 18-28$ Вершинин Дмитрий Игоревич – к.т.н., доцент; D.I.Vershinin@yandex.ru

Холодова Вероника Владимировна – обучающаяся по программе магистратуры;

Макаров Николай Александрович – д.т.н., профессор;

Попова Нелля Александровна – к.т.н., доцент.

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

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

В системах $\text{Li}_2\text{O-MO-TiO}_2$ ($M=\text{Zn, Mg}$) путем подбора спекающих добавок и их концентраций получены плотные керамические материалы со значениями относительной диэлектрической проницаемости ϵ_r в интервале 18-28. Разработанные материалы перспективны для получения по технологии LTCC изделий электротехнического назначения.

Ключевые слова: функциональные керамические диэлектрики, спекающие добавки, LTCC

Functional ceramics in $\text{Li}_2\text{O-MO-TiO}_2$ ($M=\text{Zn, Mg}$) systems with relative permittivity $\epsilon_r = 18-28$

Vershinin D.I., Kholodova V.V., Makarov N.A., Popova N.A.

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

In $\text{Li}_2\text{O-MO-TiO}_2$ ($M=\text{Zn, Mg}$) systems, dense ceramic materials with relative permittivity values of ϵ_r in the range 18-28 were obtained by selecting sintering additives and their concentrations. The developed materials are promising candidates for obtaining electrical products using LTCC technology.

Keywords: functional ceramic dielectrics, sintering additives, LTCC

Интенсивное развитие области беспроводных коммуникаций, авиа- и ракетостроения обуславливает повышенный интерес к совершенствованию электронно-компонентной базы для производства многослойных интегральных схем, полосно-пропускающих фильтров, резонаторов, монополей и т.д. Перечисленные устройства создаются на базе функциональных керамических диэлектриков. При этом основными тенденциями развития является стремление к миниатюризации устройств за счет использования керамики с повышенными значениями относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_r=18-50$ и их производства по технологии низкотемпературного со-обжига керамики (LTCC). Следует отметить, что для внедрения технологии LTCC керамика должна спекаться при температуре ниже 961°C [1-2]. В связи с этим разработка новых составов керамики с $\epsilon_r=18-50$ и температурой спекания $< 961^\circ\text{C}$ весьма актуальна. Необходимый уровень ϵ_r демонстрируют составы в системах типа $\text{Li}_2\text{O-RO-TiO}_2$ ($R = \text{Ba, Ca, Zn, Mg}$) [1-2], а для снижения температуры спекания применяют спекающие добавки. Наиболее перспективно использование добавок, образующих расплав и кристаллизующихся в ходе обжига.

На кафедре химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева в лабораторных условиях разработан ряд керамических материалов в системах $\text{Li}_2\text{O-RO-TiO}_2$ ($R = \text{Zn, Mg}$), отвечающих вышеуказанным требованиям. Кроме этого, сформированы научные основы и разработаны технологические приемы управления составом, структурой и свойствами таких материалов. Для

получения функциональной керамики использовали индивидуальные соединения в системах $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O-MgO-TiO}_2$, основные свойства которых исследованы в работах [3-5]. Для интенсификации спекания использовали добавки в системах $\text{Li}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (LZB, LMB и LBS соответственно), температуры образования расплавов которых не превышают 900°C .

В качестве исходных материалов для синтеза соединений использовали Li_2CO_3 , ZnO , MgO , TiO_2 , аморфный SiO_2 и H_3BO_3 квалификации «ч» и выше. Порошки в соответствии с заданными соотношениями смешивали в валковой мельнице по мокрому способу, а после сушки и грануляции синтез соединений в системах $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O-MgO-TiO}_2$ осуществляли путем прокаливания порошков в воздушной атмосфере при температурах $800-900^\circ\text{C}$ и выдержке 4-8 ч. Порошки спекающих добавок синтезировали путем расплавления сырьевых смесей в тиглях при 900°C с последующей закалкой в проточной воде. Спекающие добавки вводили в количестве от 1,0 до 5,0 мас. %. Полученные шихты измельчали до размера частиц ≤ 10 мкм. Керамические образцы формовали полусухим прессованием в виде дисков $\varnothing 25$ мм при давлении 100 МПа. Обжиг образцов проводили в воздушной среде при $850-950^\circ\text{C}$ с шагом в 50°C . Некоторые из разработанных составов керамики, а также результаты определения их средней плотности ρ_{cp} , открытой пористости P_o , относительной диэлектрической проницаемости ϵ_r и добротности Q представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Структурные и диэлектрические свойства разработанных составов керамики

Основное соединение	Спекающая добавка	Концентрация добавки, мас. %	Температура обжига, °С	$\rho_{ep}, \Gamma/\text{см}^3$	$P_o, \%$	ϵ_r	Q ($f=1$ МГц)
$\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$	LZB	1	850	3,59	9,6	23,3	20,36
			900	3,81	3,7	26,2	39,2
			950	3,87	0,6	28,1	461,3
		3	850	3,55	7,6	21,4	20,44
			900	3,68	1,2	23,8	95,96
			950	3,73	0,4	24,0	1069
		5	850	3,59	3,7	19,2	37,09
			900	3,81	0,6	20,2	166,27
			950	3,87	0,7	20,2	114,14
	LBS	1	850	3,21	21,6	7,3	15,6
			900	3,41	11,4	12,3	35,4
			950	3,50	2,1	13,9	47,5
		3	850	3,26	7,5	11,9	23,3
			900	3,40	2,5	16,1	55,1
			950	3,42	1,5	18,4	137,2
		5	850	3,22	6,3	17,8	9,5
			900	3,33	2,0	18,2	28,5
			950	3,37	1,4	18,3	76,9
$\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$	LMB	1	850	3,15	8,0	18,3	10,86
			900	3,22	1,8	18,6	15,38
			950	3,21	1,7	17,6	14,67
		3	850	3,21	2,8	18,0	13,33
			900	3,24	1,3	18,8	13,15
			950	3,22	1,5	13,6	7,75
		5	850	3,27	2,4	19,6	58,82
			900	3,23	1,0	22,9	43,47
			950	3,22	0,5	23,1	28,57
	LBS	1	850	3,03	18,3	14,8	10,89
			900	3,23	1,7	17,2	15,38
			950	3,23	0,7	18,0	12,44
		3	850	3,21	3,2	16,5	54,23
			900	3,26	1,9	17,3	76,33
			950	3,23	2,3	16,3	18,28
		5	850	3,27	2,7	19,6	9,59
			900	3,24	0,8	22,9	42,91
			950	3,21	0,5	23,1	60,36

Использование выбранных добавок способствует интенсификации спекания керамики, при этом пористости менее 5,0 % удается достичь при всех концентрациях добавок при обжиге свыше 900 °С. Активация спекания в свою очередь приводит к повышению значений ϵ_r и Q . Для керамики $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ с 1,0 мас. % LZB при 950 °С соответствуют максимальные значения $\epsilon_r=28,1$, при этом $Q=461,3$.

Таким образом, путем регулирования химического и фазового состава композиций, концентрации спекающих добавок, а также режима термической обработки, удается управлять процессами спекания, формирования микроструктуры и, как следствие, уровнем диэлектрических свойств керамики.

Список литературы

1. Sebastian M.T. Dielectric materials for wireless communication. Elsevier Science. – 2008. – 688 p.

2. Кондратюк, Р. LTCC – низкотемпературная совместно обжигаемая керамика / Р. Кондратюк // Наноиндустрия. – 2011. – № 2. С. 26-30.

3. George, S. Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of $\text{Li}_2\text{ATi}_3\text{O}_8$ (A=Mg, Zn) Ceramics / S. George, M.T. Sebastian // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2011. – Vol. 8. – Iss.6. P. 1400–1407.

4. Zhou H., Liu X., Chen X., Fang L., Wang Y. $\text{ZnLi}_{2/3}\text{Ti}_{4/3}\text{O}_4$: A new low loss spinel microwave dielectric ceramic / H. Zhou et al. // Journal of the European Ceramic Society. 2012. Vol. 32. Iss. 2. P. 261–265.

5. Pang, Li-Xia. Microwave dielectric properties of low-firing Li_2MO_3 (M= Ti, Zr, Sn) ceramics with B_2O_3 –CuO addition / Li-Xia Pang, Di Zhou // Journal of the American Ceramic Society. 2010. P. 3614-3617.

УДК 666.76:621.039.73

Козлов П. В., Ремизов М. Б., Шайдуллин С.М., Мальцев А.А.

Коррозионные испытания огнеупорных материалов для перспективных печей остекловывания жидких ВАО ФГУП «ПО «Маяк» в расплавах алюмофосфатных и боросиликатных стекол

Козлов Павел Васильевич – к.т.н., начальник лаборатории;

Ремизов Михаил Борисович – к.т.н., ведущий инженер-технолог;

Шайдуллин Сергей Минуллович – начальник группы;

Мальцев Алексей Аркадьевич – начальник группы;

ФГУП «ПО «Маяк», Россия, Озерск, Челябинская обл., 456784, пр. Ленина, дом 31.

Приведены результаты исследований огнеупорных материалов для изготовления кладки ванны электропечи остекловывания ВАО. Определена коррозионная устойчивость материалов при воздействии на них расплавов алюмофосфатных и боросиликатных стекол в статическом и динамическом режимах испытаний. Установлены термовискозиметрические характеристики расплавов стекол.

Ключевые слова: печь остекловывания, высокоактивные отходы (ВАО), коррозионная стойкость, огнеупорный материал, кладка ванны, расплав, вязкость, потеря массы

Corrosion Testing of Refractory Materials Designed for Advanced Furnaces for Liquid HLW Vitrification in Aluminophosphate and Borosilicate Glass Melts at the Mayak PA

Kozlov P. V., Remizov M. B., Shaidullin S. M., Maltsev A. A.

Mayak PA, 31 Lenin Ave., 456784, Ozyorsk, Chelyabinsk region, Russian Federation

The paper presents the results of investigations of refractory materials used as structural materials for the baths of electric furnaces for HLW vitrification. Corrosion resistance has been evaluated for the materials when exposed to aluminophosphate and borosilicate glass melts under static and dynamic testing conditions. Thermoviscosimetric characteristics of the glass melts have been determined.

Keywords: vitrification furnace, high-level waste (HLW), corrosion resistance, refractory material, bath brickwork, melt, viscosity, weight loss

Наиболее распространенной технологией кондиционирования высокоактивных ЖРО является остекловывание. Данный процесс чаще всего реализуется в печах прямого (джоулева) электрического нагрева. Варочный бассейн подобных печей выполнен в виде кладки из огнеупорных материалов, обладающих высокой термической устойчивостью, а также стойкостью к воздействию расплавов стекла.

На ФГУП «ПО «Маяк» подобные плавители применяются в промышленном масштабе с 1987 года.

За прошедший период времени на предприятии отработали расчетный срок и были выведены из эксплуатации пять подобных электропечей. В настоящее время на ФГУП «ПО «Маяк» создается новая, шестая электропечь прямого электрического нагрева, пуск в эксплуатацию намечен в 2026 г. Ориентировочно в 2030 году должен быть запущен в работу новый комплекс остекловывания, на котором жидкие ВАО будут отверждаться как в алюмофосфатное стекло на печах типа ЭП, так и в боросиликатное стекло на малогабаритном плавителе.

Срок службы печей, как правило, лимитируется не общим неудовлетворительным состоянием всей огнеупорной кладки, а разрушением (часто аварийным) ограниченного числа конструктивных элементов варочного бассейна и газового пространства в зонах варки и максимальных температур [1]. Например, скорость коррозии огнеупоров на уровне стекломассы может быть от двух до пяти раз больше, чем на всей площади огнеупорной кладки ниже зеркала стекломассы [2]. К таким элементам, применительно к

печах остекловывания ВАО, прежде всего, относится верхний участок стен варочного бассейна. Существенный вклад также дает межшовная коррозия, возникающая вследствие превышения нормативных зазоров в кладке.

Цель настоящих исследований состояла в поиске наиболее устойчивых в расплавах алюмофосфатных и боросиликатных стекол огнеупорных материалов отечественного и зарубежного производства, применительно к условиям отверждения ВАО. Для этого были проведены испытания образцов ряда современных материалов с несколькими стеклообразующими составами, включающими различное содержание коррозионно-активных компонентов, а также осуществлено сравнение испытанных образцов по показателям коррозионной стойкости (скорость, характер и степень коррозии) и сделан предварительный выбор огнеупоров с наилучшими показателями, перспективных для создания плавителей нового поколения.

Для проведения исследований коррозионных и эрозионных показателей в период с 2014 по 2024 гг. были исследованы более двух десятков различных марок огнеупорных материалов отечественного и зарубежного производства (Италия, Китай). Среди исследованных материалов можно выделить следующие основные группы:

- плавнелитые бадделейтокорундовые огнеупоры – БК-33, БК-37, БК-41, REFEL 1532 FVB, REFEL 1240 FVB, AZS-33, AZS-36, AZS-41, AF2;

- плавнелитые хромалюмоцирконовые огнеупоры – MX-15/6, MX-16, MX-17, MX-18;
- прочие плавнелитые огнеупоры – плавнелитой ZrO_2 , $ZrSiO_4$, ХЛВУ;
- керамические хромалюмоцирконовые огнеупоры – SUPRAL RK30S, SUPRAL RK50S, DIDURITAL RK55, DIDURITAL RK30, AZCS-30B, ХКТ-10, ХКТ-30;
- хромосидный виброналивной керамический огнеупор – ХСМВУ;
- прочие хромистые огнеупоры - IP CRCZ G-50, IP CR G-94, IP CCRZ GC-30, IP CCRZ G-30;
- цирконистые огнеупоры - IP Z HD 69, IP Z HD 65.

Перечень основных групп материалов и их характеристики приведены в таблице 1. Предоставленные материалы исследовались в виде брусков квадратного сечения со стороной от 10 до 15 мм, длиной от 50 до 120 мм.

Для проведения испытаний огнеупорных материалов в качестве коррозионно-активных использовались сред алюмофосфатные и боросиликатные стекла, массовое содержание оксидов в которых варьировалось в следующих пределах:

- алюмофосфатные, % – 48-54 P_2O_5 , 0-6 B_2O_3 , 20-23 Na_2O , 10-14 Al_2O_3 , 5-10 имитаторы компонентов ВАО (SrO , Y_2O_3 , ZrO_2 , MoO_3 , Cs_2O , BaO , La_2O_3 , Ce_2O_3 , MgO , Cr_2O_3 , MnO , Fe_2O_3 , NiO , CaO , SO_3);
- боросиликатные, % – 46-50 SiO_2 , 15-20 B_2O_3 , 17-19 Na_2O , 3-4 Al_2O_3 , 5-10 имитаторы компонентов ВАО (SrO , Y_2O_3 , ZrO_2 , MoO_3 , Cs_2O , BaO , La_2O_3 , Ce_2O_3 , MgO , Cr_2O_3 , MnO , Fe_2O_3 , NiO , CaO , SO_3).

Вязкость расплава является одним из главных факторов, определяющих его коррозионную активность по отношению к огнеупору. В силу этого обстоятельства при исследованиях коррозионной стойкости материалов в расплавах стекол, обладающих различными характеристиками зависимости вязкости от температуры, возможно заключение ошибочных выводов о коррозионной активности некоторых компонентов стекла, в действительности влияющих лишь на вязкость расплава и, таким образом, опосредованно на скорость коррозии в данном расплаве. Чтобы избежать подобных ошибок, разность между вязкостями расплавов необходимо учитывать.

С целью исключить влияние различия вязкости разных составов стекол на скорость коррозии в них, в настоящем исследовании подбирались такие рабочие температуры испытаний для каждого из составов, при которых их вязкость одинакова. Для того чтобы осуществить такой подбор температуры, производилось снятие термовискозиметрической характеристики расплава каждого из стекол. Вязкость стекол исследовали на лабораторных вискозиметрах (вибрационном и ротационном).

Для проведения испытаний была взята за основу методика, разработанная в Государственном институте стекла и заключающаяся в определении потери массы или объема материала в единицу времени контакта огнеупора с расплавом стекла. Детальную характеристику стеклоустойчивости огнеупорных

материалов можно получить только при её комплексном определении в статических и динамических условиях [3].

В статических условиях образцы огнеупоров подвергаются максимальной коррозии по уровню расплава, что определяет характер разъедания при эксплуатации огнеупоров в промышленных стекловаренных печах. Проведение испытаний в статических условиях осуществлялось путем выдержки в течение 100 ч частично погруженных в расплав стекла на глубину около 10 мм образцов огнеупоров в алундовых тиглях.

Испытания в динамических условиях проводились при вращении вокруг продольной вертикальной оси образцов огнеупоров, погруженных на глубину около 20 мм в расплав стекломассы в тигле в течение 100 ч. Скорость вращения образцов, равная 60 об/мин, соответствовала скорости движения стекломассы в печи ЭП-500 2,8 м/мин [4].

При проведении коррозионных испытаний определяли линейную скорость разъедания на уровне стекломассы (мм/сут). Кроме того, проводили замеры сечения образцов примерно по середине глубины погружения. Определяли убыль массы (Δm) для всех исследованных образцов и рассчитывали:

- исходную площадь контакта образцов с расплавом стекла;
- объем части образца, погруженной в расплав;
- величину убыли этого объема.

По значениям этих данных рассчитывали потерю массы образцами, отнесенную к величине поверхности контакта образца с расплавом – $\Delta M / S$ (мг/см²) и величину относительной убыли объема в процентах. Масса образцов в граммах определялась взвешиванием на технических весах с точностью до третьего знака. Площадь контакта рассчитывалась по результатам линейных замеров образцов с точностью до 0,1 мм.

По результатам исследований на данный момент наиболее перспективным (с учетом доступности на рынке России) для высокопроизводительных печей остекловывания типа ЭП-500 является бадделеитокорундовый огнеупор AZS-41 китайского производства «Zhengzhou Yandong Refractories Co», а для малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» – керамический хромалюмоцирконовый огнеупор ХКТ-30 производства НТЦ «Бакор».

Список литературы

1. Анализ службы огнеупорных материалов в ваннах стекловаренных печей / В.Д. Токарев, С.С. Игнатьев, О.Н. Попов // Стекло и керамика. – 2006. – № 5. – С. 19-22.
2. Электрическая варка стекла / Я. Станек / Под ред. Гулояна Ю.А., перев. с чешского Андрияшина Б.С. – М.: Легкая индустрия, 1979. – 248 с.
3. Коррозия и служба огнеупорных материалов в ваннах стекловаренных печей при высокотемпературной варке стекла / С.А. Попов / Обзор / ВНИИЭСМ. – Москва, 1974.
4. Коррозионные испытания плавнелитых огнеупорных материалов в расплавах алюмофосфатных стекол / М.Б. Ремизов, А.А. Казадаев, П.В. Козлов, М.Д. Гаспарян, В.А. Соколов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2015. – № 6. – С. 3-8.

УДК 666.76:621.039.73

Дементьева И. И., Козлов П. В., Ремизов М. Б., Поляков Е. В.

Выбор огнеупорных материалов для изготовления свода электропечей остекловывания высокоактивных отходов

Дементьева Ирина Ивановна – инженер-технолог; iidementeva@yandex.ru.

Козлов Павел Васильевич – к.т.н., начальник лаборатории;

Ремизов Михаил Борисович – к.т.н., ведущий инженер-технолог;

Поляков Евгений Викторович – начальник группы;

ФГУП «ПО «Маяк», Россия, Озерск, Челябинская обл., 456784, пр. Ленина, дом 31.

Приведены результаты исследований огнеупорных материалов для изготовления свода электропечи остекловывания ВАО. Определены прочностные характеристики и кислотостойкость материалов при воздействии на них паров азотной кислоты и азотнокислого раствора.

Ключевые слова: печь остекловывания, высокоактивные отходы (ВАО), кислотостойкость, огнеупорный материал, свод плавителя, предел прочности при сжатии, предел прочности при изгибе, потеря массы

Selection of Refractory Materials Intended as Structural Materials for the Arch of Electric Furnaces for High-Level Waste Vitrification

Dementieva I. I., Kozlov P. V., Remizov M. B., Polyakov E. V.

FSUE Mayak PA, Ozyorsk, Chelyabinsk region, Russian Federation

The paper presents the results of investigations of refractory materials intended as structural materials for the arch of the electric furnace for HLW vitrification. Strength characteristics and acid resistance have been determined for the materials when exposed to nitric acid and nitric acid solution vapors.

Keywords: vitrification furnace, high-level waste (HLW), acid resistance, refractory material, furnace arch, compressive strength, bending strength, weight loss

В настоящее время в радиохимическом производстве, на котором перерабатывается облученное в реакторах ядерное топливо, основной технологией отверждения образующихся жидких ВАО, получившей признание в мире, является остекловывание. На ФГУП «ПО «Маяк» этот способ применяется в промышленном масштабе с 1987 года. Имобилизация жидких ВАО в устойчивый матричный материал происходит в неэвакуируемых плавителях прямого электрического нагрева типа ЭП-500.

За прошедший период времени на предприятии отработали расчетный срок и были выведены из эксплуатации пять подобных электропечей. В настоящее время на ФГУП «ПО «Маяк» продолжается разработка новой шестой электропечи прямого электрического нагрева. При разработке ЭП-6 был тщательно проанализирован опыт эксплуатации ЭП-500/5, а также предыдущих электропечей, с учетом которого была разработана новая конструкция свода с трубными подвесами [1]. Свод с трубными подвесами представляет собой прямоугольную сборную металлическую конструкцию, состоящую из 10 плит единой конструкции. Свод опирается на боковые панели печи, для предотвращения провисания свод крепится к верхней панели при помощи подвесов. Конфигурации плит свода незначительно отличаются между собой вследствие наличия проходок под питатели и контрольно-измерительные приборы. Каждая плита состоит из металлического каркаса и огнеупорных блоков, образующих слой футеровки около 400 мм.

В нормальном технологическом режиме эксплуатации электропечи остекловывания типа ЭП-500 возле холодильников, водоохлаждаемых устройств

и стен конденсируются пары азотной кислоты и газовой фазы. Поэтому в ряде случаев огнеупорные материалы свода печи могут подвергаться воздействию как раствора азотной кислоты, так и ее паров, и, как следствие, механическая прочность огнеупоров может снижаться. Таким образом, надежность огнеупорного материала для изготовления свода печи определяется его прочностными характеристиками после воздействия на него азотнокислого раствора и его паров.

Разработка свода новой шестой электропечи на начальном этапе (с марта 2020 г.) проводилась в тесном взаимодействии со специалистами ОАО «ДИНУР». В период 2020 – 2021 гг. были исследованы материалы пяти марок из продуктовой линейки ОАО «ДИНУР»: МЛП, МКТП-85, МЛБС-70, AZS-60SB и МКРБС-53. По результатам испытаний в качестве материала для изготовления блоков свода ЭП-6 был выбран огнеупорный материал марки МКРБС-53 [2]. Специалистами ФГУП «ПО «Маяк» совместно с кафедрой огнеупоров УрФУ были тщательно изучен широкий круг свойств данного материала, не только коррозионная стойкость его в парах и растворах азотной кислоты, но также прочностные и теплофизические характеристики [3].

С декабря 2021 г. в связи со сложностью по обеспечению сырьевыми компонентами для производства данной огнеупорной продукции предприятие «ДИНУР» приостановило его производство на неопределенный срок. Вследствие чего возникла необходимость в поиске новых огнеупорных материалов для свода ЭП-6, которые не только отличаются высокими показателями качества, но и могут быть поставлены предприятием-изготовителем с учетом текущей экономической обстановки. После

предварительного анализа рынка, для дальнейших испытаний были отобраны следующие материалы: низкоцементный вибролитой бетон на гидравлической связке CERALIT CAST AL58007 производства ООО «Кералит», изделие муллито-кремнеземистое из тиксотропных масс уплотненно МКРТУ-50 производства АО «Боровичский комбинат огнеупоров» (далее АО «БКО») и безцементный муллито-кремнеземистый бетонный материал МКВ-65 производства НТЦ «Бакор» [4]. Для выбранных материалов проведены исследования прочностных характеристик (пределы прочности при сжатии и изгибе) и кислотостойкости в парах азотнокислого раствора и при длительном контакте с азотнокислым раствором.

Для испытаний материалов на кислотостойкость в азотнокислых парах использовали образцы кубической формы с длиной ребра 25 мм. Образцы выдерживали в парах раствора-имитатора влажной среды (массовая концентрация в растворе: HNO_3 – 250 г/л, Cl^- – 1 г/л, PO_4^{3-} – 1 г/л) в течение 100 ч в круглосуточном режиме. В колбу с обратным холодильником заливали испытуемый раствор объемом от 5 до 10 см³ на 1 см² поверхности образца. Образцы подвешивали в колбах на высоту не менее 20 мм над поверхностью раствора при помощи фторопластовых нитей (по одному образцу в колбе). Место соединения обратного холодильника с колбой герметизировали термо- и кислотостойким герметиком на силиконовой основе. Колбы с обратными холодильниками устанавливали на электрическую плитку.

После завершения времени выдержки образцы извлекали из колб и взвешивали во влажном состоянии, затем сушили в сушильном шкафу при 120 °С до постоянной массы. Суммарное время сушки около 8 ч. Высушенные после выдержки в парах кислоты образцы параллельно с образцами, которые не подвергали воздействию паров кислоты, испытывали на гидравлическом прессе RIENLE в диапазоне прикладываемых нагрузок до 100 кН для определения предела прочности при сжатии с учетом направления заливки смеси при формировании огнеупорных блоков на заводе-изготовителе в соответствии с п.6.4 и п.6.5 ГОСТ 4071.1-2021 [5]. На том же прессе определяли предел прочности при изгибе на образцах в виде брусков размером 120x30x30 мм. Во всех испытаниях проводили по пять параллельных измерений.

Определили, что все три тестируемых огнеупорных материала обладают достаточно высокой кислотостойкостью (прочность материалов после воздействия азотнокислых паров снижается не более, чем на 22 % относительно исходного материала). Самыми высокими прочностными характеристиками обладает материал производства НТЦ «Бакор». Его исходная прочность при сжатии составляет 47,1 МПа и после воздействия азотнокислых паров снижается только на 10 % (до 42,3 МПа). Наименьшими прочностными характеристиками из тестируемых материалов обладает огнеупорный материал производства ООО «Кералит». Его исходная прочность

при сжатии составляет 34,0 МПа и после воздействия азотнокислых паров снижается на 18 % (до 27,8 МПа).

Длительные испытания огнеупорных материалов на кислотостойкость проводили по следующей схеме. Исследуемые образцы огнеупоров кубической формы с длиной ребра 35 мм помещали в стаканы, заливали азотнокислым раствором в соотношении Т : Ж = 1 : 5 и выдерживали в течение 1, 2 и 3 мес. Использовали раствор такого же состава, как для испытаний огнеупоров в азотнокислых парах. Два раза в месяц раствор заменяли новым. Далее определяли потерю массы и влагопоглощение тестируемых образцов, а также предел прочности при сжатии на гидравлическом прессе RIENLE. Проводили по три параллельных измерения.

При проведении длительных испытаний отмечен факт значительного снижения прочностных характеристик огнеупорного материала CERALIT CAST AL58007. После контакта с азотнокислым раствором. Предел прочности на сжатие снизился на 42 % относительно прочности исходного материала уже после двух недель выдержки образцов в кислой среде, а через два месяца контакта с азотнокислым раствором снижение достигло 58 % и среднее значение прочности при сжатии составило всего 17,6 МПа. Снижение прочности огнеупорных материалов МКРТУ-50 и МКВ-65 после двух месяцев контакта с азотнокислым раствором составило 13 % и 19 % соответственно. Средние значения предела прочности при сжатии образцов МКРТУ-50 и МКВ-65 после двух месяцев выдержки в кислой среде составляют соответственно 53,9 МПа и 37,1 МПа.

С учетом полученных результатов установили, что оптимальными материалами для изготовления свода электропечи остекловывания являются МКРТУ-50 производства ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» и МКВ-65 производства НТЦ «Бакор». На данный момент проводятся конкурсные процедуры закупки огнеупорных блоков.

Список литературы

1. Результаты разработки конструкции свода электропечи ЭП-250/6 для остекловывания ВАО на ФГУП «ПО «Маяк» / Е.В. Поляков, М.Б. Ремизов, П.В. Козлов, Е.Н. Дубровин [и др.] // Новые огнеупоры. – 2024. – № 3. – С. 14–19.
2. Перспективные огнеупорные материалы ОАО «ДИНУР» для сводов электропечей остекловывания ВАО / П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, Е.В. Поляков, И.И. Дементьева, П.А. Карпец // Новые огнеупоры. – 2022. – № 7. – С. 20–25.
3. Физико-механические характеристики огнеупоров для печи остекловывания жидких высокоактивных отходов / И.Д. Кашеев, К.Г. Земляной, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, Е.В. Поляков, И.И. Дементьева // Новые огнеупоры. – 2023. – № 3. – С. 64–69.
4. Оценка функциональных характеристик перспективных огнеупорных материалов для свода электропечи остекловывания ВАО / И.И. Дементьева, П.В. Козлов, Е.В. Поляков, М.Б. Ремизов [и др.] // Новые огнеупоры. – 2023. – № 7. – С. 8–11.
5. ГОСТ 4071.1-2021 «Метод определения предела прочности при сжатии при комнатной температуре»

УДК 621.762.2:669.27

Дорофеев А.А., Самохин А.В., Фадеев А.А., Синайский М.А., Алексеев Н.В.

Исследование процесса получения дисперсно-упрочненного порошка системы W-Y₂O₃ со сферической формой частиц в термической плазме электродугового разрядаДорофеев Алексей Андреевич – младший научный сотрудник; adorofeev@imet.ac.ru.

Самохин Андрей Владимирович – к.т.н., ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией;

Фадеев Андрей Андреевич – к.т.н., старший научный сотрудник;

Синайский Михаил Александрович – научный сотрудник;

Алексеев Николай Васильевич – к.т.н., ведущий научный сотрудник;

ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН»,

Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект, 49.

В работе рассмотрен способ получения порошка системы W-Y₂O₃, состоящего из частиц сферической формы с размерами 10-50 мкм, реализованный при обработке гранулированного нанопорошка состава W-1.2 масс.% Y₂O₃ в потоке электродуговой термической плазмы аргона. Экспериментально определены условия грануляции нанопорошка методом распылительной сушки и свойства суспензии, состоящей из наночастиц системы W-Y₂O₃, обеспечивающие получение механически прочных нанопорошковых микрогранул округлой формы с однородной внутренней наноструктурой, не содержащей полостей, с выходом гранул с размером менее 60 мкм до 85 %. Установлено влияние параметров процесса плазменной обработки нанопорошковых микрогранул в потоке термической плазмы на морфологию и микроструктуру получаемых сфероидизированных частиц продукта, а также их насыпную плотность и текучесть.

Ключевые слова: вольфрам, плазмохимический синтез, распылительная сушка, плазменная сфероидизация, сферический порошок.

Investigation of the process of obtaining a dispersed-hardened powder of the W-Y₂O₃ system with a spherical particle shape in a thermal plasma of an electric arc discharge

Dorofeev A.A., Samokhin A.V., Fadeev A.A., Sinaisky M.A., Alekseev N.V.

A.A. Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science of the RAS, Moscow, Russian Federation.

The paper considers a method for producing a powder of the W-Y₂O₃ system consisting of spherical particles with dimensions of 10-50 microns, implemented when processing a granular nanopowder of the composition W-1.2wt.% Y₂O₃ in a flow of argon electric arc thermal plasma. The conditions of granulation of nanopowder by spray drying and the properties of a suspension consisting of nanoparticles of the W-Y₂O₃ system have been experimentally determined, ensuring the production of mechanically durable nanopowder microgranules of rounded shape with a homogeneous internal nanostructure containing no cavities, with a yield of granules with a size of less than 60 microns to 85 %. The effect of the parameters of the plasma treatment of nanopowder microgranules in a thermal plasma stream on the morphology and microstructure of the resulting spheroidized product particles, as well as their bulk density and fluidity, has been established.

Keywords: tungsten, plasma chemical synthesis, spray drying, plasma spheroidization, spherical powder.

Материалы на основе вольфрама представляют значительный интерес для развития передовых наукоемких отраслей производства, прежде всего таких как электротехника и термоядерная энергетика. В частности, вольфрам и сплавы на его основе рассматриваются в настоящее время как наиболее перспективные материалы передней стенки термоядерных реакторов будущего, а аддитивные технологии как эффективные способы их промышленного производства [1]. Качество порошков, применяемых в технологиях аддитивного производства (АП), играет ключевую роль в производительности процесса и свойствах получаемых изделий. Металлические порошки, используемые в АП, должны состоять из сферических частиц заданного диапазона размеров, что обеспечивает их текучесть и необходимую насыпную плотность при создании слоя в LPBF процессах, являющихся наиболее распространенными в этой отрасли. Кроме аддитивных технологий, применение сфероидизированных металлических порошков улучшает эксплуатационные характеристики изделий, изготавливаемых и другими

современными методами порошковой металлургии (горячее изостатическое прессование, плазменное напыление, электроимпульсное плазменное спекание и др.).

Повышение физико-механических характеристик сплавов на основе вольфрама достигается при переходе к композитным материалам с упрочняющей дисперсной фазой, в качестве которой могут использоваться керамические частицы, равномерно распределенные в металлической матрице. При уменьшении размеров керамических частиц обеспечивается повышение эффекта упрочнения, однако это может быть достигнуто лишь при равномерном распределении таких частиц в объеме металлической матрицы. Для создания таких материалов предлагается использование композитных порошков, состоящих из частиц вольфрама с равномерно распределенными наночастицами оксида иттрия. Обеспечение равномерного распределения наночастиц в металлической матрице микрочастиц и сохранение такого распределения на всех стадиях формирования итоговых сферических частиц является ключевой задачей, требующей решения при

изготовлении сфероидизированных порошков нанокмозитов. Для решения этой задачи предлагается технологический подход, основанный на грануляции нанопорошков системы W-Y₂O₃, получаемых плазмохимическим синтезом и последующего уплотнения микрогранул оплавлением в потоке термической плазмы [2].

Целью данной работы являлось получение порошка системы W-Y₂O₃ со сферической формой частиц в диапазоне размеров от 10 до 50 мкм, характеризуемого равномерным распределением индивидуальных частиц оксида иттрия, для дальнейшего использования в технологии послойного лазерного сплавления.

Достижение поставленной цели реализовывалось за счет гранулирования нанопорошка состава W-1.2масс.%Y₂O₃ методом распылительной сушки для формирования однородных нанопорошковых микрогранул и их последующей обработки в струе термической плазмы. Экспериментальные исследования процесса распылительной сушки выполнены на установке Buchi Mini Spray Dryer B-290, оснащенной инертным контуром Buchi B-295. Для приготовления суспензии был использован нанопорошок системы W-Y₂O₃ со средним размером частиц 70 нм, полученный на установке плазмохимического синтеза нанопорошков ИМЕТ РАН (Рис. 1). Обработка опытной партии нанопорошковых микрогранул в термической плазме проводилась на установке сфероидизации порошковых материалов ИМЕТ РАН [3].

Физико-химический анализ получаемых порошковых материалов включал в себя исследование гранулометрического состава методом лазерной дифракции, анализ распределения элементов в частицах порошка методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и определение их морфологии с использованием оптической и электронной

микроскопии, анализ содержания углерода и газовых примесей, а также определение технологических свойств – насыпной плотности и текучести.

Для получения механически прочных микрогранул с однородной внутренней структурой были проведены исследования процесса гранулирования при изменении состава и расхода суспензии, подаваемой в ультразвуковую форсунку, и конструкции сушильной камеры. В результате выполненных экспериментов по грануляции нанопорошка на установке распылительной сушки была установлена возможность получения микрогранул с размером преимущественно округлой формы с выходом фракции с размером менее 60 мкм до 85 % (Рис. 2). Установлено, что в экспериментах с малой сушильной камерой (d=150 мм, h=350 мм) увеличение концентрации нанопорошка в суспензии с 40 до 70 масс.% способствует повышению как производительности нанопорошковых микрогранул целевой фракции с 70 до 390 г/ч, так и их выхода с 37 до 70 % соответственно. Экспериментально продемонстрировано, что использование большой сушильной камеры (d=150 мм, h=550 мм) позволяет получать нанопорошковые микрогранулы целевой фракции с выходом до 85 % благодаря более полному завершению сушки гранул за счет увеличения времени пребывания формируемых гранул в потоке горячего сушильного газа.

Обработка опытной партии нанопорошковых микрогранул в термической электродуговой плазме показала возможность получения порошка системы W-Y₂O₃ со сферической формой частиц с размером от 10 до 60 мкм со степенью сфероидизации не менее 90 %. Установлено, что полученные после термообработки в плазме микрочастицы обладают субмикронной структурой различной морфологии, определяемой условиями теплового взаимодействия исходных микрогранул с потоком термической плазмы.

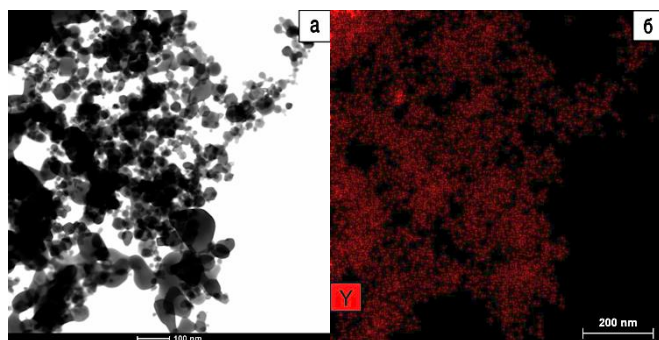


Рисунок 1. ПЭМ-изображение (а) нанопорошка системы W-Y₂O₃ и ПЭМ+ЭДС-изображение (б) карты распределения Y на поверхности наночастиц

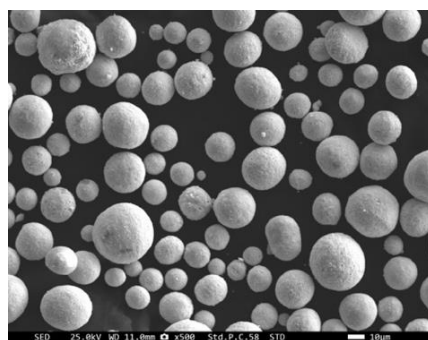


Рисунок 2. РЭМ-изображение микрогранул системы W-Y₂O₃, полученных на установке распылительной сушки

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда No 22-19-00112, <https://rscf.ru/project/22-19-00112/>.

Список литературы

1. L. Howard, G.D. Parker, Xiao-Ying Yu. Progress and challenges of additive manufacturing of tungsten and alloys as plasma-facing materials. *Materials* 2024, 17, 2104.

2. Shan Guo, Zhenhua Hao, Rulong Ma, et al. Preparation of spherical WC-Co powder by spray granulation combined with radio frequency induction plasma spheroidization. *Ceramics International*. 49, 8, 2023, pp. 12372-12380.

3. Патент РФ № 2756327. Плазменная установка для сфероидизации металлических порошков в потоке термической плазмы. 2021 г.

УДК 666.768; 54-185

Тихоненко О.Ю., Лобан О.И., Вялов А.И., Дьяконов В.А.

Применение метода осцилляционной реометрии для исследования свойств фосфатных клеевых композицийТихоненко Ольга Юрьевна – ведущий инженер-технолог; info@kompozit-mv.ru

Лобан Олег Иванович – инженер-технолог 1 кат.;

Вялов Андрей Игоревич – к.т.н., начальник отдела;

Дьяконов Виктор Александрович – к.т.н., начальник отделения;

АО «Композит»,

Россия, г. Королев, Московская обл., 141070, ул. Пионерская, дом 4.

В статье рассмотрены возможности применения метода осцилляционной реометрии для исследования механических свойств фосфатных клеевых композиций. Показана возможность описания экспериментальных данных реометрии алюмофосфатных составов с точки зрения структурного подхода. Приведены зависимости вязкоупругих характеристик композиций от температуры, демонстрирующие практическую пользу от применения метода реометрии при определении температурных режимов отверждения новых фосфатных композиционных материалов.

Ключевые слова: фосфатные клеевые композиции, реометрия, концентрированные дисперсные системы

Application of the oscillatory rheometry method to study the properties of phosphate adhesive compositions

Tikhonenko O.Yu., Loban O.I., Vyalov A.I., Dyakonov V.A.

JSC «Kompozit»

The article discusses the possibility of using oscillatory rheometry method to study mechanical properties of phosphate adhesive compositions. The possibility of describing experimental rheometry data of aluminophosphate compositions from the point of view of a structural approach. The dependences of viscoelastic characteristic compositions on temperature are presented, demonstrating practical benefit of using the rheometry method in determining the temperature conditions for curing new phosphate composite materials.

Keywords: phosphate adhesive composition, rheometry, concentrated disperse systems

Методы реометрии позволяют исследовать реологические свойства всевозможных текучих систем, в том числе неньютоновских, в широком диапазоне скоростей сдвига и температур [1]. Они позволяют не только получить значения вязкоупругих характеристик материалов, а также зафиксировать их изменения во времени и оценить структуру исследуемого образца [2]. Поэтому многие из них нашли широкое применение в исследованиях полимеров, пищевой технологии и нефтяной промышленности [2]. В исследованиях твердеющих систем экспериментальные данные реометрии дополняют результаты, полученные методами термического анализа, позволяют более подробно и точно описать кинетику изменения структуры образцов [3].

Большую группу твердеющих систем составляют всевозможные цементы, представляющие собой минеральные концентрированные дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой. В научно-технической литературе есть упоминания о применении метода реометрии к гидравлическим вяжущим [4-7]. Однако, очень мало данных о исследованиях реологических свойств композиций на химических (фосфатных) связующих [8].

Методом реометрии в осцилляционном режиме исследовали реологические свойства клеевых композиций на основе алюмофосфатных связующих. Изменение реологических параметров наблюдали при комнатной температуре в режиме ступенчатого изменения скорости сдвига от 1 до 50 Гц и при

нагреве от 25 до 200 °С со скоростью 2 °С/мин при постоянной скорости сдвига.

На рисунке 1 приведены частотные зависимости динамической вязкости образцов композиций на основе алюмофосфатного (АФС) и алюмохромфосфатного (АХФС) связующих с дисперсной фазой корунда [9-11]. При одинаковом наполнении композиции на основе АФС обладают значительно меньшей вязкостью в сравнении с составами на АХФС. При малых концентрациях дисперсной фазы в композиции на алюмофосфатном связующем наблюдается участок возрастающей вязкости. Его наличие свидетельствует о изменении режима течения при увеличении скорости сдвига. При увеличении концентрации Al_2O_3 дилатантные участки течения не выявлены.

Экспериментальные данные, соответствующие установившемуся течению, могут быть с высокой достоверностью ($R \geq 99,9\%$) аппроксимированы обобщенным уравнением течения для сдвиговых осцилляций

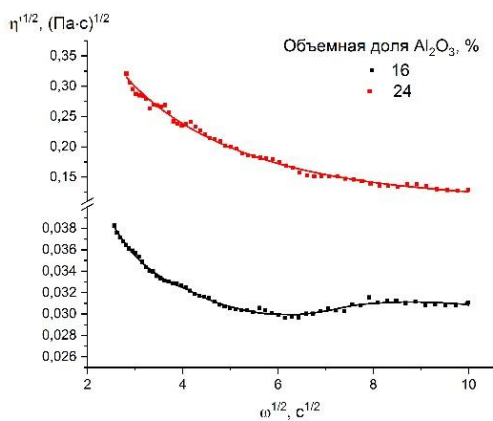
$$\eta^{1/2} = \frac{g'}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta_{\infty}^{1/2}$$

где g' - коэффициент, показывающий степень агрегации частиц; χ' - коэффициент, указывающий на склонность к образованию рыхлых агрегатов; $\eta_{\infty}^{1/2}$ - коэффициент, описывающий вязкость, возникающую при обтекании отдельных частиц [2]. Расчет указанных параметров позволяет оценить характер взаимодействия частиц дисперсной фазы между

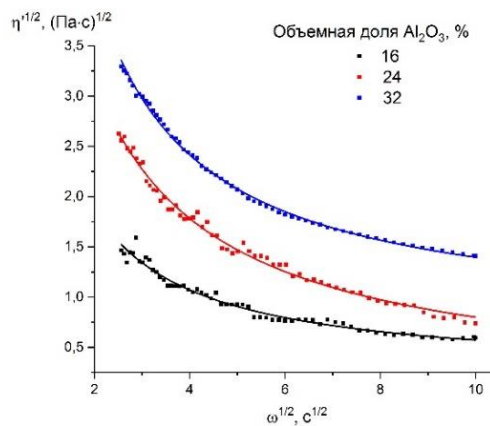
собой и с дисперсионной средой. Для составов на основе алюмохромфосфатного связующего установлено, что увеличение концентрации корунда сопровождается разрушением агрегатов, о чем свидетельствует уменьшение параметра g' от 7,76 до 3,45 и увеличение $\eta_{\infty}^{1/2}$ от 0,06 до 0,23.

На рисунке 2 приведены результаты измерения модулей упругости G' и потерь G'' фосфатных композиций, содержащих в качестве

дисперсной фазы корунд и корунд с добавкой $Al(OH)_3$. Точки пересечения полученных зависимостей соответствуют температурам формирования фазовых контактов в исследуемых системах. Обозначенные температуры можно считать температурами отверждения исследуемых композиций. В то время как по результатам дифференциальной сканирующей калориметрии, приведенным на рисунке 3, их нельзя определить однозначно.

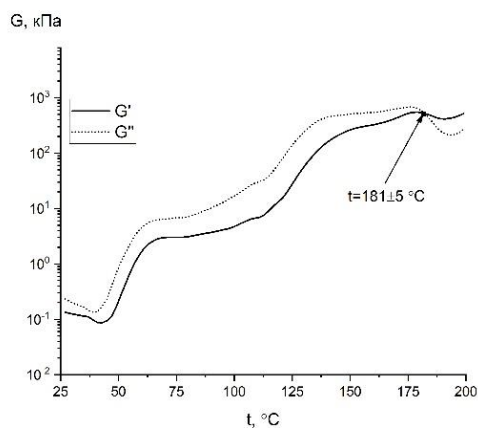


а

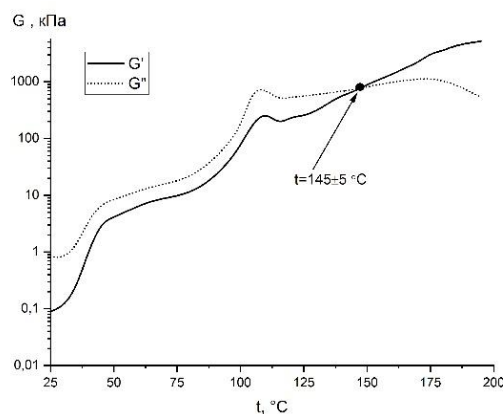


б

Рисунок 1. Частотные зависимости вязкости композиций на основе (а) АФС и (б) АХФС с дисперсионной фазой корунда

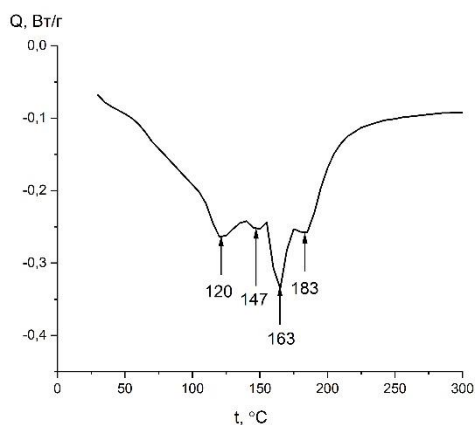


а

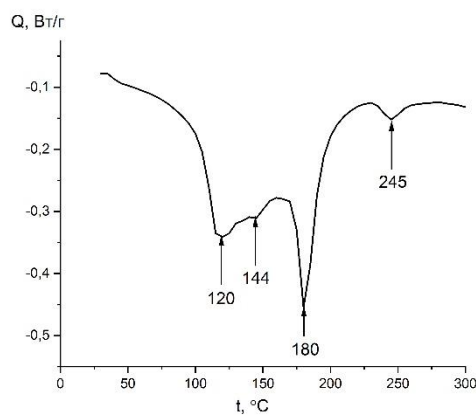


б

Рисунок 2. Изменение модуля упругости G' , модуля потерь G'' клеевых композиций от температуры (а) с дисперсионной фазой корунда и (б) с добавкой $Al(OH)_3$



а



б

Рисунок 3. Кривые ДСК клеевых композиций от температуры (а) с дисперсионной фазой корунда и (б) с добавкой $Al(OH)_3$

Проведенные исследования показали возможность применения метода осцилляционной реометрии для исследования свойств фосфатных клеевых композиций. Его использование в разработке новых составов на химических связующих имеет непосредственный научный интерес, так как позволяет рассмотреть их с точки зрения механики концентрированных дисперсных систем, в то время как традиционный подход к исследованию фосфатных композиций основывается исключительно на химическом взаимодействии компонентов. Кроме того, метод реометрии имеет практическое значение в разработке новых фосфатных композиций как перспективный способ определения температуры отверждения.

Список литературы

1. Бибик Е.Е. Реология дисперсных систем / Е.Е. Бибик. – Л.: Изд-во Ленинградского университета. – 1981. – 172 с.
2. Кирсанов Е.А. Неньютоновское поведение структурированных систем / Е.А. Кирсанов, В.Н. Матвеев – М.: Техносфера, 2019. – 384 с.
3. Вялов А.И. Исследование влияния модификации на реокинетику отверждения эпоксиаминной композиции методами реометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии / А.И. Вялов, А.А. Щербина, И.Ю. Горбунова, Ю.В. Олихова, О.И. Лобан, В.А. Дьяконов // Пластические массы, №5-6. – 2022. – С.13-15.
4. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н.Б. Урьев. – М.: Химия, 1980. – 320 с.
5. Azevedo A. Rheology, hydration and microstructure of Portland cement pastes produced with ground Acai fibers / A. Azevedo, P. de Matos, M. Marvila, R. Sakata, L. Silvestro et al. // Applied science. – 2021. – V. 11. – 3036
6. Gauffinet-Garrault S. The rheology of cement during setting / S. Gauffinet-Garrault // Understanding the rheology of concrete. Woodhead publishing series in civil and structural engineering. – 2010. – P. 96-113
7. Kolawole J.T. Rheo-viscoelastic behavior of fresh cement-based materials: cement paste, mortar and concrete / J.T. Kolawole, R. Combrinck, W.P. Boshoff // Construction and building materials. – 2020. – V. 248. – 118667
8. Тихоненко О.Ю. Реологические и механические исследования композиции на основе алюмохромфосфатного связующего для применения в конструкциях электротермического оборудования / Тихоненко О.Ю., Лобан О.И., Дьяконов В.А., Вялов А.И. // Конструкции из композиционных материалов. – 2023. - №3. – С. 51-56
9. Сычев М.М. Неорганические клеи /М.М. Сычев - 2-е изд. перераб. и доп. – Л.: Химия. - 1986. – 152с.
10. Тихоненко О.Ю. Исследования и сравнительный анализ свойств огнеупорных композиций на основе модифицированных алюмофосфатных связующих / О.Ю. Тихоненко, В.А. Дьяконов // Новые огнеупоры. – 2023. - №3. – С. 48-54.
11. Тихоненко О.Ю. Исследования свойств фосфатных связующих и композиций на их основе / О.Ю. Тихоненко, В.А. Дьяконов, Н.В. Нефедова, А.А. Степко // Успехи в химии и химической технологии. – 2020, Т.34, №4(227) – С. 94-96.

УДК 666.3-16

Кашкаров Е.Б., Кроткевич Д.Г., Абдульменова А.В.

Композиционные металл-керамические материалы, получаемые из прекерамических бумаг на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ и фольг тугоплавких металловКашкаров Егор Борисович – к.ф.-м.н., заведующий лабораторией; egor_kashkarov@mail.ru

Кроткевич Дмитрий Георгиевич – к.т.н., младший научный сотрудник;

Абдульменова Анастасия Владимировна – инженер-исследователь;

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»;

Россия, Томск, 634050, проспект Ленина, дом 30.

В работе рассмотрен новый подход для получения композиционных металл-керамических материалов с применением в качестве исходного сырья прекерамических бумаг и металлических фольг тугоплавких металлов. Для консолидации таких материалов использовался метод искрового плазменного спекания. Показана перспективность указанного подхода для получения прочных композиционных материалов на основе МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ и $Nb(Ta)$, обладающих повышенной трещиностойкостью и квазипластичным характером разрушения.

Ключевые слова: прекерамическая бумага, МАХ-фазы, металл-керамические композиты, ламинаты, слоистые гетероструктуры

Metal-ceramic composite materials obtained from $Ti_3Al(Si)C_2$ -filled preceramic papers and refractory metal foils

Kashkarov E. B., Krotkevich D.G., Abdulmenova A.V.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

The article considers a new approach for fabrication of metal-ceramic composite materials using preceramic papers and refractory metal foils as initial raw materials. Spark plasma sintering technique was used for consolidation of the materials. The prospects of the above approach for obtaining high strength composite materials based on $Ti_3Al(Si)C_2$ МАХ-phase and $Nb(Ta)$ with enhanced fracture toughness and quasi-plastic fracture behavior are shown.

Keywords: preceramic paper, МАХ phases, metal-ceramic composites, laminates, layered heterostructures

Одним из важнейших направлений современной науки является разработка и получение полифункциональных материалов, способных к работе при высоких температурах, механических нагрузках и агрессивной коррозионной среде. Одними из перспективных с данной точки зрения являются материалы на основе термодинамически стабильных, тугоплавких, наноламинатных МАХ-фаз, представляемых в общем виде формулой $M_{n+1}AX_n$, где М – переходный металл, А – элемент IIIA–IVA подгруппы периодической системы, Х – углерод, азот или бор. Сочетая в себе преимущества керамики и металлов, МАХ-фазы имеют высокую термическую и коррозионную стойкость, прочность, стойкость к термическому удару, относительно высокую электро- и теплопроводность, легкость в механической и электроэрозионной обработке. При этом их физико-механические свойства могут быть повышены за счёт формирования твёрдых растворов путём замещения атомов в М-, А- и Х-слоях, а также упрочнения частицами вторичных фаз.

Несмотря на то, что при повышенных температурах и механических нагрузках МАХ-фазам присуща пластическая деформация, при комнатных температурах они являются макроскопически хрупкими. В настоящей работе для повышения вязкости разрушения был рассмотрен подход, заключающийся в формировании ламинированных (многослойных) композиционных материалов на основе МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ (ТАС) с добавлением пластичных слоев из тугоплавких металлов (Nb, Ta). В качестве исходного сырья для получения керамики использовались высоконаполненные прекерамические бумаги – композиционный материал, состоящий из целлюлозных волокон и порошкового наполнителя. Консолидация многослойных заготовок из

прекерамических бумаг и металлических фольг осуществлялась методом искрового плазменного спекания (ИПС) при температуре 1150–1250 °С, давлении 50 МПа в течение 5–20 мин. Такой подход обеспечивает возможность дизайна структуры и состава материала, а также снижение реакционного взаимодействия на границе металл/керамика за счет высокоскоростного процесса спекания.

В результате исследований были получены новые металл-керамические ламинированные композиты на основе Nb/ТАС и Ta/ТАС, обладающие повышенной вязкостью разрушения и квазипластичным характером разрушения. Было исследовано влияние архитектуры (толщины индивидуальных керамических слоев) композиционных материалов на их механические свойства. Было показано образование на границе раздела металл/керамика реакционных слоев сложного состава, толщина которых незначительно увеличивается с увеличением времени спекания. Предложен механизм образования реакционных слоев. Установлено, что прочность при изгибе композитов Nb/ТАС снижается с 410 до 350 МПа при уменьшении толщины керамического слоя. Вязкость разрушения более 10 МПа·м^{1/2} достигается для композитов с близкой толщиной индивидуальных слоев. Повышение вязкости разрушения объясняется комплексными механизмами, связанными с отклонением и разветвлением трещин на границах раздела, расслаиванием, пластической деформацией слоев Nb, множественным растрескиванием и отклонением трещин в керамических слоях ТАС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект №23-19-00109.

УДК 661.66

Клеусов Б.С., Самойлов В.М., Ельчанинова В.А., Будушин Д.А., Поплавская А.С., Воронцов В.А.

Сравнительный анализ кристаллической структуры углеродных волокон

Клеусов Борис Сергеевич – старший научный сотрудник; BSKleusov@rosatom.ru

Самойлов Владимир Маркович – главный научный сотрудник, д.т.н.

Ельчанинова Виктория Андреевна – научный сотрудник

Будушин Дмитрий Алексеевич – стажер-исследователь

Поплавская Анна Сергеевна – инженер 2-ой категории

Воронцов Владимир Алексеевич – руководитель направления

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит» имени С.Е. Вяткина

Россия, 111524, г. Москва, ул. Электродная, д. 2. стр. 1

Методами рентгеновского дифракционного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния проведено исследование кристаллической структуры углеродных волокон на основе полиакрилонитрила (ПАН) и вискозы, обработанных в диапазоне температур от 1500°C до 2800 °C. Целью исследования было получение данных о структуре низко модульных волокон на основе вискозы, имеющих широкое применение в качестве наполнителей композиционных материалов, а также сравнение характеристик углеродных волокон на основе разных прекурсоров. Получена эмпирическая зависимость отношения интенсивностей линий D и G (I_D/I_G) спектров комбинационного рассеяния от температуры обработки для углеродных волокон на основе вискозы и ПАН. Так же была исследована истинная плотность и физико-механические характеристики волокон. Модуль упругости и истинная плотность волокон на основе вискозы ниже, у ПАН-волокон с той же температурой обработки. Данные различия в свойствах и структуре углеродных волокон обусловлены микротестированностью волокна на основе вискозы.

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, углеродные волокна, рамановская спектроскопия

Comparative analysis of the crystal structure of carbon fibers

Kleusov B.S., Samoylov V.M., Elchaninova V.A., Budushin D.A., Poplavskaya A.S., Voroncov V.A.

Scientific Research Institute of Structural Materials based on graphite "NIIGrafit" named after S.E. Vyatkin

Moscow, Russian Federation

Using X-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy, the crystal structure of carbon fibers based on polyacrylonitrile (PAN) and viscose, processed in the temperature range from 1500°C to 2800°C, was studied. The purpose of the study was to obtain data on the structure of low-modulus viscose-based fibers, which are widely used as fillers for composite materials, as well as to compare the characteristics of carbon fibers based on different precursors. An empirical dependence of the ratio of the intensities of the D and G lines (I_D/I_G) of the Raman spectra on the processing temperature for carbon fibers based on viscose and PAN was obtained. The true density and physical and mechanical characteristics of the fibers were also studied. The elastic modulus and true density of viscose-based fibers are lower than those of PAN fibers at the same processing temperature. These differences in the properties and structure of carbon fibers are due to the micro-testing of viscose-based fibers.

Key words: X-ray phase analysis, carbon fibers, Raman spectroscopy

Развитие производства углепластиков привело к созданию производства широкой номенклатуры углеродных волокон (УВ) [1-2]. Существующая классификация предусматривает условное разделение всех УВ на несколько типов: низко модульные (30-100 ГПа); среднемодульные высокопрочные (200 – 350 ГПа); высоко модульные (350-500 ГПа) и сверхвысоко модульные (500 – 1000 ГПа) [6-11]. Не менее важным фактором классификации волокон является тип прекурсора, который предопределяет кристаллическую структуру УВ и в конечном итоге его конечные свойства [6-11]. В настоящее время практически все серийно выпускаемые УВ производятся из трёх прекурсоров: полиакрилонитрила (ПАН), изотропных и мезофазных пеков, а также вискозы.

Кристаллическая структура УВ на основе ПАН и мезофазных пеков в достаточной степени изучена

методами рентгеноструктурного анализа, обычно в сочетании с рамановской спектроскопией и электронной микроскопией [3]. Однако кристаллическая структура УВ на основе вискозы остаётся недостаточно изученной.

Для исследования использовали полуфабрикаты серийно производимых в РФ углеродной ткани (УТ) марки ТГН на основе вискозы и УВ типа УКН на основе ПАН. Образцы получали путём дополнительной термообработки (ТО) жгутов УВ в лабораторной печи Таммана в атмосфере аргона в свободном состоянии (без натяжения). Скорость нагрева составляла 300 °C/час, время выдержки при конечной температуре – 20 мин. Температуру обработки контролировали пирометром.

Рамановские спектры УВ с различными температурами ТО (ТТО) снимали с боковой поверхности филаментов в широком спектральном

диапазоне 700–3000 см⁻¹ с помощью конфокального рамановского микроспектрометра Renishaw inVia Reflex, снабжённого оптическим микроскопом и охлаждаемым CCD детектором. Размеры пятна лазера при увеличении $\times 100$ составляют 0,5 мкм. Возбуждающее излучение твердотельного Nd:YAG-лазера с диодной накачкой имело длину волны 532 нм и мощность 1 мВт.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8 «Advance» (Bruker, Германия). В качестве источника рентгеновского излучения использовалась медная рентгеновская трубка с максимальной мощностью 2200 Вт, с излучением $\text{CuK}\alpha$ (длина волны $\lambda=0,15418$ нм) в геометрии Брегга-Брентано (на отражение). Рентгеновскую съёмку выполняли в диапазоне углов $2\theta = 10-90^\circ$. Скорость сканирования составляла 2°/мин с шагом 0,02°. Волокна помещались на кремниевую кювету с низким фоном, равномерно распределяясь по площади кюветы.

Зависимости истинной плотности филаментов УВ, (γ , г/см³) и динамического модуля упругости от температуры обработки исследуемых волокон приведены на рис. 2. УВ на основе вискозы имеют меньшие значения γ по сравнению с УВ на основе ПАН во всём диапазоне ТТО. Аналогично ведёт себя и модуль упругости исследуемых УВ. При этом значения модуля упругости для УВ на основе вискозы во всём интервале ТТО остаются ниже модуля упругости УВ на основе ПАН в 4 - 5 раз.

На дифрактограммах наблюдается рост интенсивности и сужение дифракционной линии 002 указывают на рост степени совершенства кристаллической структуры с ростом ТТО, как для УВ на основе вискозы, так и на основе ПАН.

На рамановских спектрах исследуемых УВ с ростом ТТО сужаются линии D и G, при этом относительная интенсивность пика D снижается. После ТТО порядка 1800°C появляется пик 2D, интенсивность которого относительно пика G возрастает с ростом ТТО.

Однако после ТТО 2800°C различия между УВ на основе вискозы и ПАН становятся незначительными или исчезают, за исключением размера кристаллитов L_a .

Таким образом, на основании полученных данных может быть сделан вывод о том, что УВ на основе вискозы практически во всём интервале температур

обработки имеют существенно меньшую степень совершенства кристаллической структуры, по сравнению с УВ на основе ПАН. Однако высокотемпературная обработка при 2800 °C в значительной степени нивелирует указанные различия, что указывает на частичную графитацию УВ на основе вискозы. Тем не менее, как следует из всего комплекса данных, несмотря на сходство большинства параметров кристаллической структуры, УВ на основе вискозы даже после высокотемпературной обработки не становится аналогом УВ на основе ПАН. Модуль упругости такого УВ не превышает 100 ГПа, что более чем в 4 раза меньше, чем для УВ на основе ПАН, прошедшего термообработку в тех же условиях. Истинная плотность УВ на основе вискозы остаётся существенно более низкой, по сравнению с УВ на основе ПАН, что указывает на специфический характер пористости таких УВ.

Подобные различия объясняются, на наш взгляд, низкой степенью микротекстурированности, присущей УВ на основе вискозы, по сравнению с УВ на основе ПАН и, тем более, по сравнению с УВ на основе мезофазных пеков [4,5].

Список литературы

1. Gupta M. K., Singhal V., Rajput N. S. Applications and Challenges of Carbon-fibers reinforced Composites: A Review. Evengreen Joint Journal of Novel Carbon Resource Sciences & Green Asia Strategy. 2022, vol.09, Iss.03 –P. 682-693.
2. Ince J. C., Peerzada M., Mathews L. D., Pai A. R., Al-qatatsheh A., Abbasi S., Yin Y., Hameed N., Duffy A. R., Lau A. K., Salim N. V. Overview of emerging hybrid and composite materials for space applications. Advanced Composites and Hybrid Materials. 2023, vol.6, Iss.130
3. Qiu L., Zheng X. H., Zhu J., Su G. P., Tang D. W. The effect of grain size on the lattice thermal conductivity of an individual polyacrylonitrile-based carbon fiber. Carbon. 2013, vol.5 - P.265–273.
4. Diefendorf, R. J., Tokarsky, E.. High-performance carbon fibers. Polymer Engineering and Science. 1975; vol.15, Iss.3 – P. 150–159.
5. Northolt M. G., Veldhuizen L. H., Jansen H. Tensile deformation of carbon fibers and the relationship with the modulus for shear between the basal planes. Carbon. 1991, vol. 29, Iss.8 - P. 1267–1279.

УДК 546.26-162; 546.261

Николаев А.Н., Перевислов С.Н., Марков М.А.

Керамические реакционно-спеченные материалы на основе композиции алмаз–карбид кремния модифицированные гафнием, танталом, ниобием и молибденом

Николаев Александр Николаевич – к.т.н., ведущий инженер; stirborn@yandex.ru

Перевислов Сергей Николаевич – д.т.н., начальник лаборатории;

Марков Михаил Александрович – д.т.н., начальник сектора;

НИЦ "Курчатовский институт" – ЦНИИ КМ "Прометей"

Россия, Санкт-Петербург, 191015, Шпалерная ул., д. 49.

В тезисах рассмотрены керамические материалы, полученные при помощи реакции силицирования, на основе композиции алмаз-карбид кремния, модифицированные тугоплавкими металлами – гафнием, танталом, ниобием и молибденом с целью повышения их стойкости к окислению

Ключевые слова: керамика, алмаз, карбид кремния, гафний, тантал, ниобий, молибден, реакционное спекание

Ceramic reaction-sintered materials based on a diamond-silicon carbide composition modified with hafnium, tantalum, niobium and molybdenum

Nikolaev A.N., Perevislov S.N., Markov M.A.

NRC «Kurchatov Institute» – CRISM «Prometey», Saint-Petersburg, Russian Federation

The theses consider ceramic materials obtained by a silicification reaction based on a diamond-silicon carbide composition modified with refractory metals – hafnium, tantalum, niobium and molybdenum in order to increase their resistance to oxidation

Keywords: ceramics, diamond, silicon carbide, hafnium, tantalum, niobium, molybdenum, reaction sintering

Композиционные материалы на основе алмазных частиц представляют большой интерес для промышленности благодаря уникальным свойствам, таким как высокая твердость, высокая теплопроводность, повышенная износостойкость, что позволяет значительно увеличить срок службы изделий на их основе при работе в условиях экстремальных нагрузок. Большой практический интерес среди композитов представляют материалы на основе алмаза и гетерогенетического ему карбида кремния [1–3].

Для получения композитов алмаз–карбид кремния используют горячее изостатическое прессование, искровое плазменное спекание и спекание в камерах высокого давления. Наиболее эффективным методом является реакционное спекание (пропитка расплавленным кремнием пористых заготовок), приводящее к формированию плотной структуры, состоящей из алмазных частиц и карбида кремния, по аналогии с реакционно-спеченным (силицированным) карбидом кремния [4, 5].

Несмотря на ряд преимуществ, в частности, высокие теплофизические и механические свойства композита алмаз–карбид кремния, он характеризуется низкой жаростойкостью. Алмаз при нагревании, особенно в воздушной или окислительной среде, при температуре выше 800 °С интенсивно выгорает. При окислении алмаза на его поверхности возникает слой графита (при температуре выше 600 °С), который испаряясь уменьшает размер алмаза до полного разрушения. Карбид кремния в композите алмаз–карбид кремния защищают поверхность материала до значительных температур (наблюдается небольшое разрушение композита при температуре до 900 °С). Однако при

более высоких температурах (выше 900 °С) стойкость композита очень слабая.

Для того, чтобы расширить области применения композитов алмаз–карбид кремния, можно повысить их стойкость к окислению, путем введения в композицию тугоплавкие металлы – Hf, Ta, Nb или Mo.

Целью работы является получение композитов алмаз–карбид кремния с добавками 5–30 мас. % тугоплавких металлов. Исследование их микроструктуры, фазового состава, изучение физико-механических свойств. Изучение жаростойкости и высокотемпературной прочности композиционных материалов алмаз–SiC.

Составы композиционных материалов образцов алмаз – SiC – Me (Hf, Ta, Nb, Mo) при количестве металла от 5 до 30 об. % (5, 10, 15, 20, 30). Для синтеза образцов использовали алмазные порошки с размером частиц 20/28 мкм и 200/250 мкм и порошки металлов размерностью 30-40 мкм. Сначала готовили смесь алмазных порошков: 70 мас. % фракции 200/250 мкм и 30 мас. % фракции 20/28 мкм. Из полученных смесей методом одноосного полусухого прессования формовали цилиндрические образцы, в качестве временной связки использовали смесь полиэтиленгликоля (ПЭГ) и поливинилпирролидона (PVP). Давление формования – 50 кгс/см².

Синтез проводили в вакууме в высокотемпературной печи при $t=1550$ °С, производилось реакционное спекание – пропитка образцов-заготовок жидким кремнием.

После пескоструйной обработки определяли плотность и пористость образцов. Пористость образцов находится в пределах от 0.27 до 5.45 % для образцов Mo 10 % и Hf 30 % соответственно. Избыточная пористость заполняется кремнием при

силицировании. Образование новых фаз затрудняет пропитку образцов жидким кремнием приводя к небольшой пористости, увеличивающейся с повышением содержания тугоплавких металлов. Плотность имеет пределы от 3.10 до 3.55 г/см³, для образцов Nb 30 % и Mo 15 %. Наилучшие значения пористости и плотности показали образцы с добавками молибдена и тантала. Образование новых фаз затрудняет пропитку образцов жидким кремнием приводя к небольшой пористости, увеличивающейся с повышением содержания тугоплавких металлов. Модуль упругости определяли резонансным методом на шлифованных образцах 5×5×(20-25) мм с помощью измерителя резонансных характеристик «ЗВУК-130». Минимальное и максимальное значение модуля упругости 155 и 480 ГПа, эти значения показали образцы Nb 15% и Hf 5%. Предел прочности при изгибе балок 5*5*35 мм составил от 175 до 295 МПа для составов с Hf 10% и Ta 10 % соответственно. Рентгенофазовый анализ показал, что во всех исследуемых образцах обнаружены исходные компоненты - алмаз и кремний, а также продукт их реакции – карбид кремния. Введение молибдена приводит к образованию MoSi₂ и следов MoC, при добавке тантала уже при малых концентрациях (5 об. %) удаётся идентифицировать силицид тантала и следы карбида тантала. Добавка гафния или ниобия приводит к образованию следов карбидов и силицидов уже при малых концентрациях. Из анализа термической стойкости композиционных материалов на основе алмаз-SiC при выдержке при температуре в 1200 °С в течение 10 ч. можно сделать вывод, что при введении тугоплавких металлов стойкость материалов повышается. Так, например, потеря массы композита уменьшается с увеличением содержания Hf в составе исходных образцов. Композит алмаз-SiC/25 об. % Hf при 10 ч нагреве до 1200 °С не потерял массы. В процессе высокотемпературного нагрева на поверхности

композита алмаз-SiC/Hf образуется защитная пленка из тугоплавкого оксида гафния, препятствующая проникновению кислорода и предотвращающая дальнейшее окисление материала.

Были успешно получены композиционные материалы алмаз/SiC/Me-C/Me-Si₂ плотностью 3.10 – 3.55 г/см³, пористостью 0.27 до 5.45, модулем упругости от 155 до 480 ГПа и пределом прочности при изгибе от 175 до 295 МПа. Введение в состав композиционного материала тугоплавких металлов снижает некоторые механические свойства композита, но повышает его жаростойкость и высокотемпературную прочность. В процессе высокотемпературного нагрева на поверхности композита образуется защитная пленка из тугоплавких оксидов, препятствующая проникновению кислорода и предотвращающая дальнейшее окисление материала.

Данные материалы могут найти своё применение в качестве броневых материалов, а также во многих областях промышленности: инструментальной, ядерной энергетике, электронике, строительстве и химической промышленности.

Список литературы

1. Riedel R. Handbook of ceramic hard materials (2000). 1020 p.
2. Schäfer L. Diamantbeschichtete keramik diacer: Leistungsfähiger werkstoffverbund für extreme anforderungen // Diamond Business. 2011. P. 22-26.
3. Mlungwane K., Sigalas I. J., Herrmann M. The development of a diamond-silicon carbide composite material // Ind. Diamond Rev. 2005. № 4. P. 62-65.
4. Knippenberg W.F. Growth phenomena in silicon carbide // Philips Res. Report. 1963. V. 18. P. 161-274.
5. Perevislov S.N., Apukhtina T.L., Lysenkov A.S., Frolova M.G., Tomkovich M.V. Effect of SiC fiber content in silicon carbide material on its mechanical properties // Glass Physics and Chemistry. 2022. V. 48. № 1. P. 54-60.

УДК 620.16; 620.19

Волков Н.Н., Волкова Л.И., В.Н. Баскаков, Д.И. Нугуманов

Исследование влияния газопроницаемости образцов УККМ в форме тонкостенной оболочки на унос массы

Волков Николай Николаевич – к.ф.-м.н.;

Волкова Лариса Ивановна – д.т.н.;

Баскаков Владимир Николаевич – к.т.н.;

Нугуманов Динар Илдарович – студент; din.nugumanov@yandex.ru.

АО ГНЦ «Центр Келдыша»,

Россия, Москва, 125438, улица Онежская, дом 8.

В работе приведены результаты теплоэрозионных испытаний образцов из углерод-керамического композиционного материала в форме тонкостенной оболочки. Показано влияние коэффициента газопроницаемости на скорость уноса материала. Разработана методика и программа расчета теплового состояния проницаемой стенки, основанная на решении уравнения теплопроводности с учётом фильтрации.

Ключевые слова: углерод-керамический композиционный материал, газопроницаемость, унос массы, защитное покрытие.

Study of the influence of gas permeability of samples of carbon/ceramic composite material in the form of a thin-walled shell on mass loss.

N. N. Volkov, L. I. Volkova, V. N. Baskakov, D. I. Nugumanov

Joint Stock Company State Scientific Center of the Russian Federation "Keldysh Research Center", Moscow, Russian Federation

The paper presents the results of heat-erosion tests of samples made of carbon/ceramic composite material in the form of a thin-walled shell. The effect of the gas permeability coefficient on the material ablation rate is shown. A method and program for calculating the thermal state of a permeable wall based on solving the heat conductivity equation considering filtration are developed.

Keywords: carbon/ceramic composite material, gas permeability, mass loss, protective coating.

Все более широкое применение в разных областях техники находят углерод-углеродные композиционные материалы (УККМ). Для их защиты при использовании в высокотемпературных окислительных потоках применяют объёмное насыщение и/или защитные покрытия из керамики, в том числе из SiC (углерод-керамические композиционные материалы - УККМ). Одной из важных особенностей изделий из таких материалов является их газопроницаемость. Для оценки по начальной газопроницаемости работоспособности изделий в заданных условиях эксплуатации проведены экспериментальные исследования и разработана расчетная модель механизма разрушения.

Испытания образцов в форме тонкостенной оболочки из УККМ типа C/SiC (рисунок 1) проводились на газогенераторе, работающем на компонентах воздух и керосин. Испытания проводились при давлении в камере сгорания 0.6 – 0.8 МПа и температуре продуктов сгорания до 2000 К.



Рисунок 1 – Фотография образца.

На рисунке 2 приведено изменение массовой скорости уноса материала от начального коэффициента газопроницаемости. Видно, что с ростом начальной газопроницаемости скорость уноса массы возрастает.

Внутренняя структура образца после теплоэрозионных испытаний исследована по его томографическому срезу. Видно, что сетка трещин в покрытии способствует проницаемости покрытия (рисунок 3 а). В процессе испытаний под покрытием местами материал унесен с образованием значительных полостей (рисунок 3 б). На рисунке 4 приведены экспериментальные данные по связи скорости изменения коэффициента газопроницаемости со скоростью уноса массы.

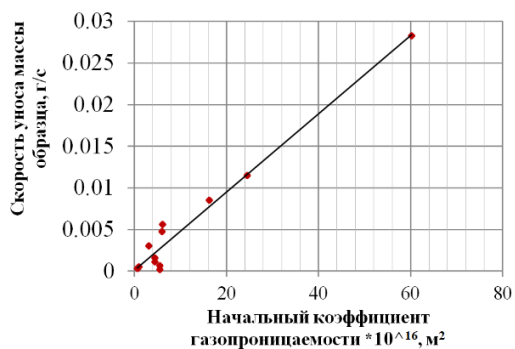


Рисунок 2 – Изменение скорости массового уноса от начального коэффициента газопроницаемости.

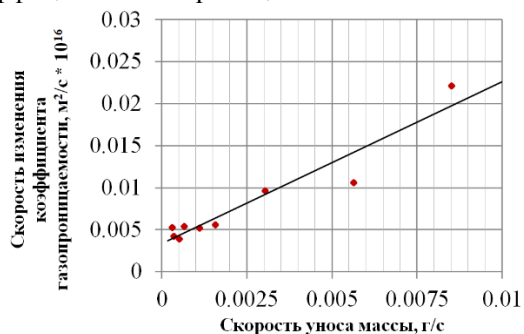


Рисунок 4 – Зависимости скорости изменения коэффициента газопроницаемости от скорости уноса массы.

Разработана методика и программа расчета теплового состояния проницаемой стенки, основанная на решении уравнения теплопроводности с учётом фильтрации по осредненным каналам, разгорающимся в процессе работы. На рисунках 5 и 6 показано сопоставление с опытными данными по уносу массы и изменению коэффициента газопроницаемости. Расчетные и экспериментальные данные показывают удовлетворительное согласование.

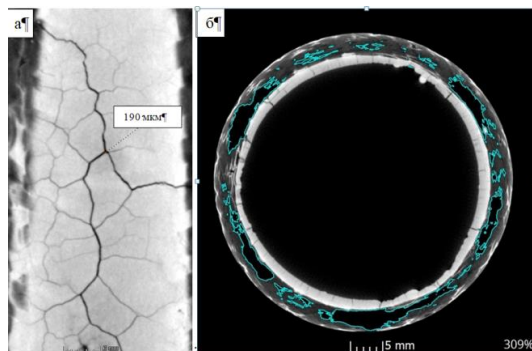


Рисунок 3 – Распространение трещин в покрытии (а) и образование пустот внутри за крупными трещинами (б).

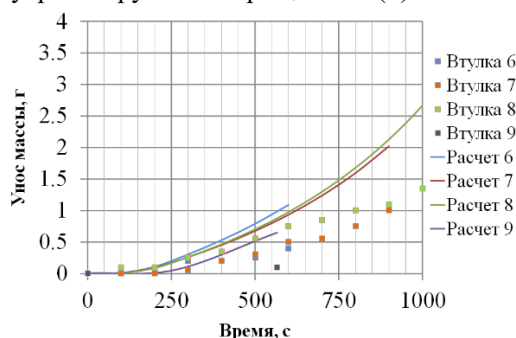


Рисунок 5 – Расчетный и экспериментальный унос массы для втулок 6 - 9.

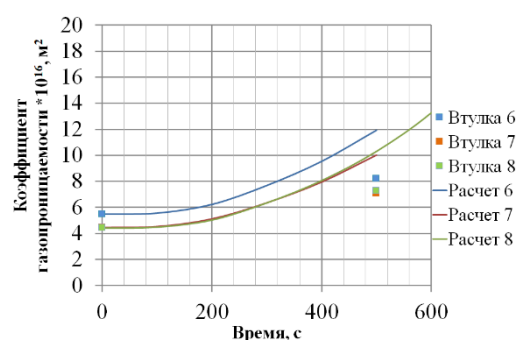


Рисунок 6 – Расчетные и экспериментальные значения коэффициента газопроницаемости для втулок 6 - 8.

УДК 661.883.1; 546.791; 669.293

Огарков А. И., Ковалев И. А., Кочанов Г. П., Шокодько А. В., Шорников Д. П., Тарасов Б.А., Шевцов С. В., Львов Л. О., Шокодько Е. А., Рогова А. Н., Половинкин А. А., Стрельникова С. С., Чернявский А. С., Солнцев К. А.

Разработка фундаментальных основ нового технологического процесса синтеза нитридной керамики на основе твердых растворов Zr-U, Zr-Nb

Огарков Александр Игоревич – младш. научн сотр.; aogarkov@imet.ac.ru;
Ковалев Иван Александрович – канд. химич. н., старш. научн. сотр.;
Кочанов Герман Петрович – младш. научн. сотр.;
Шокодько Александр Владимирович – канд. технич. н., старш. научн. сотр.;
Шорников Дмитрий Павлович – канд. технич. н., старш. научн. сотр.;
Тарасов Борис Александрович – канд. физ.-математич. н., старш. научн. сотр.;
Шевцов Сергей Владимирович – канд. химич. н., старш. научн. сотр.;
Львов Леонид Олегович – ст. лаборант;
Шокодько Екатерина Александровна – канд. технич. н., старш. научн. сотр.;
Рогова Алена Николаевна – младш. научн сотр.;
Половинкин Артем Алексеевич – ст. лаборант;
Стрельникова Светлана Сергеевна – канд. технич. н., ведущ. научн. сотр.;
Чернявский Андрей Станиславович – докт. технич. н., ведущ. научн. сотр.;
Солнцев Константин Александрович – докт. химич. н., проф., академик РАН, главн. научн. сотр.

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, 119334 Россия, Москва, Ленинский просп., 49

² Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 115409 Россия, Москва, Каширское ш., 31

³ Факультет наук о материалах Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, 119991 Россия, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 73

Публикация посвящена разработке фундаментальных основ нового технологического процесса синтеза нитридной керамики на основе твердых растворов Zr-U, Zr-Nb.

Ключевые слова: керамика, композит, окислительное конструирование, нитрид циркония-урана, нитрид циркония-ниобия.

Development of the fundamental basis of a new technological process for synthesis of nitride ceramics based on Zr-U, Zr- Nb solid solutions

Ogarkov A. I.,¹ Kovalev I. A.,¹ Kochanov G. P.,¹ Shokodko A. V.,¹ Shornikov D. P.,^{1,2} Tarasov B.A.,^{1,2} Shevtsov S. V.,¹ Lvov L. O.,^{1,3} Shokodko E. A.,¹ Rogova A. N.,¹ Polovinkin A. A.,¹ Strelnikova S. S.,¹ Chernyavskii A. S.,¹ academician of the Russian Academy of Sciences Solntsev K. A.^{1,3}

¹ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

² National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russian Federation

³ Department of Materials Sciences, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

The publication is devoted to the development of the fundamental foundations of a new technological process for the synthesis of nitride ceramics based on solid solutions Zr-U, Zr-Nb.

Keywords: ceramics, composite, oxidative constructing, zirconium-uranium nitride, zirconium-niobium nitride.

В рамках подхода окислительного конструирования впервые реализован процесс полной нитридации образцов проката Zr-U, Zr-Nb в атмосфере азота при температурах ниже, вблизи и выше температуры перитектической реакции. Экспериментально показана возможность синтеза в одностадийном технологическом процессе плотной керамики заданной формы на основе смешанных нитридов и композитов на их основе.

Исследованы кинетические зависимости рассматриваемых процессов.

Предложена термодинамическая модель конденсированных фаз в тройной системе U-Zr-N при 298 – 2 800 К, а также в тройной системе Nb-Zr-N при 298 – 3 000 К

Показана взаимосвязь структуры созданной керамики и композитов на ее основе и текстуры исходных твердых растворов Zr-U, Zr-Nb.

Выявлены особенности диффузионных процессов в рамках высокотемпературной нитридации твердых растворов Zr-U, Zr-Nb по всему объему керамики в зависимости от температурно-временных параметров процесса.

Изучено распределение твердости по сечению созданной керамики.

Показана химическая и термическая стойкость созданной керамики на основе смешанных нитридов Zr(U)N, Zr(Nb)N и композитов на ее основе.

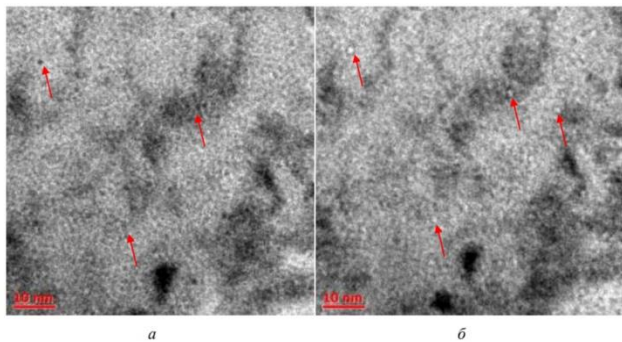


Рисунок – ПЭМ-изображения в режиме высокого разрешения структуры облученного образца Zr(Nb)N (300 сна; расстояние от поверхности ~1 250 – 1 320 нм).
a – режим "overfocus"; *b* – режим "underfocus";
стрелками указана разреженная пористость

Результаты проведенных структурных исследований свидетельствуют о высокой устойчивости структурного, фазового и композиционного состояния Zr(Nb)N к воздействию облучения высокоэнергетическими ионами ксенона.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00392) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук).

УДК 621.762

Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Пацера Е.И., Левашов Е.А.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез перспективных боридно-силицидных керамикПогожев Юрий Сергеевич – к.т.н, ведущий научный сотрудник, доцент; yspogozhev@mail.ru.

Потанин Артем Юрьевич – к.т.н., старший научный сотрудник;

Пацера Евгений Иванович – к.т.н., старший научный сотрудник, доцент;

Левашов Евгений Александрович – д.т.н., заведующий кафедрой, директор центра;

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,

Россия, Москва, 119049, Ленинский проспект, дом 4, стр. 1.

Работа посвящена экспериментальным исследованиям процесса горения, механизмов фазо- и структурообразования при получении высокотемпературных керамических боридно-силицидных композиций методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, а также изучению их структурно-фазового состояния, физико-механических и теплофизических характеристик, стойкости к высокотемпературному окислению.

Ключевые слова: керамика, композит, бориды, силициды, карбиды, самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Self-propagating high-temperature synthesis of advanced boride-silicide ceramics

Pogozhev Y.S., Potanin A.Y., Patsera E.I., Levashov E.A.

National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russian Federation

The work is devoted to experimental studies of the combustion process, the mechanisms of phase and structure formation during the production of high-temperature boride-silicide ceramic compositions via self-propagating high-temperature synthesis, as well as the study of their structural-phase state, physical-mechanical and thermophysical characteristics, and also high-temperature oxidation resistance.

Keywords: ceramics, composite, borides, silicides, carbides, self-propagating high-temperature synthesis

Представлены результаты исследований в области СВС широкого спектра керамических материалов на основе боридов и силицидов Hf, Zr и Mo. Разработанные керамики перспективны для высокотемпературных применений при изготовлении теплонагруженных элементов конструкций, а также в качестве прекурсоров для получения керамики-матричных композитов и катодов для магнетронного напыления функциональных покрытий.

Изучены особенности и механизмы горения в многокомпонентных системах Mo/Zr-Si-B, Zr/Hf-Mo-Si-B, Zr-Si-Al-B и Zr/Hf-Si-B-C, а также механизмы фазо- и структурообразования гетерофазных СВС-продуктов на основе MoSi₂-MoB, ZrB₂-ZrSi₂/ZrSi, ZrB₂/HfB₂-MoSi₂-MoB, HfB₂/ZrB₂-HfSi₂/ZrSi₂-MoSi₂, и ZrB₂/HfB₂-SiC в волне горения [1-9]. Первичные боридные зерна образуются перед фронтом горения за счет газотранспортного переноса летучих оксидов бора к поверхности металлических частиц. Дальнейшее образование боридов протекает во фронте горения через расплав на основе кремния по механизму растворения-кристаллизации. Силициды также формируются во фронте горения при взаимодействии расплава на основе Si с частицами тугоплавких металлов по механизму реакционной диффузии с образованием структур типа «ядро-оболочка». Последние исчезают в зоне догорания в результате гомогенизации химического состава.

С использованием различных схем СВС получены узкофракционные гетерофазные микропорошки

широкого спектра боридно-силицидных композиций, состоящие из композиционных частиц со средним размером 5-10 мкм. Они успешно применены для получения конструкционных керамики-матричных композитов с уникальным сочетанием термомеханических и теплофизических свойств, термической стабильности и высокотемпературной окислительной стойкости.

Список литературы

1. E.A. Levashov, Yu.S. Pogozhev, A.Yu. Potanin, et al., *Ceram. Int.* 40, 6541, (2014).
2. Yu.S. Pogozhev, I.V. Iatsyuk, A.Yu. Potanin, et al., *Ceram. Int.* 42, 16758, (2016).
3. I.V. Iatsyuk, Yu.S. Pogozhev, E.A. Levashov, et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* 38, 2792, (2018).
4. S. Vorotilo, A.Yu. Potanin, Yu.S. Pogozhev, et al., *Ceram. Int.* 45, 96, (2019).
5. A.Yu. Potanin, S. Vorotilo, Yu.S. Pogozhev, et al., *Ceram. Int.* 45, 20354, (2019).
6. Yu.S. Pogozhev, A.Yu. Potanin, et al., *Russ. J. Non-Ferrous Met.*, 61, 704, (2020).
7. A.Yu. Potanin, A.N. Astapov, Yu.S. Pogozhev, et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* 41, 34, (2021).
8. Yu.S. Pogozhev, A.Yu. Potanin, et al., *Russ. J. Non-Ferrous Met.*, 63, 649, (2022).
9. Yu.S. Pogozhev, et al., *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 32, 221, (2023).

УДК 666.762:666.9-4

Пономарев С.Г., Паршакин В.И., Рыбальченко В.В., Фесик Е.В.

Роль высокоглиноземистых цементов в получении керамических композиционных материалов

Пономарев Сергей Григорьевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник psgpsg1@ya.ru.

Паршакин Владимир Иванович – инженер;

Рыбальченко Виктор Викторович – младший научный сотрудник;

Фесик Елена Валерьевна – к.х.н., научный сотрудник;

ФГБОУ ВО Российский технологический университет МИРЭА, просп. Вернадского, д.78, Москва, Российская Федерация, 119454, E-mail: Тел. +79257803775

В статье рассмотрены возможности применения высокоглиноземистых цементов для изготовления высокотемпературных керамических композитов. Традиционное применение цементов — это изготовление огнеприпаса (тигли капселя и т.д.), футеровка печей. Показана возможность изготовления оснастки (тигел объемом более 5 литров) на основе цемента и корунда для проведения алюмотермитной сварки стальных рельсов. Продемонстрирована возможность использования высокоглиноземистых цементов в качестве временного связующего для получения изделий сложной формы с последующим их обжигом. Полученные образцы керамических композитов на основе корунда и кварцевого стекла демонстрируют высокую термостойкость и стойкость к термоудару.

Ключевые слова: высокоглиноземистые цементы, электрокорунд, кварцевое стекло

The role of high-alumina cements in the production of ceramic composite materials

Ponomarev S.G., Parshakin V.I., Rybalchenko V.V., Fesik E.V.

MIREA–Russian Technological University, Vernadskogo prosp. 78, Moscow 119454, Russia

The article discusses the possibilities of using high-alumina cements for the manufacture of high-temperature ceramic composites. The traditional use of cements is the manufacture of fire ammunition (crucibles, caps, etc.), lining of furnaces. The possibility of manufacturing tooling (crucible with a volume of more than 2 liters) based on cement and corundum for aluminum-thermite welding of steel rails is shown. The possibility of using high-alumina cements as a temporary binder to obtain products of complex shape with subsequent firing is demonstrated. The obtained samples of ceramic composites based on corundum and quartz glass demonstrate high temperature resistance and resistance to thermal shock.

Keywords: high alumina cements, electrocorundum, quartz glass

Бетоны являются классическим представителем композиционных материалов. Составы на основе электрокорунда и высокоглиноземистого цемента широко используются в качестве огнеупорных материалов [1]. На рынке можно встретить как отечественные цементы (например, ВГЦ1700 [2]), так и импортные (SRB 700 – Франция [3]). Существуют предприятия, специализирующие на изготовлении готовых смесей с определенным фракционным и фазовым составом [4]. Наиболее удобным способом формования бетонных изделий является вибролитье [5]. Готовая смесь затворяется водой и заливается в форму, находящейся на вибростенде. Как правило используется вибровоздействие на частоте 50Гц с амплитудой 0,1 – 2,0 мм. Примерно через 15 – 25 часов изделие извлекается из формы и сушится.

По указанной выше схеме нами был изготовлен тигель объемом 5 литров (толщина стенки 30 мм) с отверстием в днище диаметром 40мм. Использовался цемент SRB 700 и смесь электрокорунда различных фракций. Данное изделие предполагалось использовать при алюмотермитной сварки рельсов методом промежуточного литья [6]. Для испытания в реальных условиях эксплуатации изделие было помещено в защитный кожух и заполнено термитной

смесью и через некоторое время после поджога смеси, расплавленный металл вылился через отверстие в песчаную форму. Температура горения термита 2400°C, время горения 26с. Изделие выдержало более 40 циклов плавов при сварке трамвайных путей, что соответствует серийным керамическим тиглям фирмы «Алюмотермит».

Рассматривался иной способ использования высокоглиноземистого цемента. При формовании огнеупорных изделий сложной формы возникают трудности с извлечением заготовок из формы вследствие низкой прочности заготовок. Для увеличения транспортной прочности целесообразно добавлять в формовочную смесь высокоглиноземистый цемент. Нами была разработана оснастка и методика формования заготовок пламярассекателей для газовых (изделие А1) и дровяных (изделие А2) горелок. Изделие А1 - Диск диаметром 110 - 120мм и толщиной 6 – 10 мм, содержащий 17 отверстий диаметром 6мм и 20мм. Формовочная смесь состояла из высокоглиноземистого цемента ВГЦ1700 и кварцевого стекла. После сушки изделие спекалось при температуре 1250°C. Это изделие выдержало без разрушения 15 термоциклов (1000°C – вода 15°C). В качестве других компонентов композиционных

материалов рассматривались молотый полевой шпат, электрокорунд. Стойкость к термоударам для изделий с этими наполнителями существенно ниже, чем при использовании кварцевого стекла, так как ТКЛР для них в разы выше.

Изделие А2 – прямоугольная плита размером 140 мм - 240мм - 14 мм, имела 42 отверстия диаметром 7мм. Формовочная смесь: высокоглиноземистый цемент ВГЦ1700, кварцевое стекло, электрокорунд. Термостойкость изделия 1300°C. Следует отметить, что заготовка, полученная при использовании цемента в качестве временного связующего, имеет достаточную прочность для проведения дополнительной механической обработки. Например, увеличение диаметров отверстий или уменьшение линейных размеров заготовок.

Выводы. Использование высокоглиноземистого цемента для получения высокотемпературных композиционных материалов позволяет получить различные виды огнеприпаса не уступающие корундовой керамики по эксплуатационным параметрам, но значительно более дешевыми. Временное связующее на основе цемента можно использовать для получения заготовок композита, которых будут обладать высокой прочностью,

достаточной для проведения механической обработки. Операции спекания существенно улучшает эксплуатационные свойства таких композитов.

Список литературы

1. ГОСТ 34470—2018 «бетоны огнеупорные»
2. ООО ТД «Промышленные огнеупоры» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.promogneupor.ru/cementi-ogneupornie/> – Дата доступа: 21.06.2024.
3. Компания «Алюцем» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://alucem.ru/catalog/vyazhushchie-na-osnove-alyuminatov/srb-700/> –Дата доступа: 21.06.2024.
4. ООО "Кералит" » [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://keralit.com/>–Дата доступа: 21.06.2024.
5. Гусев Б.В., Зазимко В.Г. Вибрационная технология бетона. 1991
6. Сварка рельсов алюминотермитная методом промежуточного литья. ТУ 0921-127-01124323-2005 введен 01.04.2009 ОАО Всероссийский научно-исследовательский институт железнодорожного транспорта

Терентьев А.В., Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Ланцев Е.А., Сметанина К.Е., Мурашов А.А., Нохрин А.В.

Исследование структуры и свойств керамик TiC-WC получаемых в процессе низкотемпературного спекания нанопорошковых композиций

Терентьев Александр Владимирович – аспирант; aterentev@imet.ac.ru;

Благовещенский Юрий Вячеславович – к.т.н., в.н.с.;

Исаева Наталия Вячеславовна – н.с.;

Ланцев Евгений Андреевич – инженер;

Сметанина Ксения Евгеньевна – аспирант;

Мурашов Артём Александрович – инженер;

Нохрин Алексей Владимирович – д.ф.-м.н., с.н.с.

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект, 49.

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, Н.Новгород, 603022, проспект Гагарина, 23.

В статье рассмотрены вопросы низкотемпературного растворения карбида вольфрама в решетке карбида титана в процессе электроимпульсного плазменного спекания субмикронных и нанопорошков. Изучена эволюция микроструктуры, показана зависимость параметра кристаллической решетки двойного карбида от количества растворенного вольфрама, описаны механизмы уплотнения образцов в процессе спекания.

Ключевые слова: карбид вольфрама, карбид титана, керамика, электроимпульсное плазменное спекание

An investigation of structure and properties of TiC-WC ceramics obtained from nanopowder compositions by the process of low-temperature sintering

Terent'ev A.V.^{1,2}, Blagoveshchensky Yu.V.¹, Isaeva N.V.¹, Lantsev E.A.², Smetanina K.E.², Murashov A.A.², Nokhrin A.V.²

¹ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

² N. I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

The article discusses the issues of low-temperature dissolution of tungsten carbide in a titanium carbide lattice in the process of spark plasma sintering of submicron and nanopowders. The evolution of the microstructure is studied, the dependence of the double carbide crystal lattice parameter on the amount of dissolved tungsten is shown, and the mechanisms of compaction of samples during sintering are described.

Keywords: tungsten carbide, titanium carbide, ceramics, spark plasma sintering

Большое количество исследований посвящено получению материалов на основе карбидов вольфрама и титана, взаимодействие этих карбидов хорошо изучено в высокотемпературной области (выше 1500°C). Растворимость карбида вольфрама в решетке карбида титана обеспечивает образование (Ti,W)C, который является основным структурным элементом титано-вольфрамовых твёрдых сплавов [1]. Традиционные твёрдые сплавы имеют зернистую структуру микронного порядка и содержат кобальт в качестве связующего, но коррозионные процессы начинаются в первую очередь в металлической фазе, уступающей карбидной по химическим характеристикам [2]. Разработка керамик на основе WC-TiC, не содержащих металлической связки, находит применение в ответственных узлах, где необходима повышенная химическая стойкость. Кроме того, результаты низкотемпературного взаимодействия WC и TiC могут быть использованы при изготовлении ультрамелкозернистых твёрдых сплавов системы WC-TiC-Co, поэтому особый интерес представляет исследование взаимодействия

нанопорошковых композиций карбидов вольфрама и титана.

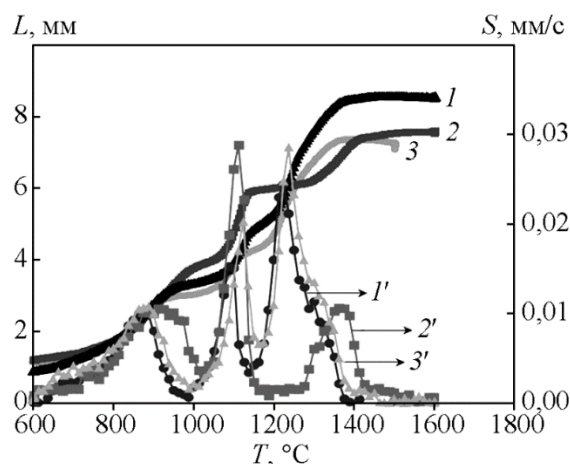


Рис.1 Зависимости усадки L и скорости усадки S от температуры спекания T порошков 1 (WC-25 масс.%TiC), 2 (WC-50 масс.%TiC) и 3 (WC-75 масс.%TiC).

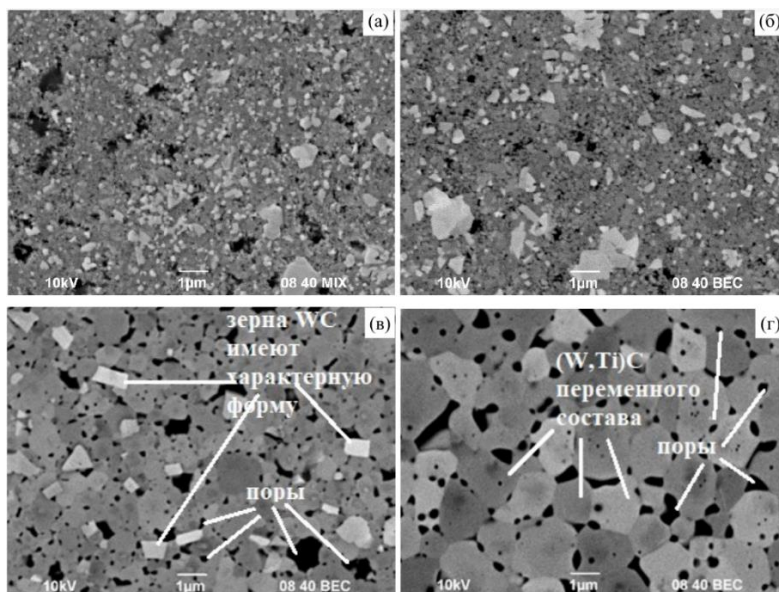


Рис.2 Микроструктура образцов WC-25%TiC, полученной методом ЭИПС (5 мин) при температурах (а) 1200°C, (б) 1300°C, (в) 1400°C, (г) 1500°C, увеличение $\times 10000$.

В качестве объектов исследования рассмотрены образцы, полученные методом высокоэнергетического электроимпульсного плазменного спекания порошковых композиции трёх составов: 75%вес. TiC-25%вес. WC, 50%вес. TiC-50%вес. WC и 25%вес. TiC-75%вес. WC. Исходные порошки карбида вольфрама и карбида титана получены методом плазмохимического синтеза и гидридно-кальциевым методом. По данным фракционного анализа методом лазерной дифракции и оценке удельной поверхности методом БЭТ имеют средний размер частиц 60 нм для WC и 500 нм для TiC. Для всех составов были проведены эксперименты в широком диапазоне температур, от 1000°C до 1500 °C.

Температурные зависимости скорости усадки прессовок имеют трехстадийный характер, обусловленный одновременным протеканием процесса синтеза в системе TiC – WC и спеканием синтезированных частиц. Первый максимум связан с началом проскальзывания частиц WC и TiC друг относительно друга под воздействием приложенного напряжения, второй — обусловлен растворением частиц WC в TiC и образованием твердого раствора (Ti, W)C, а третий — определяется образованием и ростом перешейков между микронными частицами (Ti, W)C. Также показано, что стадия интенсивной усадки при температурах более 1400 °C завершается с началом образования и роста субмикронных пор по границам зерен мелкозернистой керамики (Ti,W)C.

Данные РФА показали, что даже для образца с наименьшим содержанием карбида титана растворение частиц карбида вольфрама происходит уже при температуре 1000°C и почти весь карбид вольфрама растворяется при 1200°C. Такое низкотемпературное растворение связано с соотношением размеров исходных порошков карбидов, крупные зерна карбида титана оказывают положительное влияние на диффузионный переход вольфрама в решетку карбида титана. Анализ структурных параметров карбида титана свидетельствует о том, что с ростом количества растворенного в нём вольфрама происходит уменьшение параметра кубической решетки.

Список литературы

1. Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСИС, 2001, 432с.
2. Mechanical and electrochemical properties of ultrafine hard alloys with different grain growth inhibitors / A. Terentev et al. / J. of Phys. Conf. Series, 2019, 1347(1):012007.
3. Исследование фазового состава и микроструктуры сложного карбида (Ti, W)C, полученного электроимпульсным плазменным спеканием порошков WC и TiC / А. В. Герентьев и др. / ФХОМ, 2023, № 4, с. 32 – 46.

УДК 666.762.1

Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Малоиван М.С., Зонина И.И.

Бентонитфосфатная связка для высокотемпературных композиционных материаловФилатова Наталья Владимировна – к.х.н., доцент; zyanata@mail.ru;

Косенко Надежда Федоровна – д.т.н., профессор;

Малоиван Мария Сергеевна – магистрант;

Зонина Ирина Игоревна – магистрант

ФГБОУ ВО "Ивановский государственный химико-технологический университет",

Россия, Иваново, 153000, Шереметевский проспект, дом 7.

Синтезирована геополимерная связка на основе бентонита и ортофосфорной кислоты. Выполнен ее физико-химический анализ (термический, рентгенофазовый, ИК-спектральный). Изготовлены и испытаны образцы композиционного материала на основе бентонитфосфатной связки и корундового заполнителя. Установлено, что обжиг при 900-1200 °С позволил получить композит с прочностью при сжатии 80-100 МПа при водопоглощении 7,4-8,0 %.

Ключевые слова: бентонит, бентонитфосфатная связка, корунд, композиционный материал

Bentonite phosphate binder for high temperature composite materials

Filatova N.V., Kosenko N.F., Maloivan M.S., Zonina I.I.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation

A geopolymer binder based on bentonite and orthophosphoric acid has been synthesized. Its physicochemical analysis (thermal, X-ray, IR-spectral) has been performed. Samples of composite material based on bentonite phosphate binder and corundum aggregate have been manufactured and tested. It has been established that roasting at 900-1200 °C made it possible to obtain a composite with compressive strength of 80-100 MPa with water absorption of 7.4-8.0 %.

Keywords: bentonite, bentonite phosphate binder, corundum, composite

В последние годы много внимания уделяется исследованию систем алумосиликаты – ортофосфорная кислота (ОФК). Эти материалы составили большую группу так называемых геополимеров [1-4]. Основы теории геополимерных материалов были заложены Джозефом Давидовичем в конце 70-х годов двадцатого столетия [1]. Он применил термин "геополимер" для обозначения искусственно синтезированных полимерных материалов, имеющих структуру с повторяющимися в цепях атомами кремния и алюминия. В процессе их отвердевания происходит dealюминация и формирование геополимерной структуры [4]:

Каолинит $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$, метакаолинит $Al_2Si_2O_7$ → преимущественно аморфные силикофосфаты со связью $-Si-O-P-O-Si-$ (гель) + $AlPO_4$ (твердение) → геополимер со связями $Si-O-P-O-Al$.

Имеющиеся публикации указывают на преимущественное использование каолинов для синтеза геополимеров. Настоящая работа посвящена разработке геополимерной связки на основе бентонита – природного материала, основным компонентом которого является минерал монтмориллонит – слоистый силикат алюминия с идеализированной формулой $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$, или $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O \cdot nH_2O$, содержащий трехслойные пакеты из слоя алюмоокислородных октаэдров, заключенного между двумя слоями кремнийкислородных тетраэдров.

Использовали бентонит марки Бентовин S 4205-02 – порошок темно-желтого цвета. Его основные показатели: массовая доля влаги 8,1 %; pH водной суспензии 8,8; набухаемость 92 %; вещества, растворимые в 10 % уксусной кислоте 4,6 г/100 г; в

том числе содержание в уксуснокислой вытяжке, мг/100 г: Ca 4,5; Fe 4,7; содержание песка и грубых включений 3,8 %.

На рис. 1 представлены данные термического анализа бентонита. Первый, наиболее интенсивный, эндотермический эффект (93 °С), сопровождающийся быстрым уменьшением массы вещества, фактически являлся сложным неразрешенным пиком, составленным эффектами, отвечающими за удаление молекулярной воды с поверхности минерала (адсорбционной), а также воды из межслоевого пространства – из гидратных оболочек одновалентных и двухвалентных катионов. Второй минимум (667 °С) соответствовал выделению воды за счет отщепления гидроксогрупп; при этом также масса заметно уменьшалась. Для этого интервала характерна частичная аморфизация монтмориллонита. Далее (823 °С и выше) происходило полное разрушение структуры с образованием шпинели [5].

Связку синтезировали путем кипячения раствора ОФК, в который добавляли порционно сухой порошок бентонита при непрерывном перемешивании в колбе с обратным холодильником. После охлаждения связку хранили в плотно закрытом сосуде.

ИК-спектральный анализ связки показал наличие сильных полос пропускания в диапазоне 3600–2200 cm^{-1} , которые соответствовали колебаниям ОН-групп, соединённых Н-связями, а также координированных вокруг ионов Al^{3+} , – преимущественно симметричных (3450–3440 cm^{-1}) валентных колебаний, что подтверждалось наличием деформационных колебаний $\delta(ОН)$ свободной (жидкой) воды (1618–

1655 cm^{-1}). В области 2800–2300 cm^{-1} также накладывались полосы от валентных колебаний ОН-групп из кислых фосфатов. В области полос поглощения 1100–470 cm^{-1} отражались колебания фосфатов, гидратированных фосфатов, алюмофосфатов, силикофосфатов, силикоалюмофосфатов. Картину дополнительно усложняла изменяющаяся с температурой обработки степень полимеризации этих соединений. Дифрактограммы связки, обожженной при 300–900 °С имели сложный характер (рис. 2).

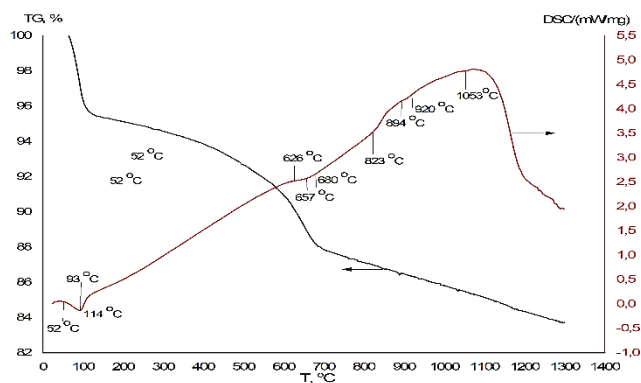


Рис. 1. ТГ/ДСК кривые бентонита; скорость нагрева 5 °С/мин

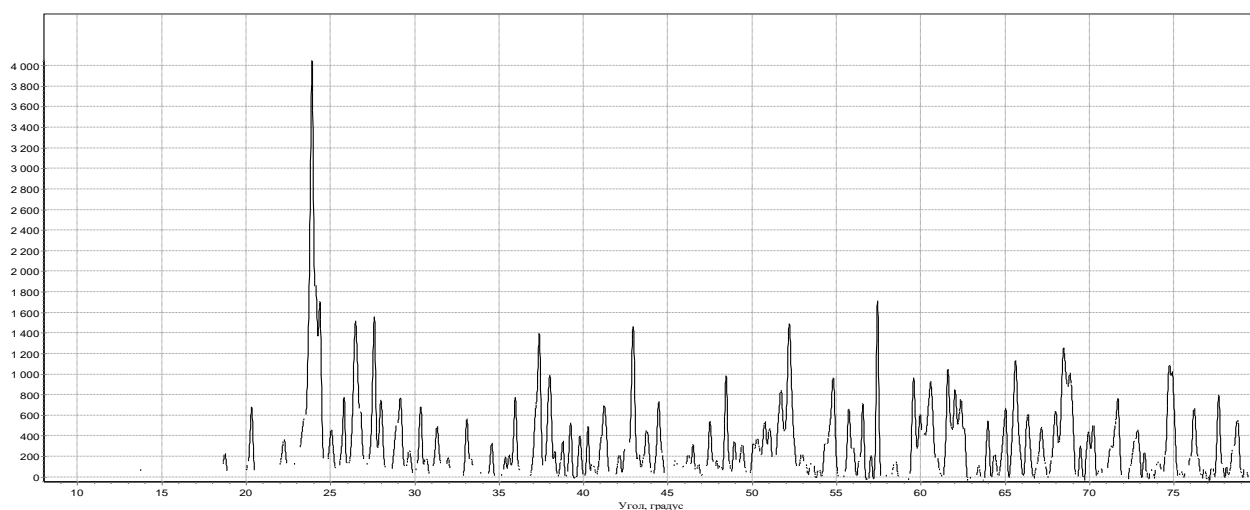


Рис. 2. Дифрактограмма бентонитфосфатной связки, обожженной при 900 °С

Были обнаружены $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, SiP_2O_7 , SiO_2 и различные полифосфаты алюминия: AlPO_4 , $\text{Al}_2(\text{PO}_3)_6$, $\text{Al}_3(\text{PO}_3)_9$ и другие фазы.

Использование данной связки для синтеза высокотемпературных композиционных материалов на примере заполнителя из плавленого корундового порошка показал хорошие результаты. Образцы формовали методом полусухого прессования с вводом 10–15 % связки, а затем обжигали при 900–1200 °С. В таких условиях прочность при сжатии композитов составила 80–100 МПа при водопоглощении 7,4–8,0 %.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).

Список литературы

1. Davidovits, J. Chemistry of geopolymer systems, terminology. In: Proceedings of Geopolymer '99 International Conferences. France. 1999. Pp. 31–46.

2. Чекмарев, А. С. Получение геополимерных материалов с применением природных компонентов / А.С. Чекмарев, Д.К. Сео, Т.В. Скорина, Г.Д. Чекмарева // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. Т.15. № 20. С. 50–55.

3. Филатова, Н.В. Геополимерное связующее на основе каолина / Н.В. Филатова, Н.Ф. Косенко, К.С. Садкова // Первая конференция научно-образовательного консорциума «Иваново». 2022. С. 90–93.

4. Lin, H. Properties and reaction mechanism of phosphoric acid activated metakaolin geopolymer at varied curing temperatures / H. Lin, H. Liu, Y. Li, X. Kong // Cement and Concrete Research. 2021. V. 144. Art. 106425.

5. Бочарникова, Ю.И. Типоморфизм и кристаллохимические особенности монтмориллонита. Автореферат... канд. геол.-мин. наук. М. 2016. – 27 с.

УДК 666.3

Чайникова А.С., Ваганова М.Л., Бабашов В.Г., Лебедева Ю.Е., Щеголева Н.Е., Сорокин О.Ю., Патрушева В.С., Балинова Ю.А., Луговой А.А., Бутаков В.В.

Высокотемпературные материалы и покрытия на основе стекла и керамики для высокотехнологичных отраслей промышленности

Чайникова Анна Сергеевна – к.т.н., начальник НИО;
Ваганова Мария Леонидовна – к.х.н., начальник лаборатории;
Бабашов Владимир Георгиевич – к.т.н., начальник лаборатории;
Лебедева Юлия Евгеньевна – к.т.н., заместитель начальника лаборатории по науке;
Щеголева Наталья Евгеньевна – к.т.н., начальник сектора;
Сорокин Олег Юрьевич – к.т.н., начальник сектора;
Патрушева Валентина Сергеевна – к.т.н., начальник сектора;
Балинова Юлия Александровна – к.т.н., начальник сектора;
Луговой Алексей Алексеевич – инженер 1 категории;
Бутаков Вячеслав Владимирович – инженер 1 категории.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ). Россия, Москва, 105005, улица Радио, дом 17.

В статье рассмотрены достижения НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ в области получения высокотемпературных керамических материалов конструкционного и функционального назначения, защитных технологических и жаростойких стеклокерамических покрытий для сталей и сплавов. Показаны результаты в области разработки керамических изделий с применением аддитивных технологий.

Ключевые слова: керамический композиционный материал (ККМ), метод гибридного искрового плазменного спекания, аддитивные технологии, защитное технологическое покрытие, жаростойкое стеклокерамическое покрытие, теплозащитный материал.

High-temperature materials and coatings based on glass and ceramics for high-tech industries

Chaynikova A. S., Vaganova M. L., Babashov V. G., Lebedeva Y. S., Shchegoleva N.E., Sorokin O. Y., Patrusheva V. S., Balinova Y. A., Lugovoy A. A., Butakov V. V.

Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov Institute» - VIAM), Moscow, Russian Federation

The article discusses the progress NRC «Kurchatov Institute» - VIAM in the area of production of high-temperature ceramic materials for structural and functional purposes, protective technological and heat-resistant glass-ceramic coatings for steels and alloys.

Keywords: ceramic composite material (CCM), hybrid spark plasma sintering method, additive technologies, protective technological coating, heat-resistant glass-ceramic coating, heat protection material.

Актуальность применения высокотемпературных керамических, стеклокерамических, металлокерамических композиционных материалов, защитных антиокислительных, технологических и жаростойких стеклокерамических покрытий при создании элементов конструкций обусловлена уникальными свойствами стекла и керамики: низкой плотностью (малой массой), высокими температурами эксплуатации и термостойкостью, твердостью и износостойкостью, стойкостью к воздействию агрессивных сред и др. Использование данных материалов перспективно для изготовления деталей или в технологических процессах авиационной, космической, атомной и других высокотехнологичных отраслей промышленности. НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ проводит работы по разработке материалов на основе стекла и керамики с применением традиционных и инновационных методов их получения.

Одним из новых и перспективных методов консолидации керамических соединений является искровое плазменное спекание (spark plasma sintering (SPS)). НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ активно использует инновационную технологию SPS для консолидации порошков для получения широкого

спектра материалов – высокотемпературных, композиционных, наноструктурных, градиентных и многих других. Применение комбинированного (гибридного) метода нагрева, включающего в себя как метод искрового плазменного спекания FAST/SPS, так и индукционный нагрев за счет дополнительного интегрирования в систему индукционной катушки позволило значительно расширить спектр спекаемых соединений, среди которых – металлические и керамические порошки, керметы, интерметаллидные соединения и некоторые другие. В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ с применением гибридного метода FAST/SPS разработан ряд керамических композиционных материалов с термостабильностью при высоких рабочих температурах, прочностью при изгибе выше 400 МПа.

Метод горячего прессования также широко применяется для получения высокотемпературных керамических и металлокерамических композиционных материалов. В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработана технология получения керамического композиционного материала (ККМ) марки ВМК-17 с повышенной термостойкостью и инертностью к воздействию расплавов металлов. Впервые в России

разработана технология изготовления сопел из ККМ, используемых при распылении авиационных сплавов для аддитивных технологий. Получены положительные результаты в ходе проведения испытаний сопел из ВМК-17 на газовом атомизаторе при распылении металлов и сплавов при температурах до 1600 °С. Разработанные технологии способствуют решению проблемы импортозамещения и развития аддитивных технологий в авиационной промышленности России.

НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ проводит разработки в области разработки керамических изделий с применением аддитивных технологий:

- разработаны фотоотверждаемые полимерные связующие и высоконаполненные керамические пасты для изготовления керамических изделий методом стереолитографии (СЛА) и фотополимеризации в ванне (DLP);

- проводятся экспериментальные исследования по разработке филаментов с содержанием керамического наполнителя не менее 50 масс.% для изготовления керамических изделий методом наплавления (ЭПН).

В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработаны керамические эмиттеры для электронно-лучевой сварки деталей из жаропрочных, высокопрочных, коррозионностойких сталей, титановых и других сплавов, крупногабаритных сложнопрофильных изделий из них.

Разработано связующее на основе оксида алюминия для изготовления керамических форм для литья отливок из химически активных сплавов, которое обеспечило высокую дисперсность и заданный фазовый состав дисперсной фазы, высокую седиментационную устойчивость, смачиваемость и адгезию к восковой модели. Применение связующего обеспечивает снижение в 2,5-5 раз толщины дефектной зоны отливок, увеличение «живучести» керамической суспензии с 7 суток до ≥ 2 месяцев, снижение более, чем на 70% стоимости связующего по сравнению с импортным аналогом.

Разработана технология изготовления изделий с минимальным припуском на механическую обработку из реакционно-спеченного карбида кремния и технология механической обработки данных изделий (фрезерование, шлифование, сверление). Основные преимущества технологии реакционного спекания: получение материалов различных классов SiSiC, Si-SiC-B₄C, C/SiC SiC/SiC, алмаз/SiC и др., «безусадочная» технология, изготовление крупногабаритных и сложнопрофильных изделий, получение материала практически с нулевой пористостью, возможность регулирования фазового состава и формирования градиентной структуры. Так, например, разработан керамический композиционный материал на основе армированного реакционно-спеченного карбида кремния триботехнического назначения. Гетеромодульная структура материала обеспечивает более высокую износостойкость, коррозионную и эрозионную стойкость в агрессивных средах, прочность, трещиностойкость по сравнению с классическим карбидом кремния, что позволяет

повысить срок службы узлов насосного оборудования, в том числе в условиях «сухого трения».

Для жаропрочных никелевых сплавов, жаростойких сталей, титановых сплавов, традиционно применяемых в изделиях авиационной техники, широко применяются стеклокерамические покрытия. Стеклокерамические покрытия можно разделить на два основных класса – защитно-технологические и жаростойкие.

Все современные процессы термической обработки сплавов давлением требуют применения специального оборудования или материалов для защиты от окисления, а также для обеспечения теплоизолирующих, смазывающих и других характеристик. В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработаны и широко внедрены в отечественной промышленности защитно-технологические стеклоэмалевые покрытия (ЗТП), применяемые при горячей штамповке, прессовании, ковке, прокатке. Также в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработаны и широко внедрены жаростойкие стеклоэмалевые покрытия, предназначенные для защиты металлов от окисления и высокотемпературной газовой коррозии в конструкции газотурбинных двигателей (ГТД) при температурах до 1100°С. Жаростойкие эмали способствуют повышению сопротивляемости сплавов высокотемпературной газовой коррозии и иным экстремальным факторам.

Жаростойкие эмалевые покрытия имеют ряд преимуществ, которыми обусловлено их широкое внедрение в авиастроении. Эмали отличаются технологичностью, высокой прочностью сцепления с металлами, отсутствием пористости и исключением диффузии компонентов из газовой среды к сплаву и из сплава в покрытие, а также отличаются невысокой стоимостью. Возможен ремонт эмалевых покрытий с помощью эмалей холодного отверждения, разработанных в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. В институте также отработана технология получения жаростойких эмалей, позволяющая наносить покрытия на габаритные изделия сложной формы из широкой номенклатуры сплавов.

Отдельной, крайне важной для авиационной и других отраслей промышленности, задачей является разработка и внедрение высокотемпературных теплоизоляционных и теплозащитных материалов, отличающихся низкой плотностью, пожаробезопасностью, низкой теплопроводностью, высокой температурой эксплуатации. НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ в течение многих лет разрабатывает и внедряет материалы на основе стеклянных, минеральных волокон и волокон тугоплавких соединений.

В настоящее время на завершающей стадии находится разработка теплозвукоизоляционного материала (ТЗИМ) на основе стеклянного волокна для изоляции салона и кабины пилотов пассажирских самолетов. Работа проводится в рамках импортозамещения. По своим характеристикам материал будет полностью удовлетворять требованиям авиационной отрасли.

УДК 001.891

Чурилов А.И.

Опыт и перспективы применения высокотемпературных керамических материалов для теплоизоляционных конструкций

Чурилов Александр Игоревич, e-mail: ChurilovAI@atomrus.ru

АО «Научно-исследовательский и конструкторский институт монтажной технологии - Атомстрой»,
Россия, Москва.

В работе рассмотрена возможность применения высокотемпературных волокнистых керамических материалов в теплоизоляционных конструкциях для технологических трубопроводов объектов использования атомной энергии. Представлены результаты расчёта минимальной толщины слоя материалов для обеспечения безопасных параметров температурного режима и функционирования теплоизоляционной конструкции.

Ключевые слова: теплоизоляционная конструкция, высокотемпературный керамический материал, волокнистая теплоизоляция.

Experience and perspective of applying the high-temperature ceramic materials in thermal insulation construction

Churilov A.I.

Joint-Stock Company "Research and Development Institute of Construction Technology - Atomstroy",
Moscow, Russian Federation

The article discussed the possibility of applying the high-temperature fibrous ceramic materials in heat insulating constructions for industrial pipelines of nuclear power facilities. The study contains calculation results of the minimal thickness of a layer of materials to ensure safe temperature parameters and functioning of thermal insulation structures.

Keywords: thermal insulation construction, high-temperature ceramic material, fiber thermal insulation.

Теплоизоляционные конструкции являются важными элементами оборудования, позволяющими обеспечить стабильные параметры технологических процессов выработки электроэнергии на объектах использования атомной энергии (ОИАЭ).

Современные подходы к проектированию и изготовлению теплоизоляционных систем для ОИАЭ заключаются в создании теплоизоляции кассетного (блочного) типа (БСТИ – блочная съёмная тепловая изоляция). Применение такой теплоизоляции на ОИАЭ удовлетворяет требованиям ядерной энергетики и даёт существенные преимущества пользователям в сравнении с изоляцией традиционного, покрывного типа.

Теплоизоляционная конструкция в течении всего срока эксплуатации должна сохранять свои теплоизоляционные и физические свойства в условиях совместного воздействия высокой температуры и механических напряжений, вызываемых вибрациями и температурными расширениями оборудования и трубопроводов. Выбор материалов для применения в конструкциях тепловой изоляции определяет разработчик.

Практически 90% материалов, используемых на ОИАЭ в качестве теплоизоляционного слоя – неорганические волокнистые материалы, долговечность которых зависит от условий их применения на станции и исходного химического состава. Наиболее распространенные варианты – маты из супертонкого стекловолокна (СТСВ) или базальтового волокна с максимальными температурами применения +400°C и +700°C соответственно.

Указанные температурные ограничения соответствуют условиям применения таких

материалов на трубопроводах и оборудовании реакторных установок с водо-водяным теплоносителем, где его максимальная температура не превышает 350°C. В настоящее время всё большее развитие получает идея замыкания ядерного топливного цикла, планомерный переход к которому характеризуется повышением эффективности использования ядерного топлива при снижении количества радиоактивных отходов. Ключевую роль в этом процессе играет увеличение доли в объёме атомной энергетики реакторов на быстрых нейтронах (БН). «Технология БН является нетребовательной к изотопному составу загружаемого плутония, способной к использованию обеднённого урана и воспроизводству плутония высокого качества» [1]. Реакторы на быстрых нейтронах работают на металлическом теплоносителе с рабочей температурой 550°C, технологические процессы для которых предполагают этап длительного разогрева теплоносителя при помощи электронагревательных элементов, расположенных между внешней поверхностью трубопровода и внутренней поверхностью теплоизоляционного слоя. Нагреватели изготовлены из нихромовой проволоки, температура которой в процессе эксплуатации достигает 800°C. Это значение превышает верхний температурный предел применения теплоизоляционных материалов на основе стекловолокна и базальтового волокна.

В таких условиях возникает потребность в использовании материалов, обладающих повышенной термостойкостью в качестве предохранительного слоя. Его толщина определяется из условия, чтобы температура между обоими слоями

не превышала максимальной температуры применения основного изоляционного материала [2].

В качестве такого материала может быть применён высокотемпературный керамический волокнистый материал. Обладая достаточно низким коэффициентом теплопроводности $\lambda = 0,033 \text{ Вт}/(\text{м} \times ^\circ\text{C})$ при $t = 0^\circ\text{C}$, маты из керамического волокна являются эффективным теплоизоляционным материалом с низким удельным весом и высокой химической стойкостью к окислению. Но основной особенностью таких материалов является их максимальная рабочая температура, варьирующаяся от 1100°C до 1500°C .

Для расчёта многослойной цилиндрической изоляции применяется уравнение [2]: $\ln B = 2\pi \times$

$$\lambda_{\text{из}} \times \left[\frac{K(t_{\text{в}} - t_{1,2})}{q_{\text{н}}^{\text{н}}} - R_{\text{н}}^L \right] \quad (1)$$

где $\lambda_{\text{из}}$ – коэффициент теплопроводности изоляции, $\text{Вт}/(\text{м} \times ^\circ\text{C})$; K – коэффициент дополнительных потерь, учитывающий способ прокладки трубопроводов; $t_{\text{в}}$ – температура изолируемого оборудования, $^\circ\text{C}$; $t_{1,2}$ – температура между 1-м и 2-м слоем, $^\circ\text{C}$; $R_{\text{н}}^L$ – линейное термическое сопротивление теплоотдаче наружной изоляции, $\text{м} \times ^\circ\text{C}/\text{Вт}$.

B – отношение наружного диаметра изоляционного слоя к наружному диаметру изолируемого объекта [3]:

$$B = \frac{d_{\text{н}}^{\text{ст}} + 2\sigma_{\text{из}}}{d_{\text{н}}^{\text{ст}}} \quad (2)$$

где $d_{\text{н}}^{\text{ст}}$ – наружный диаметр стенки изолируемого объекта; $\sigma_{\text{из}}$ – толщина изоляционного слоя.

Зная величину $\ln B$ можно найти толщину изоляционного слоя:

$$\sigma_{\text{из}} = \frac{d_{\text{н}}^{\text{ст}}(B-1)}{2} \quad (3)$$

Расчётное значение толщины слоя керамического волокнистого материала для обеспечения температуры на поверхности первого слоя изоляции не выше 700°C составило 20 мм, для обеспечения значения температуры 400°C – 50 мм.

Таким образом, результаты расчёта двуслойной теплоизоляционной цилиндрической стенки по заданной температуре на поверхности первого слоя из высокотемпературного керамического волокнистого материала позволяют сделать вывод о том, что применение волокнистых керамических материалов в составе конструкции тепловой изоляции обеспечит безопасные параметры для применения традиционных изоляционных материалов, таких как супертонкое стекловолокно и базальтовое волокно исключая риск их термической деградации.

Список литературы

1. Двухкомпонентная ядерная энергетическая система как переход к новой технологической платформе ядерной энергетики / В. В. Шидловский, Н. В. Горин, Е. В. Кузнецов [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2022. – № 3. – С. 62-68. – EDN KDVTVM.
2. СП 41-103-2000. Свод правил по проектированию и строительству. Проектирование тепловой изоляции.
3. РД ЭО 0586-2004 Нормы проектирования тепловой изоляции оборудования и трубопроводов атомных станций– Введ. 2005-03-01. - М: Концерн «Росэнергоатом», 2024. – 58.

УДК 621.793.74:621.762.2:544.778.4

Бобкова Т.И., Сердюк Н.А., Мухаметдзянова Л.В., Гошкодеря М.Е.

Исследование процессов синтеза и режимов микроплазменного напыления металлокерамического композиционного порошка системы «Ti-TiO₂-TiH₂» для функциональных покрытий

Бобкова Татьяна Игоревна – к.т.н.; ученый секретарь.

Сердюк Никита Александрович – к.т.н., старший научный сотрудник; serdiuknikita@mail.ru

Мухаметдзянова Лидия Владимировна – инженер 2й категории;

Гошкодеря Михаил Евгеньевич – инженер 2й категории; НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»,

Россия, Санкт-Петербург, 191015, Россия, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, д. 49

В статье представлены результаты разработки технологии синтеза титаноматричного порошка, армированного наноразмерным диоксидом титана, с добавлением дигидрида титана, и его микроплазменного напыления. Представлены результаты исследования влияния фракционного состава, процентного содержания исходных компонентов, продолжительности синтеза и режимов микроплазменного напыления металлокерамического композиционного порошка на микроструктуру, микротвердость и пористость напыляемых функциональных покрытий.

Ключевые слова: микроплазменное напыление, композитный порошок, функциональные покрытия, диоксид титана

Investigation of synthesis processes and modes of microplasma sputtering of a metal-ceramic Ti-TiO₂-TiH₂ composite powder for functional coatings

Bobkova T.I., Serdiuk N.A., Mukamedzyanova L.V., Goshkoderya M.E.

Central Research Institute of Structural Materials "Prometey" of National Research Centre "Kurchatov Institute", Saint-Petersburg, Russian Federation

The article presents the technology of synthesis and microplasma sputtering of titanium matrix powder reinforced with nanoscale titanium dioxide with titanium dihydride addition. The results of the influence of the fractional composition, the percentage of initial components, the duration of manufacture and microplasma deposition mode parameters of the cermet composite powder on the microstructure, microhardness and porosity of sprayed functional coatings are presented.

Keywords: microplasma sputtering, composite powder, functional coatings, titanium dioxide

В последние годы проблема сброса загрязненных вод в природные водоемы достигла большого масштаба на территории Российской Федерации. Согласно результатам мониторинга качества воды, проводимых Росприроднадзором, качество воды в мегаполисах ухудшается с каждым годом, несмотря на введение новых очистных станций и канализационных коллекторов. Из-за нарастающих объемов сбрасываемых хозяйственно-бытовых, ливневых вод и стоков общий уровень бактериального загрязнения рек и каналов превышает норму.

Для снижения уровня бактериального загрязнения воды необходимо использование перспективных способов по их очистке. К ним относятся фотокаталитические покрытия, содержащие диоксид титана, иммобилизированные на проточные фильтрующие модули водоочистных сооружений, которые осуществляют обеззараживание воды при её прохождении через модуль. Под воздействием УФ-излучения фотокаталитическое покрытие, нанесенное на пористый носитель фильтрующих модулей, через которые проходит загрязненная вода, оказывает высокоактивное окислительное воздействие на любое молекулярное органическое соединение или патогенную микрофлору. В результате чего из фильтрующего модуля выходит

очищенная вода.

Выбор в пользу диоксида титана обусловлен тем, что при облучении УФ-излучением с длиной волны 370-380 нм на поверхности диоксида титана образуются два вида соединений: активные радикалы [ОН·] и ионы кислорода [O²⁻], которые активно окисляют органические вещества до CO₂ и H₂O [1]. Существующие технологии, обеспечивающие создание фотокаталитически активного слоя в качестве покрытия на основе диоксида титана, ограничиваются низкими значениями толщины покрытия и физико-механических свойств [2,3].

Исследования, проведенные в рамках настоящей работы, направлены на исследование технологий синтеза и микроплазменного напыления композиционного порошка металлокерамической системы «Ti-TiO₂-TiH₂», на выявление оптимальных технологических параметров, обеспечивающих получение высоких значений микротвердости и пористости.

Целью настоящего исследования является разработка технологий синтеза и напыления композиционного титаноматричного порошка, армированного наноразмерным диоксидом титана и дигидридом титана, на проточные фильтрующие элементы

очистного оборудования. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: Установлено значение фракционного состава частиц исходных порошков, не превышающее 100 мкм; Определена необходимая продолжительность синтеза композиционного порошка, не превышающая 9 минут, для формирования частиц с поверхностно-армированной конфигурацией; Установлен оптимальный режим микроплазменного напыления для формирования развитой поверхности фотокаталитических покрытий с пористостью не менее 13%, повышающейся за счет термического разложения дигидрида титана. Разработаны технологии механосинтеза и микроплазменного напыления металлокерамического композиционного порошка системы «Ti-TiO₂-TiH₂» для фотокаталитических покрытий, усредненная микротвердость которых достигает 830 HV.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, проекта № 21-73-30019.

Список литературы

1. Шалимов, Б.Н. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа / Б.Н. Шалимов // Сб. науч. тр. – Киев, 1986. – Вып. 23: Катализ и катализаторы. – С. 3-17.
2. Патент 2772590С1 Российская федерация, МПК C09D 1/00, C01G 23/04, B05D 5/00 Способ получения фотокаталитического покрытия на основе диоксида титана : № 2021128269: заявл. 28.09.2021 : опубл. 23.05.2022 / Бузаев А.А., Козик В.В.; заявитель Бузаев А.А. – 12 с. – Текст : непосредственный.
3. Patent application 2014/017934A1 Poland, IPC B01J 31/06, B01J 35/00, B01J 37/02, C09D 165/00, B01J 21/06 Photocatalytic TiO₂, coatings at the polymer surfaces activated by sunlight, the methods of producing it and its use : PCT/PL2012/000087 International Filing Date: 11/09/2021 , International Publication Date: 30.01.2014 / Inventors; and Inventors/Applicants : MACYK, Wojciech; SADOWSKI, Rafal; LABUZ, Przemyslaw. – 16 p

УДК 666.3.015 : 66.047

Войтович И.И., Першаев Д.А., Попова Н.А., Вартамян М.А.

Влияние аниона на процесс фазо- и структурообразования в материале системы $ZrO_2(Y_2O_3) - Al_2O_3$, полученном полимер-солевым способомВойтович Илья Игоревич – аспирант; lepro2020@mail.ru;

Першаев Даниил Андреевич – студент;

Попова Нелля Александровна – доцент;

Вартамян Мария Александровна – к.т.н., доцент;

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

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

В статье рассмотрено влияние химической предыстории на фазовый состав и формирование структуры порошков системы $ZrO_2(Y_2O_3) - Al_2O_3$, полученном полимер-солевым способом. Показано, что наибольшее влияние природа аниона исходной соли оказывает на структурные характеристики продуктов синтеза, что имеет существенное значение при их использовании для получения керамики исследуемой системы.

Ключевые слова: полимер-солевой синтез, диоксид циркония, анионный состав

Effect of anionic composition on phase and structure formation for a material obtained via polymer-salt synthesis in $ZrO_2(Y_2O_3) - Al_2O_3$ system

Voytovich I.I., Pershaev D.A., Popova N.A., Vartanyan M.A.

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

The paper discusses the effect of chemical composition on phase and structure formation processes for powders obtained via polymer-salt synthesis in $ZrO_2(Y_2O_3) - Al_2O_3$ system. The nature of an anion in the starting salt demonstrates the biggest impact on structural characteristics of synthesised powders, which needs to be taken into consideration when these powders are further processed in ceramics manufacturing.

Keywords: polymer-salt synthesis, zirconia, anionic composition

В настоящее время материалы на основе диоксида циркония, в том числе системы $ZrO_2 - Al_2O_3$, вызывают большой интерес исследователей, их свойства активно совершенствуются. Получение керамических материалов с повышенным уровнем свойств напрямую зависит от характеристик исходных порошковых композиций [1], поэтому актуальной является разработка более эффективных и простых в осуществлении методов получения активных к спеканию порошков [2]. Одним из таких методов является синтез из полимер-солевых систем.

В работе исследовали влияние аниона на фазовый состав и структурные характеристики порошков

системы $ZrO_2(Y_2O_3) - Al_2O_3$, полученных полимер-солевым способом. Мольное соотношение $ZrO_2 : Y_2O_3$ равнялось 97,2:2,8, массовое соотношение $ZrO_2(Y_2O_3) : Al_2O_3 = 80:20$. Синтез проводили из водного раствора поливинилпирролидона (ПВП) марки К-30, в который вводили пересчитанные на оксиды навески исходных солей – кристаллогидратов оксихлорида циркония, хлорида иттрия, а также хлорида либо нитрата алюминия. Порошки получали, как описано в [3], режим их термообработки подбирали по результатам дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), показанным на рис. 1.

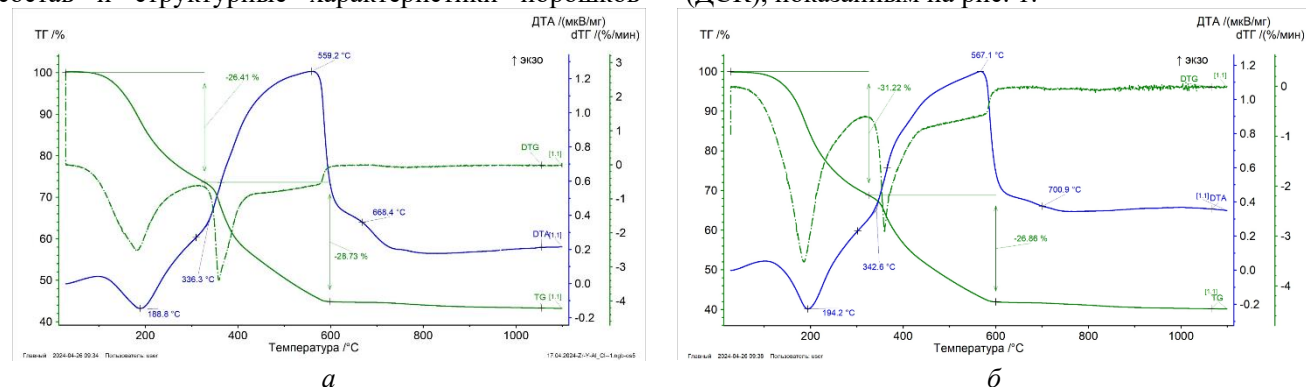


Рис. 1. Кривые ДСК порошков, подготовленных с использованием $AlCl_3$ (а) и $Al(NO_3)_3$ (б)

Следует отметить, что в присутствии нитрата алюминия все температуры характеристических эндо- и экзотермических экстремумов возрастают; особенно это заметно для максимума пика синтеза целевых фаз (700,9 °C против 668,4 °C для чисто хлоридного состава). Исходя из полученных данных

о температурном интервале синтеза целевых фаз, приняли допустимым провести термообработку обоих составов по одинаковому режиму с максимальной температурой выдержки 850 °C в течение 1 ч.

Фазовый состав продуктов синтеза изучали методами рентгенофазового анализа (РФА) и оптической микроскопии. Полученные порошки являются рентгеноаморфными (рис. 2) в силу малого размера и высокой дефектности частиц; существенных отличий в дифракционных картинах не наблюдается. Оба материала слагаются фазами t' - ZrO_2 и α - Al_2O_3 , без признаков исходных солей или иных кристаллических фаз. Наиболее существенное влияние тип аниона исходной соли алюминия оказывает на структурные характеристики полученных порошков (рис. 3). Все

порошки слагаются агломератами частиц, которые имеют различные размеры и морфологию. Размер кристаллитов в агломератах лежит в интервале 200 ... 400 нм, для полностью хлоридной композиции кристаллиты несколько крупнее. При использовании хлорида алюминия агломераты имеют рыхлую структуру и легко разрушаются. При использовании нитрата алюминия наблюдается интенсивное спекание индивидуальных кристаллитов в плотные, прочные, кристаллографически оформленные агрегаты, которые плохо поддаются измельчению

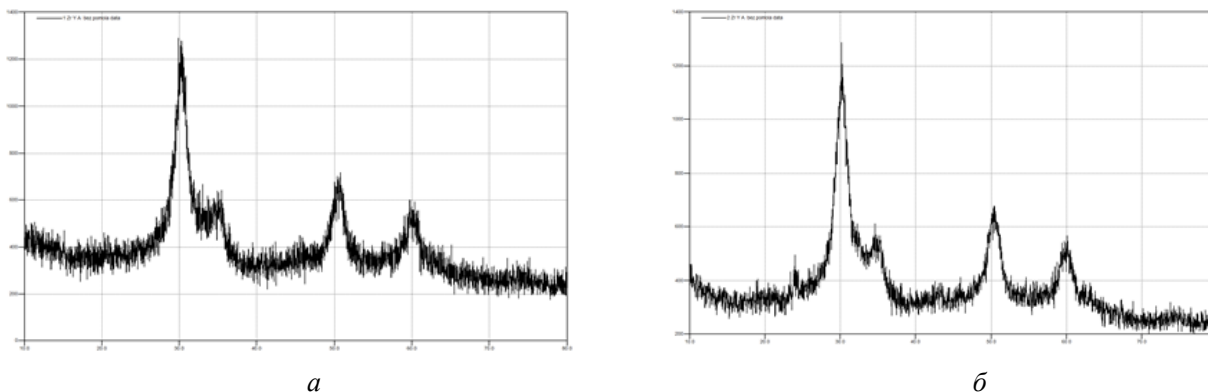


Рис. 2. Дифрактограммы прокаленных порошков, полученных с использованием (а) хлорида (б) нитрата алюминия

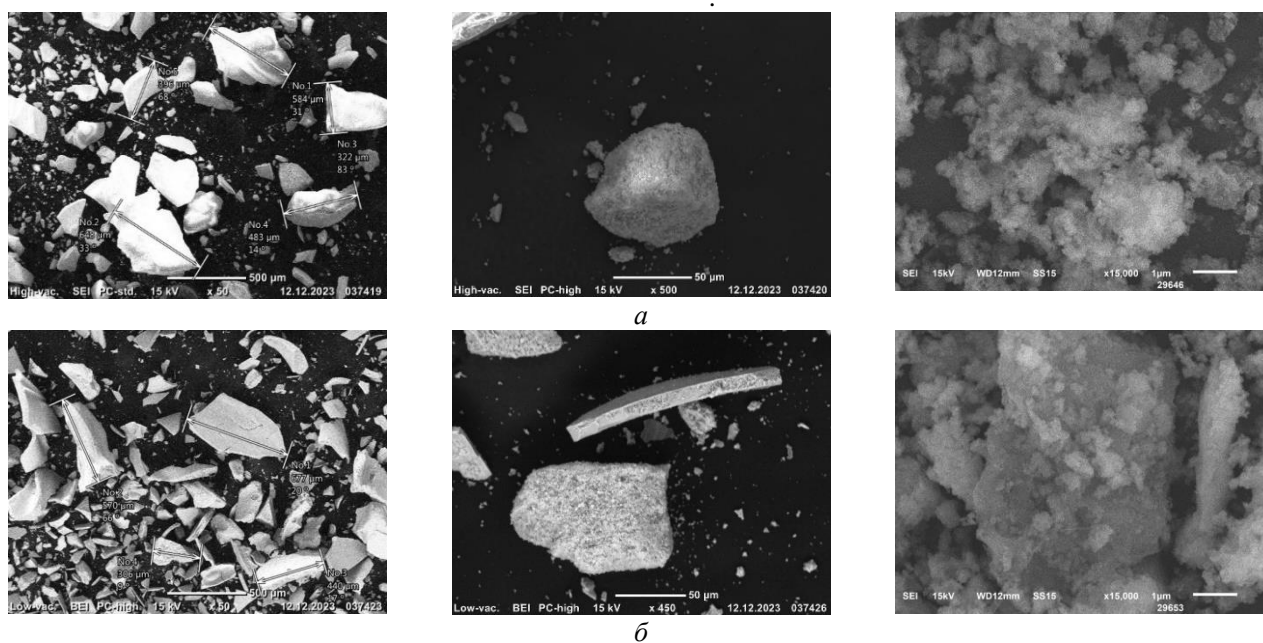


Рис. 3. Микроструктура порошков системы $ZrO_2(Y_2O_3) - Al_2O_3$ из (а) хлоридной и (б) нитратной композиций

Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии аниона исходной соли на свойства получаемых материалов и, как следствие, их дальнейшее использование в технологии диоксидциркониевой керамики. Порошок, полученный в присутствии нитрата алюминия, по сравнению с чисто хлоридным, отличается высокой активностью к спеканию, что выражается в формировании крупных прочных агрегатов на стадии синтеза. Это затруднит его дальнейшее применение для получения плотной керамики в исследуемой системе.

Список литературы

1. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: «Наука», 1984. 312 с.
2. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. I // Огнеупорная и техническая керамика. 1996. № 1. С. 5 – 14.
3. M. Vartanyan, I. Voytovich, I. Gorbunova, N. Makarov. Preparation and Structural Characterization of Complex Oxide Eutectic Precursors from Polymer-Salt Xerogels Obtained by Microwave-Assisted Drying // Materials. 2020. Vol. 13(8). Art. No. 1808.

УДК 544.7

Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Назаров В.В.

О возможностях золь-гель метода для получения керамических волокон

Гаврилова Наталья Николаевна – д.х.н., зав.кафедрой кол.химии - gavrilova.n.n@muctr.ru

Мячина Мария Андреевна – к.х.н., доцент;

Назаров Виктор Васильевич – д.х.н., профессор;

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

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

В статье рассмотрены возможности золь-гель метода для получения керамических волокон на основе оксидных соединений.

Ключевые слова: керамические волокна, золь-гель метод

On the possibilities of the sol-gel method for ceramic fibers producing

Gavrilova N.N., Myachina M.A., Nazarov V.V.

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

The article discusses the possibilities of the sol-gel method for producing ceramic fibers based on oxide compounds.

Key words: ceramic fibers, sol-gel method

Разработка высокотемпературных керамических материалов относится к активно развивающемуся направлению материаловедения. Особый интерес вызывает возможность получения керамических волокон на основе оксидов, нитридов, карбидов различных элементов. Несмотря на то, что некоторые типы керамических волокон уже являются коммерческими продуктами, работы в области их получения и совершенствования активно продолжаются [1].

Среди методов получения различных высокотемпературных материалов (монолитов, покрытий, волокон, композиционных материалов) отдельно стоит отметить золь-гель метод. Этот метод является многостадийным и базируется, как правило, на использовании золь – устойчивых дисперсий наночастиц. Несмотря на многостадийность и сложность обеспечения агрегативной устойчивости золь, золь-гель метод обладает целым рядом преимуществ: возможность снижения температуры спекания материалов, температуры фазовых переходов, получения многокомпонентных материалов с высокой степенью гомогенности,

возможность управления размером частиц на различных стадиях процесса.

В данной работе рассмотрены основные особенности различных вариантов проведения золь-гель процесса получения волокон на примере оксидных материалов. Выделены требования к дисперсиям и их основным коллоидно-химическим свойствам для приготовления волокнообразующих составов. Особое внимание уделено реологическим свойствам золь и композиций на их основе. Представлены основные разработки по синтезу агрегативно-устойчивых золь оксидов кремния, циркония, титана, оксогидроксида алюминия, соединений молибдена и вольфрама и некоторых других, проводимые на кафедре коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Приведены примеры использования вышеуказанных дисперсных систем для получения волокон.

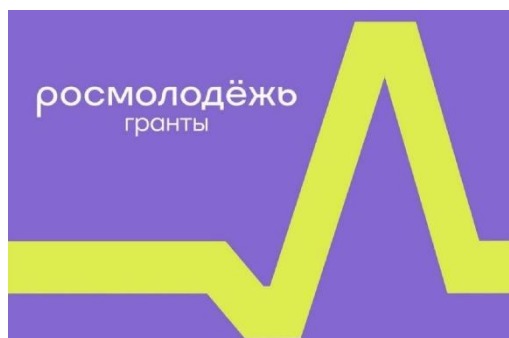
Список литературы

1. Гращенков Д.В., Балинова Ю.А., Тинякова Е.В. Стекло и керамика, 2012, 4, С. 32-35

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке



**Федерального агентства
по делам молодѣжи
(Росмолодѣжь)**

Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVIII

№ 2 (281)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9