

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

*УСПЕХИ*  
*В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ*  
*ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXXV**

**№ 4**

Москва  
2021

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 XXXV,  
У78 № 4 (239). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2021. – 124 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XVII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2021», XXXV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2021», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

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

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35

# Содержание

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Аксютин И.И., Макаров Н.А.

**КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОРТОСТАНАТА ЦИНКА С ДОБАВКАМИ NiO И MnO .....6**

Белова А.И., Минкова П.А., Иванов П.И., Сычева Л.И.

**ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ПОРОВУЮ СТРУКТУРУ ГИПСОВОГО  
КАМНЯ .....9**

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

**СПОСОБЫ СИНТЕЗА ПРЕКУРСОРОВ ИТТРИЙ–АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА.....12**

Войнова С. Д., Макаров А.В.

**КЕРАМИЧЕСКИЕ МАССЫ ДЛЯ МОЛЛИРОВАНИЯ СТЕКЛОИЗДЕЛИЙ.....15**

Воротников Ю.В., Наумов А.С., Лотарев С.В., Клименко Н.Н., Савинков В.И., Сигаев В.Н.

**ВЛИЯНИЕ ОКСИДА НЕОДИМА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА  
ЛИТИЕВОАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА.....18**

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

**ВЛИЯНИЕ КАЛЬЦИЕВОГО КОМПОНЕНТА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ЩЕЛОЧЕАКТИВИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЗОЛЫ-  
УНОСА ТЭЦ-22 .....21**

Гуменникова Е.А., Сенина М.О., Титов Д.Д.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА  $MgAl_2O_4-Cr_2O_3$ , ПОЛУЧЕННОГО  
ИЗ Al,Mg-ОЛИГОМЕРА .....24**

Данилин К.Д., Сенина М.О., Титов Д.Д.

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ  $Al_2O_3 \cdot MgO$  НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КЕРАМИКИ ИЗ  $MoSi_2$  .....27**

Дмитриева Е.А., Кузнецов А.В., Потапова Е.Н.

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ СУЛЬФАТОМ АЛЮМИНИЯ ГЛИН НА  
ПРОЧНОСТЬ ПОРТЛАНЦЕМЕНТА.....30**

Елизарова Ю.А., Захаров А.И.

**ВОПРОСЫ АДГЕЗИИ ПРИ НАНЕСЕНИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ  
ПОКРЫТИЙ .....34**

Жаворонков Д. С., Корчунов И. В., Потапова Е. Н.

**ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕМЕНТОВ С ПЛАСТИФИКАТОРАМИ И  
МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ .....37**

Ионова М.С., Захаров А.И.

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ПОЛУФАРФОРА .....40**

Киселева К.И., Клименко Н.Н.

**ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОСТИ АКТИВАТОРА И УСЛОВИЙ ТВЕРДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЩЕЛОЧЕАКТИВИРОВАННОГО ДОМЕННОГО ШЛАКА.....43**

Колмогоров А.Ю., Корчунов И. В., Жаворонков Д.С., Потапова Е.Н.

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТРЕХКАЛЬЦИЕВОГО АЛЮМИНАТА В КЛИНКЕРЕ НА СВОЙСТВА КАРБОНАТСОДЕРЖАЩИХ ЦЕМЕНТОВ .....47**

Королев В.К., Бурлов И.Ю.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТА..50**

Котов А.Н., Беляков А.В.

**ПОНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА ПОЛУФАРФОРОВОЙ МАССЫ ПФЛ-2 С ОДНОВРЕМЕННЫМ ПОВЫШЕНИЕМ ПРОЧНОСТИ ИЗДЕЛИЙ.....53**

Кроль И.М., Сергун И.Г., Баринаова О.П., Клименко Н.Н., Зыкова М.П., Кучук Ж.С.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ ZnO – В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ЛЕГИРОВАННЫХ Со<sup>2+</sup> .....57**

Кузьменко М. К., Дмитриева Е. А., Потапова Е. Н.

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ ГЛИН НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА.....61**

Магомедов Г. Ю., Бурлов И. Ю., Кривобородов Ю. Р.

**СИНТЕЗ ВЫСОКОГЛИНОЗЁМИСТОГО ЦЕМЕНТА НА ОСНОВЕ БЕТОНОЛОМА СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ.....64**

Макаров А.В., Тишкова С.А., Батова М.Д., Красотина А.И., Попова Н.А., Шубабко О.Э., Вартамян М.А.

**АНАЛИЗ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ДИНАСОВОМ ОГНЕУПОРЕ ПРИ ВВЕДЕНИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ.....67**

Мясников А. К., Сычева Л.И.

**СИНТЕЗ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ.....70**

Ожерельева Н.В., Макаров А.В.

**ВЛИЯНИЕ ДЕФЛОКУЛЯНТА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ «НАТРИЙ-КАЛЬЦИЙ-СИЛИКАТНОЕ СТЕКЛО – ВОДА».....73**

Павлов С.С., Макаров Н.А.

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ ZnO – SnO<sub>2</sub> .....76**

Парамонова Н.Д., Данилов Е.А., Вартамян М.А.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ПЬЕЗОМАТЕРИАЛА ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД/ЦИРКОНАТ-ТИТАНАТ СВИНЦА С ТИПОМ СВЯЗНОСТИ 0-3 .....79**

Патрикеева А.В., Кирсанова С.В.

**ДЕКОРИРОВАНИЕ КЕРАМИКИ ГЛАЗУРЯМИ НА ОСНОВЕ  
ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПИГМЕНТОВ.....81**

Пламадяла В.В., Потапова Е.Н.

**ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА СМЕСИ НА ОСНОВЕ ГИПСОЦЕМЕНТНО-  
ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО.....84**

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

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ БИНАРНЫХ ЩЕЛОЧЕСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ  
ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ.....87**

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

**ВЛИЯНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ  $3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 6\text{V}_2\text{O}_3$  НА СПЕКАНИЕ И  
СВОЙСТВА КЕРАМИКИ  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 3\text{TiO}_2$ .....91**

Пьяе Соне Лвин, Сычева Л.И.

**ВЛИЯНИЕ АКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА  
ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВЫХ ВЯЖУЩИХ.....95**

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

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ СОСТАВОВ ВЫСОКОПРЕЛОМЛЯЮЩИХ СТЕКОЛ  
В СИСТЕМЕ  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_3$ .....98**

Сапрыкин А.В., Анисимов В.В., Макаров Н.А.

**ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО СОСТАВА ИСХОДНЫХ СОЛЕЙ НА СИНТЕЗ  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$   
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ.....101**

Тарасенко М.А., Антонов Д.А., Макаров Н.А.

**ПОЛУЧЕНИЕ ОРТОСТАННАТА ЦИНКА  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  МЕТОДОМ СОВМЕСТНОГО  
ОСАЖДЕНИЯ СОЛЕЙ.....105**

Тхет Наинг Мьинг, Тхет Паинг Аунг, Кривобородов Ю.Р.

**СВОЙСТВА СУЛЬФОАЛЮМОФЕРРИТНЫХ ЦЕМЕНТОВ ПРИ ТВЕРДЕНИИ В  
АГРЕССИВНЫХ РАСТВОРАХ.....108**

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

**МИКРОМОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОПОРИСТОГО СТЕКЛА  
ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ПУЧКОМ .....111**

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

**КЕРАМИЧЕСКИЕ ДИЭЛЕКТРИКИ В СИСТЕМЕ  $\text{Li}_2\text{O}\text{-ZnO}\text{-TiO}_2$  СО СПЕКАЮЩЕЙ  
ДОБАВКОЙ  $\text{Li}_2\text{O}\text{-V}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .....114**

Цветкова Е.С., Потапова Е. Н.

**ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСА ДОБАВОК И РАЗЛИЧНЫХ ЦЕМЕНТОВ НА СВОЙСТВА  
ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО .....117**

Чжо Тху Сое, Потапова Е.Н.

**ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОЕ ВЯЖУЩЕЕ С АКТИВНОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ  
ДОБАВКОЙ МЕТАКАОЛИН .....120**

УДК 666.3:9-129

Аксютин И.И., Макаров Н.А.

## КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОРТОСТАННАТА ЦИНКА С ДОБАВКАМИ NiO И MnO

Аксютин Илья Игоревич, студент 2-го курса магистратуры кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров

e-mail: [axiutin.ilya@yandex.ru](mailto:axiutin.ilya@yandex.ru)

Макаров Николай Александрович, д.т.н., профессор кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров, «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», г. Москва, Россия, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д.20.

*В данной статье представлены результаты исследования процесса синтеза ортостанната цинка с добавками оксидов никеля и марганца. Фазовый состав синтезированных при температурах 900, 950, 1000°C порошков в системах ZnO-SnO<sub>2</sub>-NiO (ZSN) и ZnO-SnO<sub>2</sub>-MnO (ZSM) был установлен с помощью рентгенофазового анализа. Установлена температура синтеза ортостанната цинка с добавками – 950°C. Получена плотная керамика на основе ортостанната цинка с добавками оксида никеля и марганца (ZSN – P<sub>0</sub> = 1,15 %, ρ<sub>ср</sub> = 5,98 г/см<sup>3</sup>; ZSM – P<sub>0</sub> = 0 %, ρ<sub>ср</sub> = 6,02 г/см<sup>3</sup>).*

**Ключевые слова:** ортостаннат цинка, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, твердый раствор в системе ZnO-SnO<sub>2</sub>.

## CERAMICS BASED ON ZINC ORTHOSTANNATE WITH NiO AND MnO ADDITIVES

Aksyutin I.I., Makarov N.A.

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

*This article presents the results of a study of the synthesis of zinc orthostannate with the addition of nickel and manganese oxides. The phase composition of the powders synthesized at temperatures of 900, 950, and 1000°C in the ZnO-SnO<sub>2</sub>-NiO (ZSN) and ZnO-SnO<sub>2</sub>-MnO (ZSM) systems was determined by X-ray phase analysis. The synthesis temperature of zinc orthostannate with additives was set at 950°C. A dense ceramic based on zinc orthostannate with additions of nickel oxide and manganese (ZSN – P<sub>0</sub> = 1.15 %, ρ = 5.98 g/cm<sup>3</sup>; ZSM – P<sub>0</sub> = 0 %, ρ = 6.02 g/cm<sup>3</sup>) was obtained.*

**Keywords:** zinc orthostannate, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, solid solution in the ZnO-SnO<sub>2</sub> system.

## Введение

Ключевым моментом интенсивного развития солнечной энергетики является переход с традиционных источников энергии таких, как нефть и газ, на нетрадиционные возобновляемые энергетические ресурсы – солнечная, ветровая и энергия океанов. Общеизвестно, что оксид цинка и диоксид олова являются многофункциональными материалами, поскольку с успехом могут использоваться при изготовлении сенсоров, а также катализаторов и их носителей, сорбентов, фотокатализаторов. Композиты этих оксидов и соединения, образуемые в системе ZnO-SnO<sub>2</sub>, также относятся к перспективным полупроводникам для применения в фотокатализе, газовых сенсорах, солнечных батареях [1]. В этой системе существует два соединения: метастаннат цинка ZnSnO<sub>3</sub> (МС) со структурой перовскита и ортостаннат цинка Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> (ОС), который имеет шпинельную структуру [1]. В качестве инновационного материала в области солнечной энергетики является перспективным использование ортостанната цинка, обладающего превосходными свойствами, такими как большая ширина запрещенной зоны (E<sub>g</sub> = 3,35 эВ), высокая подвижность электронов, высокая электропроводность, термодинамическая стабильность и низкое поглощение в видимом диапазоне по сравнению с простыми оксидами ZnO и SnO<sub>2</sub>. Составляющие компоненты являются достаточно дешевыми, и, следовательно, весьма

доступными. Также материал имеет несложную технологическую схему получения, что делает его внедрение в сферу солнечной энергетики в качестве твердотельного прозрачного электрода особо перспективным.

В предыдущих исследованиях [2] был синтезирован ортостаннат цинка при температуре 1250°C и, была получена пористая керамика на основе данного материала. Пористость и плотность материала составила P<sub>0</sub> = 38,6 %, ρ<sub>ср</sub> = 3,84 г/см<sup>3</sup>, что не соответствует одному из критериев прозрачности, материал должен быть абсолютно плотным, т.е. не должен содержать открытой и закрытой пористости.

Для устранения данной проблемы было принято решение использовать добавки оксидов металлов с близкими ионными радиусами к металлам в исходной системе. Такими добавками являются NiO и MnO. Использование данных добавок обусловит образование твердого раствора во время термообработки, что позволит интенсифицировать процесс спекания.

## Экспериментальная часть

Для проведения эксперимента были синтезированы системы ZnO-SnO<sub>2</sub>-NiO (ZSN) и ZnO-SnO<sub>2</sub>-MnO (ZSM). В качестве исходных компонентов для синтеза ZSN были взяты оксиды цинка (II), олова (IV) и 6-тиводный хлорид никеля (I), а для ZSM оксиды цинка (II), олова (IV) и 4-хводный хлорид марганца (I). В случае каждой из систем компоненты смешивали в шаровой мельнице корундовыми

мельющими телами в водной среде, соблюдая стехиометрическое соотношение оксидов цинка и олова 2:1 соответственно. Концентрация добавок составила 5% масс. После смешивания масса была высушена в вытяжном шкафу при 85°C в течение двух суток. Полученная порошковая масса была дважды перетерта через сито 05. Затем, на основании ранее

полученных данных в бакалавриате [2] смеси прокаливали при температурах 900, 950 и 1000°C, после чего был проведен рентгенофазовый анализ синтезированных порошков при данных температурах. Результат исследования систем ZSN и ZSM с концентрацией добавки 5 % масс. приведен на рис. 1.

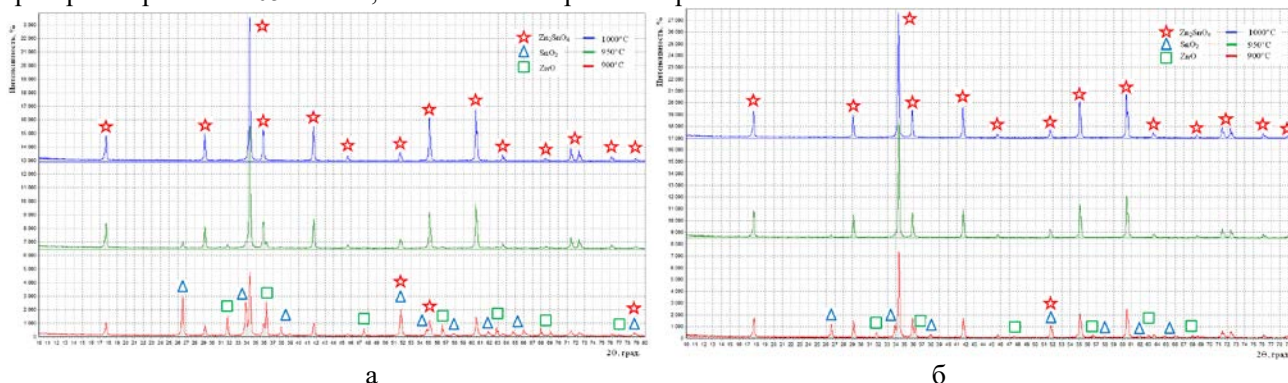


Рисунок – 1. РФА систем ZnO-SnO<sub>2</sub>-NiO (а) и ZnO-SnO<sub>2</sub>-MnO (б)

С повышением температуры от 900 к 1000°C происходит снижение и исчезновение пиков исходной фазы как в случае с ZSN, так и в случае ZSM. Несмотря на то, что к 1000°C в обоих случаях наблюдается полное прохождение реакции, заметна разница в скоростях реакции. Об этом можно судить по интенсивности пиков исходных фаз в данном интервале температур. Отчетливо видно, реакция идет быстрее в случае ZSM т.к. интенсивность пиков фаз оксида цинка и олова при 900 и 950°C ниже, чем у ZSN. Можно сделать вывод, о том, что добавка оксида марганца наиболее активно интенсифицирует процесс синтеза ортоостанната цинка.

Исходя из проведенного рентгенофазового анализа, было принято решение синтезировать ортоостаннат цинка с добавками оксидов марганца и никеля, при температуре 950°C, поскольку оставшиеся компоненты исходных фаз позволят активировать процесс. После синтеза провели промежуточный помол полученных порошков, чтобы увеличить дефектность частиц, а как следствие и их активность к спеканию. Помол проводили на шаровой мельнице в фарфоровых барабанах корундовыми мельющими телами в среде ацетона. Затем суспензию высушивали, перетирали через сито 05 и вводили в порошок временную технологическую связку – поливиниловый спирт (ПВС), его концентрация составила 10 % на 100 г порошка. После чего порошок

с ВТС формовали с помощью гидравлического пресса в призматической пресс-форме и высушивали образцы на воздухе.

После сушки образцов были выполнены ряд обжигов при температурах от 1000 до 1450°C с шагом 100°C. Была измерена усадка образцов после обжига, ее усредненные значения представлены в табл. 1. Открытую пористость и среднюю плотность обожженных образцов устанавливали с помощью гидростатического взвешивания. Результаты исследования приведены в табл. 2 и на рис. 2-3.

Таблица – 1. Средняя усадка образцов ZSN и ZSM после обжига в интервале температур 1000-1450°C

Материал	ZnO-SnO <sub>2</sub> -NiO	ZnO-SnO <sub>2</sub> -MnO
температура обжига, °C	Усадка, %	
1000	1,17	2,45
1100	2,25	4,22
1200	8,97	11,8
1300	14,28	15,35
1400	16,6	16,5
1450	17,7	16,9

Таблица – 2. Результаты гидростатического взвешивания образцов ZSN и ZSM

Материал	ZnO-SnO <sub>2</sub> -NiO		ZnO-SnO <sub>2</sub> -MnO	
	П <sub>0</sub> , %	ρ <sub>ср</sub> , г/см <sup>3</sup>	П <sub>0</sub> , %	ρ <sub>ср</sub> , г/см <sup>3</sup>
1000	46,77	3,36	46,37	3,39
1100	43,35	3,58	39,76	3,8
1200	30,26	4,42	22,13	4,93
1300	16,95	5,23	10,83	5,49
1400	1,75	5,72	0,69	5,89
1450	1,15	5,98	0,0	6,02

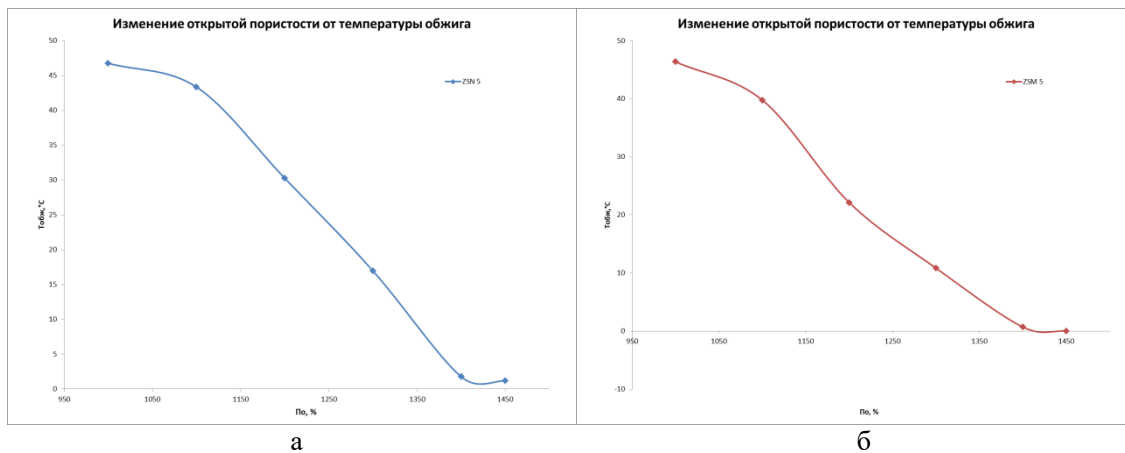


Рисунок – 2. Изменение открытой пористости от температуры обжига ZSN (а) и ZSM (б)

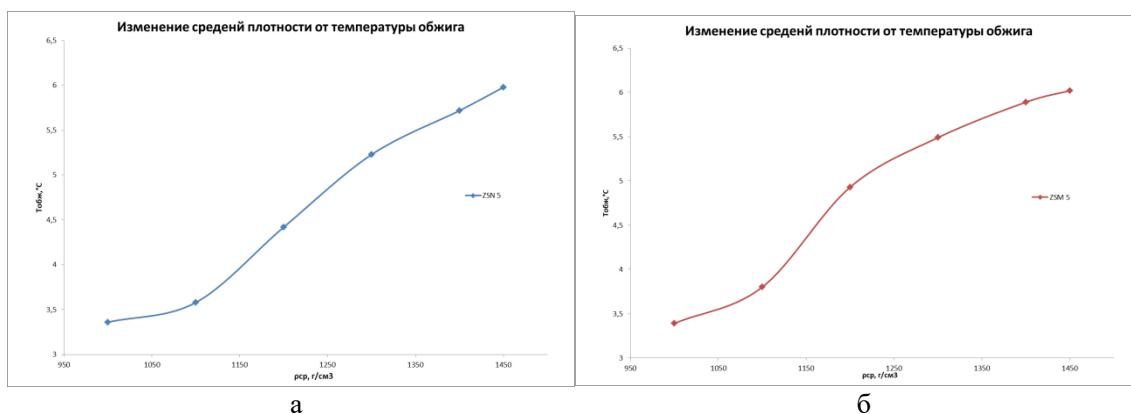


Рисунок – 3. Изменение средней плотности от температуры обжига ZSN (а) и ZSM (б)

### Заключение

В ходе эксперимента была установлена температура синтеза ортастанната цинка с добавками оксидов никеля и марганца. По данным РФА определено, что добавка MnO влияет на синтез активнее, чем NiO. В результате проведенных обжигов установлено, что при температуре 1450°C наблюдается наименьшая открытая пористость и наивысшая средняя плотность. Значения открытой пористости и средней плотности ZSN и ZSM

составили  $P_0 = 1,15 \%$ ,  $\rho_{ср} = 5,98 \text{ г/см}^3$  и  $P_0 = 0 \%$ ,  $\rho_{ср} = 6,02 \text{ г/см}^3$  соответственно.

### Список литературы

1. Myung-Jin Kim, Seong-Hun Park, and Young-Duk Huh. Photocatalytic Activities of Hydrothermally Synthesized Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> // Bull. Korean Chem. Soc. 2011. Vol. 32, No. 5. P. 1757
2. Aksyutin I.I., Rasskazin A.V. Ceramics on the basis of zinc orthostannate IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020



УДК 691.311

Белова А.И., Минкова П.А., Иванов П.И., Сычева Л.И.

## ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ПОРОВУЮ СТРУКТУРУ ГИПСОВОГО КАМНЯ

Белова Ангелина Ивановна, студентка 2 курса магистратуры кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, e-mail: [angelbel0va@yandex.ru](mailto:angelbel0va@yandex.ru);

Минкова Полина Алексеевна, студентка 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

Иванов Павел Игоревич, главный специалист Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева;

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

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

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

*Изучена поровая структура затвердевшего гипсового камня. Показано, что в присутствии пластифицирующих добавок изменяется удельная поверхность гипсового камня и размер пор. Установлена зависимость скорости и коэффициента капиллярного водопоглощения гипсового камня от количества и природы пластифицирующей добавки.*

*Ключевые слова: гипсовые вяжущие вещества, добавки, пластификатор, поровая структура, коэффициент капиллярного водопоглощения, удельная поверхность.*

## INFLUENCE OF PLASTICIZERS ON THE POROUS STRUCTURE OF GYPSUM STONE

Belova A.I., Minkova P.A., Ivanov P.I., Sycheva L.I.

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

*The pore structure of the hardened gypsum stone has been studied. It is shown that in the presence of plasticizing additives, the surface of the gypsum stone and the pore size change. The dependence of the rate and coefficient of capillary water absorption of gypsum stone on the amount and nature of the plasticizing additive has been established.*

*Keywords: gypsum binders, additives, plasticizer, pore structure, capillary water absorption coefficient, surface area.*

Известно, что для улучшения и регулирования свойств гипсовых изделий часто используют различные функциональные добавки. Добавки суперпластификаторов применяют для снижения водопотребности и улучшения обрабатываемости вяжущих материалов, что приводит к повышению прочности и долговечности строительных материалов, однако, в научно-технической литературе мало публикаций о влиянии пластификаторов на поровую структуру гипсового камня.

Частицы вяжущих как при хранении, так и при смешивании с водой имеют тенденцию к агрегированию. Адсорбция молекул суперпластификатора на поверхности зерен вяжущего приводит к диспергированию частиц за счет их электростатического и/или стерического отталкивания, при этом увеличивается подвижность теста и его удобоукладываемость [1].

Есть мнение, что часть суперпластификатора может встраиваться в кристаллическую решетку продуктов гидратации, а также адсорбироваться на поверхности капиллярных пор затвердевшего гипсового камня. Это приводит к увеличению объема пор размером менее 10 нм и уменьшению объема пор размером более 100 нм. Эти исследования выполнялись методом ртутной порометрии, что, по нашему мнению, не очень подходит для хрупкой структуры гипсового камня [2].

В связи с этим в рамках данного исследования была изучена поровая структура образцов гипсового камня методом низкотемпературной молекулярной адсорбции азота.

Цель работы – изучить влияние добавок пластификаторов разной природы на поровую структуру гипсового камня.

### Материалы и методы исследования

В работе были использованы строительный гипс ( $\beta$ -ПГ) производства ООО «КНАУФ ГИПС» и высокопрочный гипс ( $\alpha$ -ПГ) ЗАО «Самарский гипсовый комбинат». Основные свойства вяжущих следующие. Нормальная плотность  $\alpha$ -ПГ равна 39 %, а  $\beta$ -ПГ – 50 %. Сроки схватывания: начало – 12,0 и 8,0 минут, конец – 20,5 и 14,0, соответственно для  $\alpha$ - и  $\beta$ -ПГ.

Для регулирования свойств гипсовых, вяжущих были выбраны пластифицирующие добавки: Melment F15 G (Melment) и Sika ViscoCrete-G2 (G2). Melment F15 G – это суперпластификатор, представляющий собой сульфонируемый порошок продукт поликонденсации на основе меламина. Основой Sika ViscoCrete-G2 являются поликарбоксилатные эфиры. Принцип действия подобных пластификаторов основывается на изменении электроотрицательности  $\xi$ -потенциала поверхности частиц гипсового вяжущего. При введении пластификатора, который адсорбируется на поверхностях частиц,  $\xi$ -потенциал сильно смещается в отрицательную область и

происходит электростатическое диспергирование. Рассеивание частиц гипсового вяжущего происходит в начале гидратации. Таким образом, подвижность и перерабатываемость пластифицированного раствора значительно увеличиваются, а вот водопотребность смеси существенно снижается. Добавки вводили в вяжущее в количестве 0,1, 0,3 и 0,5 масс. %.

Анализ удельной поверхности гипсового камня проводился методом физической адсорбции азота на автоматическом анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020MP в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Для определения коэффициента капиллярного водопоглощения гипсовые образцы-балочки, высушенные до постоянной массы, помещали вертикально на фильтровальную бумагу и покрытую на 1-2 мм водой. Каждые 30 секунд проводили взвешивание образцов.

### Результаты и их обсуждение

Была приготовлена гипсовая смесь из  $\alpha$ -ПГ и  $\beta$ -ПГ сульфата кальция состава 60% $\alpha$ -ПГ + 40% $\beta$ -ПГ. Такой выбор состава смеси сделан на основании проведенных ранее исследований [3]. Свойства гипсовой смеси в ряду  $\alpha$ -ПГ –  $\beta$ -ПГ меняются пропорционально составу.

Чем выше содержание  $\alpha$ -ПГ сульфата кальция в смеси, тем выше прочностные характеристики гипсового камня и ниже значения пористости и водопоглощения. Так, прочность гипсовых образцов из смеси состава 60% $\alpha$ -ПГ + 40% $\beta$ -ПГ составила 15,9 МПа. Пористость и водопоглощение таких образцов – 27 и 17% соответственно (рис. 1).

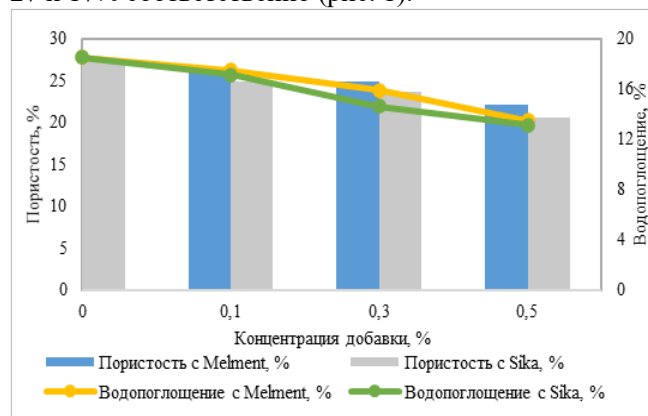


Рис. 1. Пористость и водопоглощение гипсового камня из смеси 60%  $\alpha$ -ПГ + 40%  $\beta$ -ПГ

Установлено, что добавление пластификаторов снижает НГ гипсового теста. Добавка Sika G2 приводит к несколько большему снижению водопотребности, за счет стерического эффекта, создаваемого разветвленными боковыми цепями молекулы поликарбоксилата, чем добавка Melment, которая имеет другое строение.

При введении добавок пластификаторов пористость гипсового камня значительно снижается, и, соответственно, снижается водопоглощение. Для гипсового камня из  $\alpha$ -ПГ значения водопоглощения изменились с 17,3% для бездобавочного состава до 10,9% и 7,3% при введении 0,5% добавок Melment и Sika соответственно. Для гипсового камня из  $\beta$ -ПГ значения водопоглощения изменились с 31,5 % для бездобавочного состава до 24,2 % и 22,1 % при введении такого же количества добавки Melment и Sika соответственно.

Гипсовый камень из  $\alpha$ -ПГ имеет высокую прочность 24 МПа и плотную структуру, но как следствие, обладает более низкими показателями открытой пористости, чем образцы из  $\beta$ -ПГ и их смеси.

Для определения размеров пор из изотермы адсорбции IV типа с помощью уравнения Кельвина используется область изотермы, включающая петлю гистерезиса, поскольку ее наличие доказывает, что в рассматриваемой системе имеет место капиллярная конденсация. Поэтому каждой величине адсорбированного газа в этой области соответствуют два значения относительного давления. Образование жидкой фазы из пара при любом давлении, меньшем давления насыщенного пара, не может происходить в отсутствие поверхности твердого тела, которое инициирует процесс конденсации. Внутри поры адсорбционная пленка играет роль зародышей, на которых происходит конденсация, когда относительное давление достигает величины, определяемой уравнением Кельвина. В обратном процессе, процессе испарения, проблемы зародышеобразования не возникает: жидкая фаза уже существует и испарение из мениска может происходить спонтанно, как только давление оказывается достаточно низким. Гистерезис возможен именно потому, что процессы конденсации и испарения происходят по-разному [4].

Была определена скорость капиллярного водопоглощения и рассчитан коэффициент капиллярного водопоглощения (ККВП) образцов гипса. Результаты представлены в таблице 1. Следует отметить, что пластификатор Sika в большей степени оказывает влияние на средний размер пор. Так, при введении добавки Melment в количестве 0,5% значение среднего диаметра пор по десорбции составляет 24,0299 нм, а при добавлении Sika в таком же количестве – 34,4194 нм.

В присутствии пластификаторов происходит уменьшение  $S_{уд}$  гипсового камня, при этом общий объем пор в целом тоже уменьшается (рис. 2). Следует отметить, что средний размер пор проходит через экстремум, что подтверждается результатами расчета ККВП.

Таблица 1. Общие параметры поровой структуры гипсовых образцов

Состав вяжущего	С <sub>доб.</sub> , %	НГ, %	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г	V пор по адсорбции, см <sup>3</sup> /г	V пор по десорбции, см <sup>3</sup> /г	Средний размер пор, нм		ККВП
						По адсорбции	По десорбции	
60α-ПГ+40β-ПГ	-	44	0.6908	0.002696	0.003592	23.1670	22.1406	13,1
60α-ПГ+40β-ПГ + Melment	0,1	43	0.4756	0.001998	0.002702	26.6991	24.8946	18,0
60α-ПГ+40β-ПГ + Melment	0,3	41	0.3683	0.001970	0.002587	46.1351	37.3479	19,9
60α-ПГ+40β-ПГ + Melment	0,5	36	0.3404	0.001602	0.002179	23.3321	24.0299	12,4
60α-ПГ+40%β-ПГ+G2	0,1	42	0.4575	0.002146	0.002950	33.7695	30.9222	15,5
60%α-ПГ+40%β-ПГ+G2	0,3	40	0.3991	0.002369	0.003146	41.0451	38.0810	16,3
60%α-ПГ+40%β-ПГ+G2	0,5	35	0.3583	0.002382	0.003079	37.3338	34.4194	12,4

Чем больше размер пор, тем больше значения ККВП, так как более активное поглощение воды происходит порами большего размера. Максимальному размеру пор соответствует большее значение ККВП.

Так, для гипсового камня из бездобавочного состава гипсовой смеси 60% α-ПГ + 40% β-ПГ средний размер пор соответствует значению 22,1406 нм, тогда как при введении пластификатора Melment F15 в количестве 0,5 % масс. значение среднего диаметра пор возрастает до 24,0299 нм. Аналогично ведет себя образец при введении G2 в таком же количестве, размер пор увеличился до 34,4194 нм.

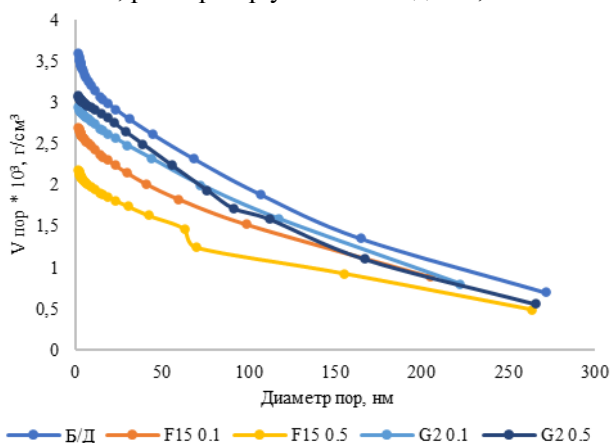


Рис.2. Зависимость объема пор, рассчитанного по методу ВЖН, от их размера

Применением пластифицирующих добавок можно добиться существенного повышения значения ККВП гипсового камня. Это происходит вследствие понижения водопотребности гипсового теста и соответствующего уплотнения структуры.

#### Заключение

Изучены свойства различных модификаций полугидратов сульфата кальция и их смеси 60% α-ПГ + 40% β-ПГ. При увеличении массового содержания пластифицирующих добавок водопотребность гипсовых смесей уменьшается.

В присутствии пластифицирующих добавок прочностные характеристики гипсового камня заметно увеличиваются. К максимальной прочности приводит введение добавок в количестве 0,5%. Для смеси состава 60% α-ПГ + 40% β-ПГ прочность через 2 часа возрастает с 6,5 МПа до 8,2 МПа с добавкой Melment и до 9,8 МПа с добавкой Sika соответственно.

Рассчитан коэффициент капиллярного водопоглощения. У образцов из бездобавочного состава 60% α-ПГ + 40% β-ПГ он составил 13,1, тогда как при введении пластификаторов Melment и G2 в количестве 0,3% этот показатель вырос до 19,8 и 16,3 соответственно.

Самую плотную структуру имеют образцы с 0,5% добавлением Melment. Бездобавочный образец обладает самой развитой поровой структурой. Значения среднего размера пор гипсового камня проходят через максимум при введении пластификаторов Melment и G2 в количестве 0,3% масс.

#### Список литературы

1. Бурьянов А. Ф., Яковлев Г. И., Фишер Х.-Б. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция. – Москва.: Изд-во Де Нова, 2012. – 196 с.
2. Mateusz Wyrzykowski, René Kiesewetter, Josef Kaufmann, Pore structure of mortars with cellulose ether additions – mercury intrusion porosimetry study / Wyrzykowski M., Kiesewetter R., Kaufmann J. // Cement & Concrete Composites. – 2014.
3. Власова Е.Ю., Белова А.И., Федорова В.В., Сычева Л.И. Влияние добавок на свойства гипсовой формовочной смеси // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр.– 2020. - Том 34, № 5. – с. 18-20.
4. Адамова Л.В., Сафронов А.П. Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем - Учебное пособие. Екатеринбург, 2008. – 62 с.

УДК 546.05, 535.8

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

## СПОСОБЫ СИНТЕЗА ПРЕКУРСОРОВ ИТТРИЙ–АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

**Вафин Рамиль Русланович**, обучающийся группы МН-14 кафедры химической технологии керамики и огнеупоров факультета ТНВ и ВМ**Протасов Алексей Станиславович**, обучающийся группы МН-22 кафедры химической технологии керамики и огнеупоров факультета ТНВ и ВМ**Сенина Марина Олеговна**, кандидат технических наук, ассистент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров факультета ТНВ и ВМ**Лемешев Дмитрий Олегович**, кандидат технических наук, декан факультета ТНВ и ВМ e-mail: diolem@muctr.ru  
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20*Статья представляет собой общие сведения, касаемые области применения и методов синтеза керамических порошков на основе иттрий-алюминиевого граната. В работе проведен анализ достоинств и недостатков различных способов получения. Рассмотренные проблемы в данной публикации заинтересуют специалистов, изучающих прозрачную керамику и методы ее синтеза.**Ключевые слова: иттрий-алюминиевый гранат, синтез иттрий-алюминиевого граната, YAG, прекурсор, оптическая керамика, прозрачная керамика.*

## METHODS FOR SYNTHESIS OF YTTRIUM–ALUMINUM GARNET PRECURSORS

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

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

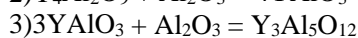
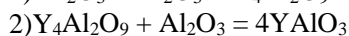
*The article provides general information on the field of application and methods for the synthesis of ceramic powders based on an yttrium-aluminum garnet. The work analyzes the advantages and disadvantages of various methods of obtaining. The problems considered in this publication will be of interest to specialists studying transparent ceramics and methods of its synthesis.**Key words: yttrium-aluminum garnet, yttrium-aluminum garnet synthesis, YAG, precursor, optical ceramics, transparent ceramics.*

Прозрачная керамика была впервые изготовлена компанией General Electric в 1959 году из оксида алюминия. С тех пор соединения, обладающие кубической кристаллической решеткой, начали применять для создания оптически прозрачных материалов [1]. Наибольший интерес и по сей день вызывает керамика состава  $Y_3Al_5O_{12}$ . Данное соединение относится к группе гранатов, имеет элементарную I-ячейку и пространственную группу  $1a \bar{3}d$ , является изотропным [2]. Иттрий-алюминиевый гранат обладает хорошей термостабильностью, химической инертностью к многим агрессивным средам, крайне низким коэффициентом ползучести при высоких температурах. Благодаря своим физико-механическим характеристикам YAG нашел широкое применение в ракетостроении, но основной областью использования является лазерная промышленность. Из иттрий-алюминиевого граната изготавливают рабочие тела для лазеров, которые легируются различными редкоземельными металлами. Стоит отметить, что так же для данной отрасли используются монокристаллы идентичного состава, которые по свойствам лучше получаемой керамики. Но их производство достаточно дорогостоящее и время затратное. Поэтому основной проблематикой YAG является нахождение оптимальных условий синтеза, для получения керамики со свойствами близкими к монокристаллу.

Для получения керамики из иттрий-алюминиевого граната с высокими физико-механическими свойствами предъявляются высокие требования к чистоте исходных компонентов, их химическому, фазовому и гранулометрическому составу. Существенное влияние оказывает и способ синтеза самих прекурсоров, так как от него зависит реакционная способность получаемых порошков, равномерность распределения по объему в водимых добавок, дисперсность системы и оптические свойства YAG.

Компоненты для синтеза керамики состава  $Y_3Al_5O_{12}$  получают различными методами: твердофазный синтез, золь-гель, СВС, осаждение из водных растворов, криохимия, алкоксо-технология [3]. Рассмотрим каждый метод в отдельности.

В работе [4] YAG получали с помощью реакционного спекания из чистых оксидов в стехиометрическом соотношении 3:5 иттрия и алюминия соответственно. Не зависимо от мольного соотношения оксидов синтез проходит в три этапа:



Продукт реакции образуется на поверхности оксидов. Синтез граната проходил в стехиометрической смеси при температуре 1600 °С в течение 20 часов.

Главным достоинством термолиза является простота выполнения. Но данный метод обладает

рядом существенных недостатков: высокая температура синтеза и его длительность, попадание примесей на стадии помола, рекристаллизация частиц, неполнота протекания реакции, отсутствие равномерности, наличие пористости. Совокупность всех минусов не позволяет получать керамический материал с высокими физико-химическими характеристиками.

Наибольшее распространение среди методов «мягкой химии» получил золь-гель. Впервые он был применен в середине двадцатого века Печини [5]. В работе [6] для получения порошков YAG прекурсоры синтезировали в виде золя из нитратов алюминия и иттрия с добавлением металлического алюминия. В дальнейшем в данную систему добавляли раствор лимонной кислоты и подвергали выпариванию при 100 °С. В последствии проводилось прокалывание при 900 °С с образованием монофазного иттрий-алюминиевого граната. В работе [7] рассматривается влияние метода гидролиза и анионов солей иттрия и алюминия на структуру агломерата. Автор говорит о том, что, выбирая разные соли и методы гидролиза, можно получить структуру как слоистую, так и мелко столбчатую, которая состоит из сферических агломератов.

Золь-гель технология позволяет синтезировать нанодисперсные прекурсоры, обладающих высокой химической частотой и реакционной способностью. Но при использовании данного метода могут образоваться крупные агломераты, которые способствуют образованию микропористости во время спекания керамического материала. Ее наличие в YAG существенно повлияет на оптические свойства, так как пористость будет выполнять роль центров рассеивания света.

В статье [8] YAG:Ce был синтезирован методом горения. Авторы статьи получали керамику состава  $Y_{2,95}Ce_{0,05}Al_5O_{12}$  из нитратов иттрия и алюминия в присутствии гексаметилентетрамина и полиэтиленгликоля, который применялся на этапе горения для разделения частиц друг от друга. В результате проведенных опытов были получены ярко желтый губчатый спек (рис.1). Губчатая структура пенообразного продукта легко разрушается до отдельных агрегатов и далее полученные крупные частицы порошка подвергаются размолу в ступке или планетарной мельнице в течение 15 минут.

Известно [9], что в структуре граната цезий присутствует в трех и четырех зарядном состоянии. Главная проблема заключается в том, что  $Ce^{4+}$  не формирует нужных энергетических уровней и существенно влияет на оптические свойства готового изделия. Но в данной работе горения проводилось в смеси карбамида и ГМТА, что способствовало не только синтезу граната, но и созданию слабо восстановительной среды, которая увеличила количество  $Ce^{3+}$ . Существенным недостатком данного метода являются высокие энергозатраты и его длительность, но это позволяет получить порошок с субмикронным размером частиц.

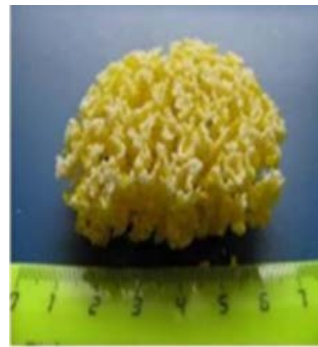


Рис.1. Спек, формируемый в чашке в результате процесса горения [8]

Иттрий-алюминиевый гранат так же может быть получен путем осаждения из водных растворов. В данном методе синтеза широкое распространение получили следующие осадители: раствор аммиака, мочевины, гидрокарбоната аммония. В работе [10] YAG был получен из растворов нитратов алюминия и иттрия с концентрацией 0,5 М. Осадителем был водный раствор аммиака с концентрацией 1 М, который добавляли по капле в раствор при постоянном перемешивании и контроле pH. Благодаря РФА было выяснено, что синтез граната начинается при 800 °С, при превышении температуры выше 950 °С появляются линии неидентифицированной фазы, количество которой увеличивается с ростом температуры. После охлаждения наблюдались только пики YAG. Данный способ не смотря на свою простоту требует тщательного контроля pH среды, так как выпадение требуемого соединения происходит в небольшом интервале, а побочные продукты, которые образуются во время эксперимента, могут существенно снизить характеристики получаемой керамики. В связи с этим раствор, в котором проводится осаждение, должен обладать достаточной буферной емкостью для поддержания стабильного pH. Так же стоит отметить, что в случаях синтеза порошков прекурсоров из хлоридов неизбежными являются примеси хлора, которые негативно влияют на пористость и оптические свойства керамики [11].

Известен метод получения иттрий-алюминиевого граната с помощью криохимического метода [12]. Основным достоинством является получение твердофазных продуктов с сохранением соотношений компонентов, находящихся в исходных растворах. Данный синтез осуществляется в четыре этапа: 1) Получение смеси растворов нитратов; 2) Диспергирование раствора – получение микрокапсул-замораживание и получение гранул; 3) Обезвоживание криогранул – сублимационная сушка – удаление раствора при пониженных температурах и давлениях – удаление кристаллизационной воды; 4) Термическое разложение продуктов криохимического синтеза.

Не смотря на низкую температуру синтеза (900 °С) и его продолжительность, данный метод требует дорогостоящего оборудования для поддержания низких температур и давлений, большие

энергозатраты и медленная скорость получения прекурсоров делает данный способ получения нерентабельным как в промышленности, так и в лаборатории.

Для синтеза керамических порошков состава  $Y_3Al_5O_{12}$  давно зарекомендовал себя метод получения из алкоксидных соединений иттрия и алюминия. Получение прекурсоров осуществляется как из простых спиртов, так и из более сложных их вариаций [13]. Так в работе [14] иттрий-алюминиевый гранат был получен путем растворения оксида иттрия в триизобутоксиде алюминия и муравьиной кислоте. Коллоидную систему нагревали до образования прозрачного золя, который в дальнейшем осаждали раствором аммиака при pH = 9,5. Полученную массу фильтровали в присутствии изопропанола, высушивали и прокаливали. Было отмечено, что отжиг при 900 °С приводил к образованию примеси YAP, при повышении температуры прокаливания на 100 °С такой проблемы не наблюдалось. Основным достоинством данного способа является высокая чистота получаемых прекурсоров и их реакционная способность.

Из всего вышеизложенного можно сделать следующий вывод: для соблюдения всех требований предъявляемым к порошкам для синтеза иттрий-алюминиевого граната, наиболее подходит алкоксо-технология. Так как гидроксиды, полученные по алкоксо-технологии, теряют воду при весьма низких температурах с образованием оксидов в виде порошков с высокой дисперсностью и химической активностью. Поэтому процессы их спекания для получения керамик происходят со значительно большей скоростью и при более низких температурах, чем из порошков, полученных по другим технологиям. Использование исходных веществ в форме растворов алкоколятов, содержащих все компоненты будущей оксидной композиции, обеспечивает высокую гомогенность в распределении атомов различных металлов в полученном материале.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д. И. Менделеева.*

#### Список литературы

1. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой Ч. VI. Получение оптические прозрачных оксидных керамических материалов // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 8. – С. 2 – 11.
2. Шаскольская М.П. Кристаллография: Учебное пособие. – Высшая школа, 1984.
3. Лемешев Д.О. и др. Композиционные оптически прозрачные материалы на основе оксида иттрия и иттрий-алюминиевого граната // Успехи в химии и химической технологии. 2008. №7 (87).
4. Глушкова В.Б., Егорова О. Н., Кржижановская В.А. Взаимодействие оксидов иттрия и алюминия // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19. – № 1. – С. 95–99.
5. Федоров П.П. и др. Синтез лазерной керамики на основе нанодисперсных порошков алюмоиттриевого граната  $Y_3Al_5O_{12}$  // Вестник МГТУ им. НЭ Баумана. Сер. «Приборостроение. – 2012. – С. 28–34.
6. Lu Q.M. et al. A Novel Way to Synthesize Yttrium Aluminum Garnet from Metal — Inorganic Precursors // J. Amer. Ceram. Soc. – 2002. – Vol. 85. No. 2. – P. 490–492.
7. Баранова Г. В. Гибридный алкоксо-солевой золь-гель метод получения ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната // Москва. – 2012.
8. Давыдова О.В. и др. Особенности синтеза ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия с использованием метода горения // Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого. 2016. №2 (65).
9. Blasse, G. Luminescent Materials / G. Blasse, B. C. Grabmaier. – Springer-Verlag: Berlin; New York. – 1994. – 235 p
10. Глушкова В.Б., Егорова О.Н., Кржижановская В.А. Взаимодействие оксидов иттрия и алюминия // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19. – № 1. – С. 95–99.
11. Никова М.С. и др. Влияние сульфата аммония на характеристики нанопорошков и оптической керамики YAG:Yb // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2019. №3.
12. Зимица Г В. и др. Синтез и исследование алюмоиттриевых гранатов, легированных неодимом и иттербием // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – №. 12. – С. 1945–1948.
13. Hay R.S. Phase Transformations and Microstructure Evolution in Sol-Gel Derived Yttrium — Aluminum Garnet Films // J. Material Res. – 1993. – Vol. 8. – Issue 3. – P. 578–604.
14. Han K.R., Koo H.J., Lim C.S. A Simple Way to Synthesize Yttrium Aluminum Garnet by Dissolving Yttria Powder in Alumina Sol // J. Amer. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 82. – Issue 6. – P. 1598–1600.

УДК 546.05; 542.06; 661.831; 661.834; 666.29

Войнова С. Д., Макаров А.В.

## КЕРАМИЧЕСКИЕ МАССЫ ДЛЯ МОЛЛИРОВАНИЯ СТЕКЛОИЗДЕЛИЙ

Войнова Светлана Дмитриевна – студент 4-го года обучения кафедры общей технологии силикатов; svetavoy@gmail.com.

Макаров Алексей Владимирович – доцент кафедры общей технологии силикатов, ведущий инженер кафедры общей технологии силикатов.

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

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

*В статье рассмотрены возможность применения отходов сталелитейного производства в виде пылевидной фракции в составе сырьевой массы форм моллирования стеклоизделий. Приведены результаты лабораторных испытаний и определения свойств изделий, изготовленных с добавкой продуктов регенерации.*

*Ключевые слова: моллирование, керамические формы, производственная пыль*

## CERAMIC MASSES FOR GLASS PRODUCTS

Voynova S.D.<sup>1</sup>, Makarov A.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses the possibility of using steel production waste from a dust-like fraction in the composition of the raw material mass of glass bending forms. The results of laboratory tests and determination of the properties of products made with the addition of regeneration products are presented.*

*Key words: bending, ceramic molds, industrial dust*

### Введение

Попытки утилизация промышленной пыли были предприняты в различных областях, например, в производстве гипсовых изделий, динасовых огнеупоров. Отработанные формовочные смеси в основе химического состава обладают оксидом кремния, вместе с тем их пылевидная фракция содержит меньше кварца, но больше железа и оксидов алюминия. Содержание кварца в песке составляет 94,3%, а в пылевидной фракции 88,5% [1]. К сожалению, промышленная пыль почти никогда не применяется повторно, все отходы закапываются на полигонах, что очень негативно сказывается на экологии планеты.

Керамические формы для моллирования стекло изделий имеют ряд преимуществ по сравнению со своими конкурентами из металла и гипса. Очевидно, что производства ищут баланс между ценой и качеством. Керамические формы отвечают этим требованиям, также они имеют еще одно преимущество – их состав возможно модифицировать различными природными и техногенными добавками без потери или даже с повышением основных физико-механических параметров.

### Экспериментальная часть

Опытные образцы готовились из массы, состоящей из глинистого материала каолина обогащенного  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , карбида кремния SiC, шамота и кварцевой регенеративной пыли. Кварцевая регенеративная пыль является высокощелочным материалом, отход от жидкостекольных печных форм сталелитейного производства. Используется в целях понижения использования каолина и повышения

термопрочности образцов. В качестве основного компонента керамических составов использовался обогащенный каолин. Для каолинового концентрата Журавлиный Лог характерно наличие — каолинита (89–92%), кварца (5–7%), микролина до 4% [2]. Карбид кремния использовался в качестве энергетного заполнителя, в целях понижения использования каолина и повышения термопрочности образцов. Шамот представлен в виде переработанного материала, тонкодисперсного порошка. Состав:  $Al_2O_3$  не менее мас. %,  $Fe_2O_3$  не более 2 мас. %. Каолин использовался в виде порошка, 90% частиц которого имеют фракцию менее 20 мкм. Оптимальная влажность для формования образцов была установлена экспериментальным путем и применена для всех составов. Формовочная влажность составляла 35%. Исследуемые составы керамических масс имели одинаковое содержание глинистого компонента и вариативное содержание шамота, карбида кремния, регенеративной пыли (Таблица 1).

Измерение воздушной и огневой усадок проводилось на высушенных недеформированных образцах. Длины образцов измеряются на обожженных образцах с помощью штангенциркуля (Таблица 2).

Подбирая составы с различным содержанием отошителя и глинистого компонента, можно контролировать реологические свойства дисперсных структур, что позволяет понизить процессы деформации и разрушения материала, возникающие при формовке, сушке и обжиге керамических изделий. Использование шамота влияет на физико-механические свойства образцов (Таблица 3). Использование 20% шамота в образце состава 1 привело к пониженной механической прочности по сравнению с остальными составами.

Таблица 1. Составы керамических образцов, содержащих регенеративную пыль

Номер состава	Каолин, %	Шамот, %	Карбид кремния, %	Регенеративная пыль, %
1	40	20	20	20
2	40	50	-	10
3	40	40	-	20
4	40	40	10	10

Упруго-пластичные показатели керамических масс имеют прямую зависимость от содержания шамота в составе, [3] Образцы состава 1-4 оказались гораздо более пластичными по сравнению с образцами составов 4-7. Для них влажность 35% оказалась чрезмерной.

Сушка образцов проходила при температуре 500 °С в течении суток, а затем при температуре 700 °С в течении двух суток. Обжиг образцов производился при температуре 1000 °С. Скорость нагрева печи 100°С/час, выдержка 3 часа.

Повышенная температура обжига обусловлена добавлением регенеративной пыли, которая является высокощелочным компонентом, ее температура эвтектики составляет 758 °С по системе SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O. Так как дальнейшее моллирование производится уже на обожженных образцах при температуре 800 °С, точка эвтектики будет значительно выше и образцы не будут химически взаимодействовать с моллируемым стеклом.

Таблица 2. Усадки керамических образцов, содержащих регенеративную пыль

Номер состава	Воздушная усадка		Огневая усадка		Полная усадка, %
	Расстояние м/у рисками Ср., мм	%	Расстояние м/у рисками ср., мм	%	
1	47,95	4,10	47,31	1,33	5,38
2	47,93	4,14	47,43	1,04	5,14
3	48,04	3,92	47,28	1,58	5,44
4	47,69	4,63	47,21	1,00	5,58

Измерения предела прочности при сжатие образцов керамики и гипса проводили на гидравлическом прессе.

Таблица 3. Прочности керамических образцов, содержащих регенеративную пыль

Номер состава	Прочность после обжига, МПа	Прочность после теплосмены одной, МПа
1	1,8	6,4
2	10,45	18,9
3	12,3	22,5
4	19,9	23,6

Теплосмена представляет собой процесс моллирования стеклоизделий. Моллирование проводилось при 800 °С и выдержкой 30 минут, скорость нагрева печи составляла 5 °С /мин.

Прочность всех образцов увеличилась после первой теплосмены. Прочность образцов состава 1 увеличилась на 355 %, образцы состава 2 – 180 %, образцы состава 3 – 183 %, образцы состава 4 – 118 %.

Средняя величина предела прочности на сжатие после обжига у образцов состава 1 составил 1,8 МПа, у образцов состава 2 – 10,45 МПа, у образцов состава 3 – 12,3 МПа, у образцов состава 4 – 19,9 МПа. Иначе говоря, прочность на сжатие образцов состава 1 значительно ниже, чем у образцов состава 2,3 и 4, за счет меньшего содержания шамота, что привело к большему содержанию свободной воды и большей пористости. Это свидетельствует о низкой способности образцов состава 1 противодействовать напряжениям, которые возникают в процессе формирования, сушки и обжига.

Также были исследованы образцы без содержания регенеративной пыли, имеющие сходных состав с 1 партией образцов. Керамические массы партии 2 состоят из обогащенного каолина, шамота, карбида кремния, а регенеративная пыль замещена на волластонит (Таблица 4). Волластонит вводится в качестве армирующей добавки с целью повышения прочности образцов. Свойства образцов составов 5-7 отличаются от образцов составов 1-4 (Таблица 5, Таблица 6).



Таблица 4. Составы керамических масс с, содержащих волластонит

Номер состава	Каолин, %	Шамот, %	Карбид кремния, %	Волластонит, %
5	50	20	20	10
6	50	40	-	10
7	50	-	40	10

Таблица 5. Усадки образцов составов, содержащих волластонит

Номер состава	Воздушная усадка		Огневая усадка		Полная усадка, %
	Расстояние м/у рисками Ср., мм	%	Расстояние м/у рисками ср., мм	%	
5	48,28	3,44	47,80	0,99	4,40
6	48,50	2,98	48,06	0,90	3,88
4	48,04	3,93	47,61	0,89	4,78

Таблица 6. Прочность образцов составов, содержащих волластонит

Номер состава	Прочность после обжига, МПа	Прочность после теплосмены 1, МПа
5	35,4	34,0
6	22,97	24,2
7	17,6	19,0

При сравнении Таблиц 3 и 6 можно сделать вывод, что замена волластонита на регенеративную пыль не значительно влияет на прочность образцов. В образцах составов 5, 6, 7 используется большее количество глинистого компонента каолина, его содержание на 10% больше, чем в образцах 1, 2, 3, 4, можно сделать вывод, что пониженная прочность партии 1 по сравнению с партией 2 обусловлена тем, что в партии 1 больше отошающих компонентов. Изменение усадки зависит от соотношения глинистых компонент/отошающих.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности использования отработанных формовочных смесей в виде пылевидной фракции при изготовлении

керамических масс для форм моллирования стеклянных изделий. Использование регенеративной пыли позволяет сократить расход каолина минимум на 10 % и некоторых других синтетических добавок, без значительного снижения физико-химической и механических показателей форм.

#### Список литературы

- 3.Г. Пономаренко Использование отработанных формовочных смесей в производстве огнеупоров / З. Г. Пономаренко, А. Л. Речнева, д. т. н. Ф. Л. Капустин, д. т. н. И. Д. Кашеев, д. г.-м. н. В. А. Перепелицын, А. А. Пономаренко // Производство и оборудование. Новые огнеупоры. – 2016 №4 – с. 10-12
- Каолин обогашенный - месторождение Журавлинный Лог [Электронный ресурс] : сайт. — URL: <http://kaolinzh1.ru/prod/kaolin-obogashhenyj/> (дата обращения 20.05.2021)
- Абдрахимова, Е. С. Исследование влияния нанотехногенного сырья и шамота на структурно-реологические свойства керамических масс и физико-механические свойства кислотоупоров / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Химическая технология. – 2018. – Т. 19. – № 12. – С. 548-557.

УДК 666.266.6:66.047.72:620.22

Воротников Ю.В., Наумов А.С., Лотарев С.В., Клименко Н.Н., Савинков В.И., Сигаев В.Н.

## ВЛИЯНИЕ ОКСИДА НЕОДИМА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЛИТИЕВОАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

**Воротников Юрий Викторович** – студент 4 года обучения кафедры химической технологии стекла и ситаллов; email: [yu.vorotnikov@yandex.ru](mailto:yu.vorotnikov@yandex.ru);

**Наумов Андрей Сергеевич** – аспирант 2 года обучения кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

**Лотарев Сергей Викторович** - к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

**Клименко Наталия Николаевна** – к.т.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

**Савинков Виталий Иванович** - к.т.н., главный специалист Международного центра лазерных технологий;

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

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

*Работа посвящена изучению влияния добавок оксида неодима на процесс кристаллизации литиевоалюмосиликатного стекла. Температура зародышеобразования, найденная по методу Маротта, составляет 690°C. Методом градиентной кристаллизации установлен температурный диапазон термообработок, в пределах которого возможно получение прозрачного ситалла. По данным рентгенофазового анализа установлено, что основной кристаллической фазой, выделяющейся в ходе кристаллизации, являются β-эвкрипитоподобные твердые растворы. Проведена оценка энергии активации роста зародышей в объеме синтезированного стекла по уравнению Киссинджера.*

**Ключевые слова:** LAS стекло, LAS ситаллы, кристаллизация, температура нуклеации, кинетика кристаллизации.

## EFFECT OF NEODYMIUM OXIDE ADDITION ON CRYSTALLIZATION OF THE LITHIUM ALUMINOSILICATE GLASS

Vorotnikov Yu.V., Naumov A.S., Lotarev S.V., Klimenko N.N., Savinkov V.N., Sigaev V.N.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

*The study concerns the effect of neodymium oxide addition on the crystallization process of lithium-aluminosilicate glass. The nucleation temperature is found to be 690°C using Marotta's method. The heat-treatment temperature range allowing to obtain transparent glass-ceramics is determined by the method of gradient crystallization. According to X-ray diffraction investigation, the main crystalline phase precipitated during crystallization was found to be β-eucryptite-like solid solutions. The activation energy nucleation of synthesized glass is estimated using the Kissinger equation.*

**Keywords:** LAS glass, LAS glass-ceramics, crystallization, nucleation temperature, kinetic crystallization.

Активные элементы твердотельных лазеров подвержены воздействию высоких температур в результате поглощения излучения накачки матрицей носителя (фундаментального и примесного), стоковых потерь при переходе с высоких возбужденных уровней на метастабильный уровень активатора, безызлучательных переходов и пр. Вследствие малой теплопроводности стекла перепады температур в лазерных элементах оказываются значительно больше, чем в кристаллах. Перепады температур приводят к возникновению термооптических искажений, дополнительных механических напряжений, что в совокупности ограничивает энергию накачки и снижает КПД всей светоизлучающей установки. Альтернативой, сочетающей в себе преимущества кристаллических и стеклообразных матриц для использования в качестве активного лазерного элемента, могут стать стеклокристаллические материалы (ситаллы), сочетающие простоту и относительную дешевизну производства по стекольной технологии с физико-химическими преимуществами, которыми обладают кристаллические оптические среды. Известен ряд стеклокристаллических оптических материалов,

принадлежащих  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (ЛАС) системе [1], которые содержат в своем составе такие кристаллические фазы как β-эвкрипит, β-эвкрипитоподобные твердые растворы, сподумен, что в конечном итоге позволяет получать материал с коэффициентом термического линейного расширения (ТКЛР) близким к нулю.

Решение технологических задач синтеза стеклокристаллических материалов с тонкой нанокристаллической структурой позволило создать относительно дешевую и хорошо отработанную технологию оптических ситаллов, которые могут быть использованы как термостабильные однородные матрицы для лазерных сред. В рамках этой проблематики определение принципиальной возможности получения прозрачного термостойкого стеклокристаллического материала, пригодного для применения в качестве активного элемента в твердотельных лазерах является первоочередной задачей. В данной работе проведена оценка влияния малых добавок оксида неодима на кристаллизационные свойства LAS матрицы.

В качестве будущей стеклообразующей матрицы было выбрано ЛАС стекло с составом, методика

синтеза которого подробно описана ранее [2]. Оксид неодима вводили сверх 100% в концентрации 1,0 мол.% (4,8 масс.%). Расчетная концентрация ионов неодима в синтезированном стекле составляет  $N_{Nd^{3+}} = 4,18 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Шихта составлялась из реактивов классов х.ч. и о.с.ч. с расчетом выхода стекла массой 500 г. Стекло варили в электрической печи при температуре  $1600 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  в корундовом тигле. Расплав стекла выработывали на заранее разогретую металлическую плиту в форму с последующим отжигом при температуре  $630 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 ч.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) монолитных образцов проводили на синхротронном термоанализаторе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter при скорости нагрева  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Образцы стекла изготавливались в виде тонких пластин диаметром 3-4 мм и массой 15 мг. Масса образцов контролировалась на платформенных весах Sartorius GC803S-OCE, с погрешностью измерения  $\pm 0,2 \text{ мг}$ . Качественный рентгенофазовый анализ (РФА) порошков исходных стекол и закристаллизованных образцов проводили на дифрактометре ДРОН 3М (линия Cu K $\alpha$ , никелевый фильтр).

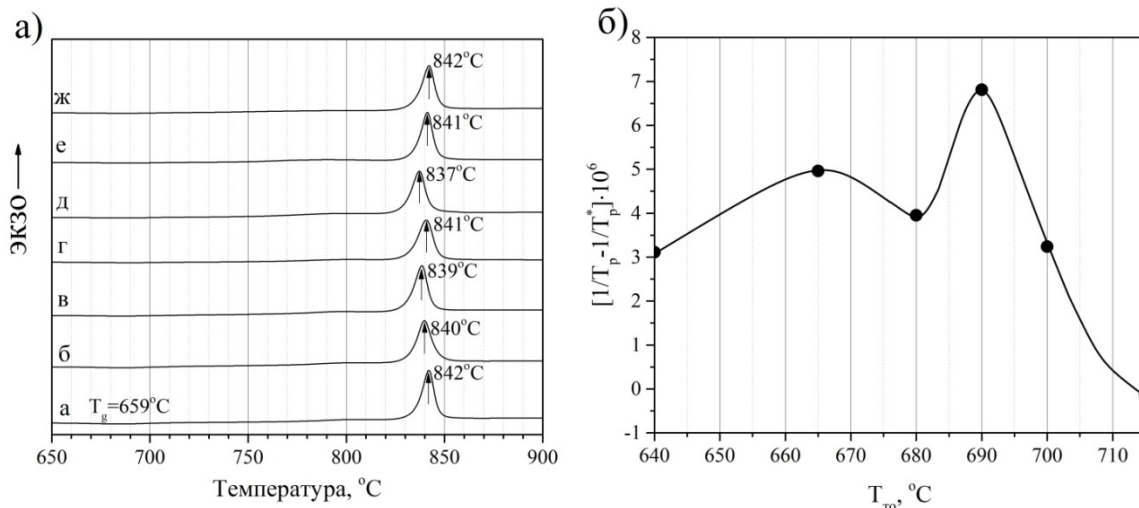


Рис. 1. Кривые ДТА исходного стекла (а) и образцов стекла, предварительно термообработанных при  $640 \text{ }^\circ\text{C}$  (б),  $665 \text{ }^\circ\text{C}$  (в),  $680 \text{ }^\circ\text{C}$  (г),  $690 \text{ }^\circ\text{C}$  (д),  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  (е),  $715 \text{ }^\circ\text{C}$  (ж) (слева); график зависимости  $(1/T_p - 1/T_p^0) = f(T_{то})$  (справа).

Следовательно, температура зародышеобразования составляет  $690 \text{ }^\circ\text{C}$ , что превышает указанную ранее  $T_{\text{нукл}}$  для нелегированного стекла [2].

Известно, что для получения прозрачных ситаллов с однородно распределенной по объему кристаллической структурой используют двухстадийную термообработку, где первая стадия обеспечивает появление максимально возможного количества зародышей кристаллизации, а на второй стадии осуществляется рост кристаллов. При этом для получения прозрачных в видимой области спектра ситаллов нецелесообразно использовать на второй стадии термообработки температуру, соответствующую максимуму экзотермического эффекта на кривой ДТА. При этой температуре скорость роста кристаллов слишком высока, что в конечном итоге пагубно отразится на прозрачности материала. Для оценки температурного диапазона, в котором возможно получение прозрачной

стеклокерамики на основе синтезированного состава стекла, была проведена градиентная кристаллизация образцов в трубчатой электрической печи в течение 1 ч. Температура горячего конца варьировалась в пределах от  $800$  до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . При температуре  $900$  и  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  образцы стекла были полностью закристаллизованы. При этом интенсивность кристаллизации была столь велика, что приводила к практически полному разрушению образцов. Однако, при снижении температуры горячего конца печи до  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , в образце наблюдаются три характерные зоны: прозрачная, опалесцирующая и полностью непрозрачная. Область прозрачного состояния ограничивается температурой  $710 \text{ }^\circ\text{C}$ . Область опалесценции-глушения простирается до  $760 \text{ }^\circ\text{C}$ . Дальнейшее увеличение температуры приводит к полной потере прозрачности и разрушению образца. Вероятно, это связано с возникновением микронапряжений из-за различий ТКЛР растущей

$$\left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_p^0}\right) = f(T_{то}) \quad (1)$$

где  $T_p^0$  - температура экзотермического пика исходного стекла,  $T_p$  - температура максимума экзотермического пика предварительно термообработанного стекла,  $T_{то}$  - температура термообработки.

На рисунке 1,а представлены кривые ДТА исходного стекла и термообработанных образцов при температуре  $T_{то}$ . Смещение экзотермического пика в область более низких температур обусловлено увеличением выделяемого количества тепла с ростом числа зародышей. На рисунке 1,б температура максимума соответствует  $T_{\text{нукл}}$  исследуемого состава стекла при выбранной длительности выдержки образцов в 2 ч.

кристаллической фазы и остаточной стеклофазы, которые соизмеримы с прочностью материала [4].

Результаты РФА хорошо согласуются с прежними данными для ЛАС ситаллов без легирующих добавок [2,4]. Основной кристаллической фазой, как и ранее, являются  $\beta$ -эвкрипитоподобные твердые растворы, что дает основания говорить о перспективности исследуемого стекла с точки зрения получения термостабильного материала. Размеры областей когерентного рассеяния выделившихся кристаллов, оцененные в приближении Шеррера [5], составляют 24-37 нм.

Оценка кинетики кристаллизации образцов ЛАС стекла с добавками оксида неодима осуществлялась согласно уравнению Киссинджера [6]:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\alpha}\right) = \frac{E}{RT_p} + \ln\frac{E}{R} - \ln v \quad (2)$$

Где  $E$  - энергия активации зародышеобразования (кДж/моль),  $T_p$  - температура максимума экзотермического пика,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $v$  - фактор частоты,  $\alpha$  - скорость нагрева ДТА ( $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ). На рисунке 2,а представлены результаты измерений ДТА образцов стекла с различной скоростью нагрева. Для определения энергии активации зародышеобразования, полученные данные ДТА были построены в координатах  $\ln(T_p^2/\alpha)$  и  $1/T_p$  (рис. 2,б).

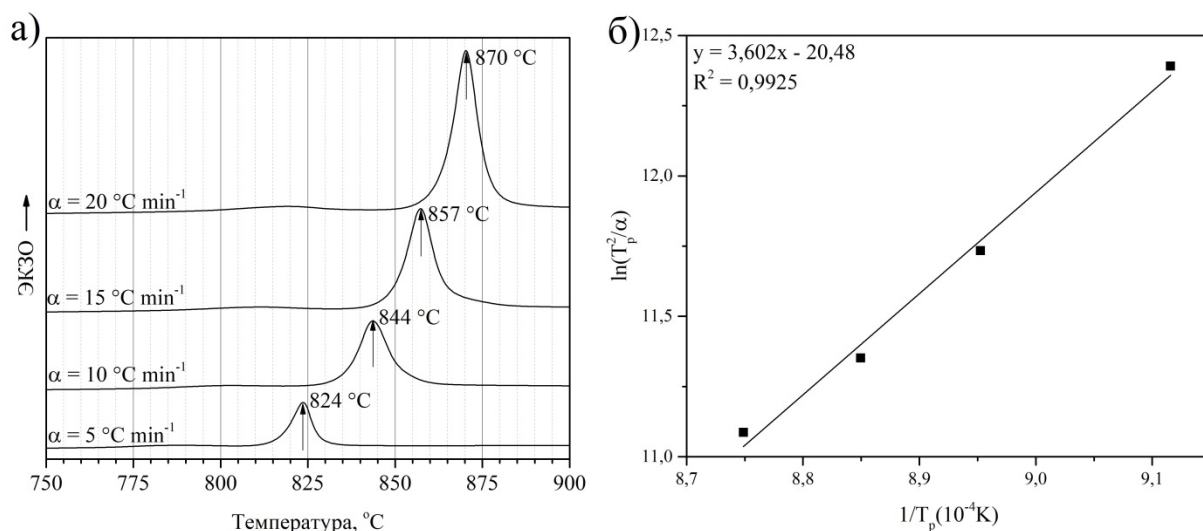


Рис. 2. Термограммы образцов ЛАС стекла с 1 мол.% оксида неодима, полученные с различной скоростью нагрева  $\alpha$  (слева), и график зависимости  $\ln(T_p^2/\alpha) = f(1/T_p)$  (справа).

В соответствии с уравнением (2), энергия активации зародышеобразования может быть рассчитана по углу наклона аппроксимирующей прямой. Для исследуемого стекла  $E$  составила 360,2 кДж/моль, что сопоставимо с результатами для ЛАС стекла, близкого к исследуемому по составу, но не содержащего оксид неодима [7].

Таким образом, введение оксида неодима в состав ЛАС стекла не ухудшило варочных технологических свойств расплава относительно базового состава при аналогичных условиях варки [2,4]. Признаков кристаллизации в исходных стеклах не обнаружено. На основании полученных результатов можно предполагать, что для получения прозрачного термостабильного ситалла, содержащего ионы неодима в качестве активатора люминесценции, целесообразно проведение двухстадийного режима кристаллизации с температурой первой ступени  $690^{\circ}\text{C}$ , обеспечивающей рост максимального количества зародышей кристаллов, и температурой второй ступени  $710^{\circ}\text{C}$ , обеспечивающей рост кристаллической фазы  $\beta$ -эвкрипитоподобных твердых растворов без потери прозрачности материала.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 19-19-00613).

### Список литературы

- Müller G. Structure, composition, stability, and thermal expansion of high-quartz and keatite-type aluminosilicates. Low Thermal Expansion Glass Ceramics. 1995. P. 13-24.
- Патент РФ 2 569 703 С1 МПК С03С 10/12. Способ получения оптического ситалла. Сигаев В.Н. и др. Опубликовано 27.11.2015.
- Marotta A. et al. Nucleation and crystal growth in  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  glass: a DTA study // Thermochemica Acta. 1981. Vol. 46, No. 2, P. 123-129.
- Савинков В.И. и др. Влияние оксида сурьмы на особенности кристаллизации литиево-алюмосиликатных стекол. Стекло и керамика. 2019, № 10, С. 30-34.
- Patterson A.L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. Physical Review. 1939, Vol. 56, No. 10, P. 978.
- Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. Analytical chemistry. 1957, Vol. 29, No. 11. – С. 1702-1706.
- Guo X. et al. Crystallization and microstructure of  $\text{Li}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass containing complex nucleating agent. Thermochemica acta. 2006, Vol. 444, No. 2, P. 201-205.

УДК 662.613.12:628.477.7

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

## ВЛИЯНИЕ КАЛЬЦИЕВОГО КОМПОНЕНТА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧЕАКТИВИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЗОЛЫ-УНОСА ТЭЦ-22

<sup>1</sup>Голосова Анна Сергеевна – студент 2 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: annagolosova22@mail.ru;

<sup>1</sup>Клименко Наталия Николаевна – к.т.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева;

<sup>2</sup>Делицын Леонид Михайлович – д.г.-мн.н., г.н.с отдела №10 - проблем теплоэнергетики ФГБУН ОИВТ РАН

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

<sup>2</sup>ФГБУН ОИВТ РАН, Россия, Москва

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

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

## EFFECT OF THE CALCIUM COMPONENT ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITIONS BASED ON WASTE OF THE FUEL AND ENERGY COMPLEX

Golosova<sup>1</sup> A.S., Klimentko<sup>1,2</sup> N.N., Delitsyn<sup>2</sup> L.M.

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

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

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

### Введение

В настоящее время одной из ключевых экологических проблем является увеличение негативного воздействия на окружающую среду из-за роста производственной инфраструктуры и накопления неутрализованных крупнотоннажных отходов. По данным Минэнерго РФ 90 % топливных зол и шлаков требует переработки, что на сегодняшний день составляет более 1,5 млрд. тонн золошлаковых отходов (ЗШО) топливно-энергетического комплекса (ТЭК). Таким образом актуальной задачей является разработка новых экологических и экономичных способов утилизации промышленных отходов, получаемых при добыче, обогащении и сжигании твердого топлива. К перспективному пути решения данного вопроса можно отнести утилизацию отходов ТЭК путём получения щелочеактивированных материалов строительного назначения. Достоинством ЗШО

является преобладание в составе аморфной алюмосиликатной фазы, способной твердеть при щелочной активации. В результате чего образуется N-A-S-H-гель, обеспечивающий физико-механические свойства материала благодаря своему сходству со структурой цеолитов [1]. Исследования ученых [2] показали, что добавка кальцийсодержащих материалов к алюмосиликатному сырью способствует образованию смешанного (N,C)-A-S-H-геля способствующего улучшению физико-механических свойств композиций.

Так как ЗШО ТЭК по своим химическим, фазовым и гранулометрическим составам отличаются друг от друга, необходим индивидуальный подбор вида и концентрации активатора, модифицирующих добавок, а также условий отверждения с целью достижения достаточно высоких физико-механических характеристик [3].

Целью данной работы является исследование влияния вида активатора, условий отверждения и добавки кальцийсодержащего компонента на физико-механические характеристики композиций на основе золы ТЭК для разработки материалов строительного назначения.

#### Экспериментальная часть

Исследования проводили по следующим направлениям: исследование влияния вида активатора (раствор NaOH, натриевое жидкое стекло), условий отверждения (температура, влажность, время твердения) и содержания кальциевого компонента (10%, 15%, 20% по массе) на свойства и структуру композиций на основе золы ТЭК.

После предварительной аттестации ЗШО ТЭК для разработки щелочеактивированных композиций в качестве объекта исследования выбрана зола из золошлакотвала ТЭЦ-22 (г. Дзержинский, Московская область) как наиболее перспективная с точки зрения химического, фазового и гранулометрического состава, а также эколого-экономических преимуществ.

По результатам РФА можно сделать вывод о преимущественно аморфном фазовом составе золы ТЭЦ-22, характерное гало располагается в диапазоне  $2\theta$  [15-35], кристаллические фазы представлены кварцем и муллитом. Химический состав золы ТЭЦ-22, полученный методом РФЛА, представлен в таблице 1. В составе преобладают оксиды кремния и алюминия, в малых количествах содержатся оксиды кальция и магния, что позволяет отнести данный отход к классу кислых (табл.1).

Таблица №1. Химический состав золы ТЭЦ-22

SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
40,46	3,85	32,63	1,51	1,69	3,84	15,46	0,56

Исходя из фазового и химического составов золы можно сделать вывод, что из данного отхода при щелочной активации может образовываться цеолитоподобный натрий-алюмосиликатный гель, способствующий набору прочности композиций [1].

Синтез образцов производили по технологической схеме, включающей подготовку сырьевых материалов (золу просеивали через сито 100 мкм); приготовление сырьевой смеси с соотношением отход/активатор равным 80/20, формирование образцов методом прессования на прессе лабораторном гидравлическом ПЛГ-12 с последующим отверждением образцов при различных тепловлажностных условиях. В качестве кальциевого компонента использовался оксид кальция, который смешивался с золой до добавления активатора. В качестве щелочного активатора использовали растворы натриевого жидкого стекла с силикатным модулем 3; 2; 1 и 12М раствор NaOH. В работе исследовали физико-механические свойства композиций на основе золы ТЭК (прочность, пористость, плотность, водопоглощение, водостойкость) и структурные особенности. С целью

выявления влияния условий твердения на свойства щелочеактивированной золы, образцы отверждали в следующих условиях: 1) тепловлажностная обработка ( $t=90$  °С; влажность > 60 %; время выдержки – 6 ч.); 2) сушка ( $t=90$  °С; влажность < 5 %; время выдержки – 6 ч.).

В ходе эксперимента было выявлено, что для золы ТЭЦ-22 наиболее перспективным видом активатора является натриевое жидкое стекло с модулем  $M=1$ , а предпочтительным режимом термообработки – тепловлажностная, так как при данных условиях и активаторе были достигнуты: прочность на сжатие – 15 МПа, прочность на изгиб – 6 МПа, открытая пористость – 24%, водопоглощение – 15%, плотность – 1830 кг/м<sup>3</sup> и водостойкость  $K_{разм}=1$ . Образцы на основе золы ТЭЦ-22, отвержденные в условиях ТВО с жидким стеклом с модулями  $M=2$  и  $M=3$ , а также раствором NaOH, либо растрескались, либо теряли целостность при прикладывании минимальной нагрузки.

С целью повышения прочностных характеристик композиций на основе золы ТЭЦ-22 были синтезированы образцы с добавкой CaO в размере 10, 15 и 20%. В результате эксперимента выявили, что прочность на сжатие композиций, отвержденных одномодульным жидким стеклом, в условиях тепловлажностной обработки, растет с увеличением количества CaO (рис.1). В случае активации золы с добавкой 10% CaO в условиях тепловлажностной обработки были получены следующие результаты: прочность на сжатие 30 МПа, прочность на изгиб 6 МПа, коэффициент размягчения 0,6, открытая пористость 16%, водопоглощение 9% и плотность 1930кг/м<sup>3</sup>. При введении 15% CaO удалось достичь наилучших значений: прочность на сжатие 38 МПа, прочность на изгиб 7 МПа, коэффициент размягчения 0,5, открытая пористость 18%, водопоглощение 10% и плотность 2008 кг/м<sup>3</sup>. Повышение прочности композиций на основе щелочеактивированной золы с введением кальцийсодержащего компонента объясняется участием оксида кальция в реакции гидратации с образованием среды с повышенной щелочностью, что способствует более глубокому взаимодействию отход-активатор и образованию смешанного (N,C)-A-S-H- геля. При введении большего количества CaO (20%) наблюдается снижение прочности на сжатие до 23 МПа и прочности на изгиб до 6МПа, однако деградации значений пористости и водопоглощения не происходит:  $K_{разм}=0,8$ , открытая пористость  $P=7\%$ , водопоглощение  $V=3\%$ , плотность  $\rho = 1972$  кг/м<sup>3</sup>. Предположительно, данное снижение прочностных характеристик объясняется протеканием конкурирующих реакций, в результате которых снижается вклад CaO в образование целевого смешанного (N,C)-A-S-H геля.

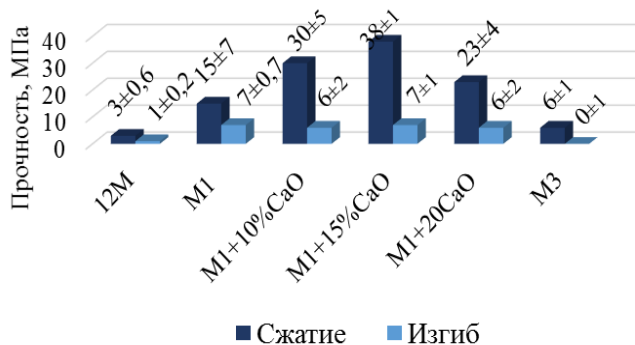


Рисунок №1. Прочность композиций на основе золы ТЭЦ-22 с разными активаторами

На рис. 2 представлена микроструктура золы ТЭЦ-22, активированной одномодульным жидким

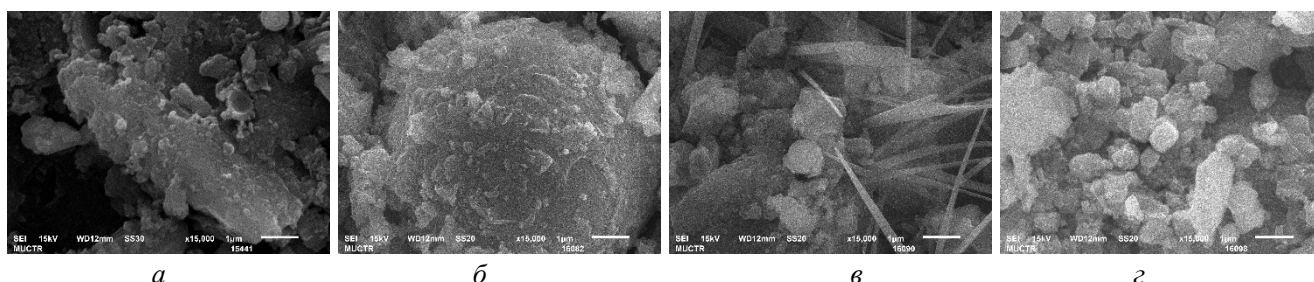


Рисунок № 2 Снимки СЭМ золы ТЭЦ-22, активированной одномодульным жидким стеклом, с добавкой CaO: а – 0%, б-10%, в-15%, з-20%.

## Заключение

Таким образом, в ходе работы исследовано влияние вида активатора (р-р 12М NaOH, жидкое стекло с силикатным модулем  $M=1\div 3$ ) на процесс щелочной активации топливных зол. Выявлено, что использование жидкого стекла с пониженным модулем ( $M=1$ ) способствует более глубокой активации отхода. Добавление кальциевого компонента к золе-уноса положительно влияет на свойства композиций. При введении 15 % CaO в композиции, активированные одномодульным жидким стеклом и отвержденные в условиях ТВО, удалось повысить прочность на сжатие более чем в 2,5 раза, прочность на изгиб увеличилась на 17%, плотность на 9%, открытая пористость снизилась на 25%, водопоглощение на 34%. Предположительно, причиной увеличения прочности может быть образование смешанного (N,C)-A-S-H- геля [2,3].

Установлено, что условия отверждения и вид активатора являются основными факторами, определяющими свойства и структуру композиций на основе зол ТЭК. Перспективными условиями отверждения для золы является тепловлажностная обработка при 95°C, так как при данных условиях

стеклом, с добавкой CaO. На снимках можно наблюдать как слабопрореагировавшие микросферы (рис. 2б), так и аморфные гелевые фазы, предположительно смешанного кальцийсиликатного и натрийалюмосиликатного состава. Наличие не полностью прореагировавших микросфер указывает на умеренную степень реакции в системе, тем не менее отсутствие отдельных частиц и яркой поверхности раздела между микросферами и гелевыми фазами может свидетельствовать о высоких вяжущих свойствах системы. На рис. 2в в поровом пространстве можно наблюдать нитевидные кристаллы, а на рис. 2 г кристаллы кубической формы, предположительно кальцита. Стоит отметить, что с повышением содержания оксида кальция, растет как объем гелевых фаз, так и кристаллических новообразований.

удалось достичь прочности вдвое выше, чем в условиях сушки.

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

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00017\21А)*

## Список литературы

1. Shi C., Roy D., Krivenko P. Alkali-Activated Cements and Concretes. Abingdon: Taylor & Francis, 2006. 372 p.
2. X. Zhao, C. Liu, L. Zuo, L. Wang, Q. Zhu, M. Wang, Investigation into the effect of calcium on the existence form of geopolymerized gel product of fly ash based geopolymers, Cement and Concrete Composites (2018)
3. D. Wei, C. Du, L. Zhang, Y. Li, and L. Ba, Preparation of a Composite Calcium Silicate Board with Carbide Slag and Coal-Based Solid Waste Activated by Different Alkali Activators // ACS Omega, 5 (15), 8934-8942,2020

УДК 666.3, 666.3.022.69, 666.016.2

Гуменникова Е.А., Сенина М.О., Титов Д.Д.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА $MgAl_2O_4-Cr_2O_3$ , ПОЛУЧЕННОГО ИЗ $Al, Mg$ -ОЛИГОМЕРА

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

Сенина Марина Олеговна – кандидат технических наук, ассистент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Титов Дмитрий Дмитриевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химического анализа керамических материалов; ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова» РАН, Россия, Москва, 119334, Ленинский пр-кт, дом 49.

*В статье проведено исследование свойств порошка алюмомагниевого шпинели с добавкой оксида хрома, полученного новым методом из керамообразующего олигомера. Изучено влияние добавки на микроструктуру, фазовый состав и реологические свойства порошка. Получен график “напряжение-деформация”, характеризующий реологические свойства порошка шпинели с добавкой.*

*Ключевые слова: прозрачная керамика, алюмомагниевого шпинель, микроструктура, твердые растворы*

## PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF $MgAl_2O_4-Cr_2O_3$ POWDER OBTAINED FROM $Al, Mg$ -OLIGOMER

Gumennikova E. A.<sup>1</sup>, Senina M. O.<sup>1</sup>, Titov D. D.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Mendeleev University of chemical technology of Russia, 125047, Russia, Moscow, Miuskaya sq., 9

<sup>2</sup> A.A. Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, 119334, Russia, Moscow, Leninskiy prospect, 49

*The article deals with the study of aluminum-magnesium spinel powder with the addition of chromium oxide, obtained by a new method from a ceramic-forming oligomer. The effect of the additive on the microstructure, phase composition, and rheological properties of the powder was studied. Obtained "stress-strain" graph dependence characterizes the rheological properties of spinel powder with an additive.*

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

### Введение

Прозрачные керамические материалы характеризуются высокой механической прочностью, твердостью, химической стойкостью, высокими электрофизическими свойствами. Эти материалы широко используются в технике – в качестве корпусов высокоинтенсивных источников света, линз в оптических приборах, окон электроно-лучевых трубок, твердого тела лазеров. Прозрачная керамика с добавками характеризуется новыми особыми свойствами – люминесценцией и способностью к генерации энергии. С целью повышения свойств керамики вводят добавки, образующие твердые растворы внедрения или замещения. Наличие твердого раствора замещения приводит к важным изменениям физических и/или химических свойств керамики. Например, небольшие количества оксида хрома улучшают термические и механические свойства прозрачной керамики [1, 2].

Алюмомагниевого шпинель ( $MgAl_2O_4$ ) вызывает значительный интерес у исследователей благодаря разнообразию применений и высоким диэлектрическим (диэлектрическая проницаемость 8,2-9,19) и электроизоляционным характеристикам (электрическое сопротивление 1013 Ом·см при 100 °С), механическим и оптическим (прозрачность от ультрафиолетовой до ИК-области спектра) свойствам. Структура алюмомагниевого шпинели

характерна для соединений типа  $X^{2+}Y_2^{3+}O_4^{2-}$ . Катионы занимают 8 тетраэдрических (А-узлы) и 16 октаэдрических (В-узлы) пустот, при этом катионы  $Al^{3+}$  занимают В-узлы. Пространственная группа для структуры шпинели  $Fd\bar{3}m$ .

Авторами работы [3] было обнаружено, что ионы  $Cr^{3+}$  всегда включаются в октаэдрические пустоты, образуя твердый раствор замещения. Однако до сих пор мало что было известно о локальных искажениях октаэдров вокруг ионов  $Cr^{3+}$  в твердых растворах шпинели. Шпинель, легированная  $Cr^{3+}$ , была тщательно изучена из-за возможности использования такого материала для создания перестраиваемого твердотельного лазера вместо обычных лазеров на основе красителей [4]. Перестраиваемые лазеры, являясь основной частью многих современных оптоэлектронных приборов, позволяют на качественно новом уровне решать задачи спектроскопии, фотохимии, биологии.

Наиболее важной стадией в получении прозрачной керамики является предварительный синтез порошка-прекурсора. Для получения качественного керамического материала порошок-прекурсор должен соответствовать основным требованиям: равномерность химического и фазового состава, высокая дисперсность, отсутствие агрегации частиц, отсутствие примесей. В научно-исследовательский институт химии и технологии



элементоорганических соединений (ГНИИХТЕОС) был разработан новый метод синтеза порошка шпинели из керамообразующего олигомера. Использование таких соединений в качестве прекурсоров для получения керамических материалов позволяет получить порошок высокой чистоты и дисперсности. Таким образом, целью данной работы является исследование реологических свойств порошка  $MgAl_2O_4-Cr_2O_3$ , полученного из керамообразующего олигомера, а также определение фазового и дисперсионного состава.

### Экспериментальная часть

Для получения порошка прекурсора в работе использовали Al,Mg-олигомеры. Полученный порошок подвергали термолизу при  $1250^\circ\text{C}$  в течение 10 часов на воздухе. Порошок шпинели был охарактеризован методом рентгенофазового анализа и с использованием сканирующей электронной микроскопии. РФА полученного порошка проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK $\alpha$  - излучение, графитовый монохроматор). Съемку дифрактограмм проводили в интервале углов  $2\Theta = 10 - 60^\circ$ , скорость сканирования  $2\Theta = 2^\circ/\text{мин}$ . Фазовый анализ образцов проводили с использованием базы данных JCPDS-ICDD (Set 1-2002). Микроструктуру порошков шпинели с добавкой изучали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Supra 50 VP (LEO) с системой микроанализа INCA Energy + Oxford. Источником электронного пучка является катод с полевой эмиссией, напряжение на ускоряющем электроде - до 20 кВ. Используемые увеличения - от  $\times 45$  до  $\times 20\,000$ . Для определения размеров частиц использовали лазерный дифракционный анализатор размера частиц Analysette 22 NanoTec, (Fritsch). Изучение реологических свойств проводится на машине для механических испытаний Instron 5581. Исходными параметрами при исследовании являются диаметр пресс-формы, предельная нагрузка, начальная высота насыпного слоя. Опыты осуществлялись при постоянной скорости нагружения 1 мм/мин на протяжении всего эксперимента.

### Обсуждение результатов

Результаты рентгенофазового анализа показали, что термолиз при  $1250^\circ\text{C}$  приводит к кристаллизации фазы шпинели (рис.1). На дифрактограмме преобладают пики, соответствующие фазе  $MgAl_2O_4$ , а также присутствует фаза состава  $Mg_{10,11}Al_{13,43}Cr_{0,46}O_{32}$ , что подтверждает образование твердого раствора алюмомагниевого шпинели с оксидом хрома.

По результатам СЭМ (рис.2) и гранулометрического анализа (рис.3) частицы порошка шпинели после пиролиза при  $1250^\circ\text{C}$  представляют собой агломераты размером не более 10 мкм. Агломераты состоят из частиц округлой пластинчатой и игольчатой формы. Предположительно, частицы игольчатой формы

образуются в результате образования твердого раствора за счет искажения кристаллической решетки шпинели. Игольчатые частицы образуются на поверхности пластинчатых частиц, и тем самым пронизывают весь агломерат. Подобная форма частиц обеспечивает контакт между ними по типу «игла-плоскость» в процессе твердофазного спекания, что может приводить к формированию небольшой площади контактного перешейка и образованию закрытой пористости в получаемой керамике. Кроме этого, данная структура может негативно сказаться при получении прозрачного материала, так как в керамике наблюдается явление наследования последующей фазой структуры предыдущей. В некоторых случаях плотные и прочные агрегаты, могут приводить к неравномерному росту кристаллов в процессе спекания, а микроструктура такой керамики будет отличаться неравномерностью.

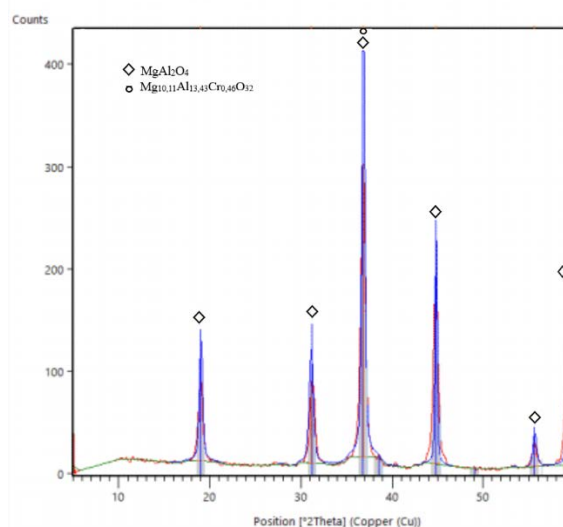


Рис. 1 Дифрактограмма порошка  $MgAl_2O_4-Cr_2O_3$

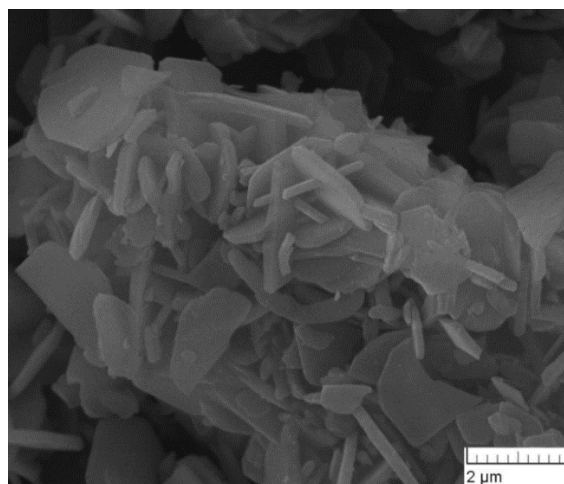


Рис. 2 Результаты СЭМ порошка  $MgAl_2O_4-Cr_2O_3$

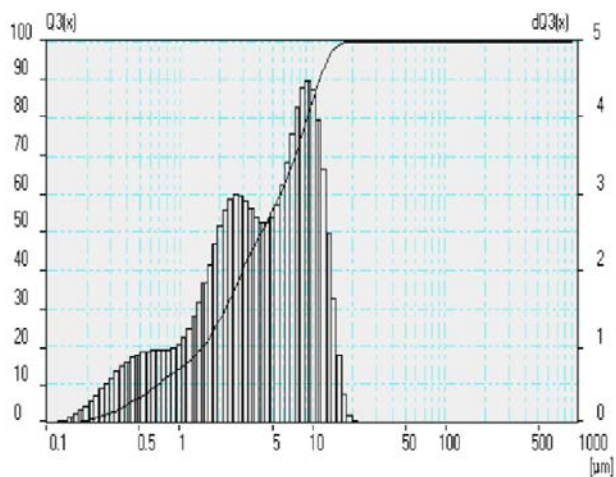


Рис. 3 Результаты гранулометрического анализа порошка  $MgAl_2O_4-Cr_2O_3$

Для изучения реологических свойств полученного порошка был построен график зависимости деформации от напряжения (рис. 4).

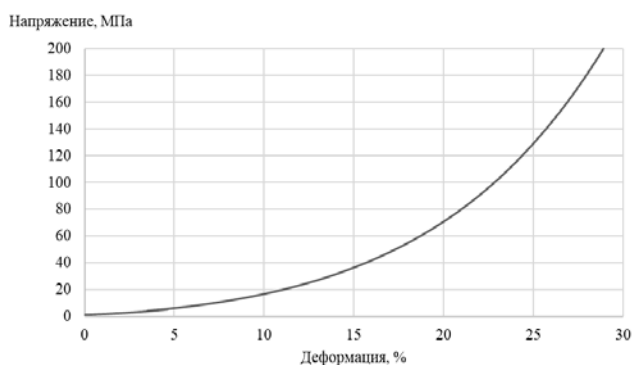


Рис. 4 Зависимость «напряжение–деформация» порошка  $MgAl_2O_4-Cr_2O_3$

На графике «напряжение–деформация» видно, что предельное значение деформации (конец линейного участка, соответствующий 5% деформации) достигается при минимальных значениях напряжения, что связано с микроструктурой порошка. Частицы быстро достигают плотной упаковки за счет взаимного расположения, а дальнейшее уплотнение порошка происходит за счет деформации частиц. Предположительно, равномерное экспоненциальное увеличение значения деформации связано с тем, что

игольчатые кристаллы деформируются значительно быстрее пластинчатых и заполняют пустоты между кристаллами.

### Заключение

В работе рассмотрены результаты получения порошка алюмомагниевого шпинели с добавкой оксида хрома из керамообразующего  $Al, Mg$ -олигомера. По результатам рентгенофазового анализа можно сделать вывод об образовании твердого раствора шпинели с оксидом хрома. Исследованы реологические свойства полученного порошка, установлено влияние микроструктуры порошка на процесс уплотнения. Агломераты, присутствующие в порошке, состоят из частиц разной формы и размеров (до 10 мкм), что приводит к равномерному увеличению значения деформации. Необходимо отметить, что в керамике каждая последующая фаза наследует структуру предыдущей, поэтому для получения высокоплотной прозрачной керамики полученный порошок необходимо измельчить до высокодисперсного состояния.

### Список литературы

1. D. Levy, G. Artioli, A. Gualtieri, S. Quartieri S, and M. Valle, Mater. Res. Bull. 34, 711 1999.
2. Juhin, A., Calas, G., Cabaret, D., Galois, L., & Hazemann, J.-L. (2007). Structural relaxation around substitutional  $Cr^{3+}$  in  $MgAl_2O_4$ . Physical Review B, 76(5).
3. Ikeda, K., Nakamura, Y., Masumoto, K., & Shima, H. (2005). Optical Spectra of Synthetic Spinel in the System  $MgAl_2O_4-MgCr_2O_4$ . Journal of the American Ceramic Society, 80(10), 2672–2676.
4. Aizawa, H., Ohishi, N., Ogawa, S., Watanabe, E., Katsumata, T., Komuro, S., ... Toba, E. (2002). Characteristics of chromium doped spinel crystals for a fiber-optic thermometer application. Review of Scientific Instruments, 73(8), 3089–3092.

УДК 666.3, 666.3.022.69, 666.016.2

Данилин К.Д., Сенина М.О., Титов Д.Д.

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ $Al_2O_3 \cdot MgO$ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ $MoSi_2$

Данилин Кирилл Дмитриевич – магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; Dankir98@yandex.ru.

Сенина Марина Олеговна – кандидат технических наук, ассистент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Титов Дмитрий Дмитриевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химического анализа керамических материалов; ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова» РАН, Россия, Москва, 119334, Ленинский пр-кт, д. 49

*В работе проведено исследование влияния добавки  $Al_2O_3 \cdot MgO$ , полученной новым способом из керамообразующих олигомеров. Керамические образцы были получены горячим прессованием дисилицида молибдена с 1, 3, 5 мас. % добавки при 1650 °С и 30 МПа. Приведены зависимости плотности, прочности и удельного электрического сопротивления от содержания добавки алюмомагниевого шпинели. Было показано, что введение добавки приводит к росту прочности при изгибе с максимумом для состава с 5 мас. % добавки. Удельное электрическое сопротивление практически не изменяется с ростом содержания добавки. Ключевые слова: керамика, дисилицид молибдена, алюмомагниевого шпинель, горячее прессование*

## EFFECT OF $Al_2O_3 \cdot MgO$ ADDITIVE ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF $MoSi_2$

Danilin K.D.<sup>1,2</sup>, Senina M.O.<sup>1</sup>, Titov D.D.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Russian Federation, Moscow

2 A.A. Baykov Institute of Metallurgy and Material Science, Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow

*This paper presents studies of the effect of the  $Al_2O_3 \cdot MgO$  additive obtained by a new method from ceramic-forming oligomers. Ceramic samples were obtained by hot pressing of molybdenum disilicide with 1, 3, 5 wt.% of the additive and sintered at 1650 °C and 30 MPa. Graphs of the dependence of the density, strength, and electrical resistivity on the content of the aluminum-magnesium spinel additive are presented. It was shown that the introduction of the additive leads to an increase in flexural strength with a maximum for a composition with 5 wt.% of the additive. The electrical resistivity does not change with the increasing content of the additive.*

*Key words: ceramics, molybdenum disilicide, alumomagnesium spinel, hot pressing*

### Введение

Современные производственные процессы происходят в печах при высоких температурах, для создания и поддержания необходимой температуры в производственных агрегатах в течение длительного срока службы, используют нагреватели из карбида кремния или дисилицида молибдена. Однако нагреватели из SiC более низкой рабочей температурой, в то время как нагревательные элементы, изготовленные из  $MoSi_2$ , способны длительное время работать при температуре 1600 – 1700 °С в атмосфере воздуха, не разрушаясь. Такому свойству способствует образование пленки из  $SiO_2$  на поверхности нагревателя [1]. Помимо положительных качеств нагревателей из  $MoSi_2$ , существует ряд недостатков, препятствующих обширному применению: низкая механическая прочность, а также низкое значение начального электрического сопротивления. Большинство недостатков может быть исправлено с помощью введения добавок. Большинство работ посвящено исследованию влияния неоксидных добавок  $WSi_2$  [2],  $ZrB_2$  [3] и другие. Большой интерес представляет использование оксидных добавок и их влияние на

конечные свойства композитов. Авторы работы [4] проводили исследование влияния оксида редкоземельного металла  $Yb_2O_3$  на стойкость к окислению керамического композита на основе  $MoSi_2$ . Оказалось, что введение 5 мол. % добавки положительно влияет на стойкость к окислению композита и создает более толстую оксидную пленку на поверхности материала. В работе [5] авторы обобщили информацию об использовании различных добавок для дисилицида молибдена. Было отмечено, что введение 0,2 – 1 об. % таких оксидов как  $Al_2O_3$  или  $MgO$  не только приводит к улучшению прочностных свойств, но и повышает окислительную стабильность композитов на основе  $MoSi_2$ . В связи с изученными данными большой интерес представило изучение влияния алюмомагниевого шпинели ( $Al_2O_3 \cdot MgO$ ) на свойства керамики из дисилицида молибдена.

### Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья в работе был использован высокочистый коммерческий порошок  $MoSi_2$  (ООО "Плазмотерм", Москва) полученный магнийтермическим восстановлением. В

ГНИИХТЭОС был разработан новый метод синтеза  $MgAl_2O_4$  из керамообразующего олигомера. Керамообразующие органомагнийоксаналюмоксаны (Al,Mg-олигомер) устойчивы на воздухе и растворимы в органических растворителях. Пиролиз Al,Mg-олигомера приводит к образованию  $MgAl_2O_4$ , и может быть использованы для создания термостойкой высокочистой магний-алюминиевой керамики [6].

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

На балочках проводили последующие физико-механические исследования:

1) Плотность изучали методом насыщения тела жидкостью и последующим гидростатическим взвешиванием. В качестве жидкой фазы использовали дистиллированную воду.

2) Прочность при трехточечном изгибе изучали с помощью машины для механических исследований (Instron 5581, UK)

3) Удельное электрическое сопротивление измеряли четырех-зондовым методом пропусканием электрического тока в интервале от 0,1 до 1А (с шагом 0,1А) сначала со знаком «+», затем со знаком «-». Конечное значение напряжения рассчитывали по формуле:

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

### Результаты и их обсуждения

Проведенные исследования плотности представлены на рисунке 1.

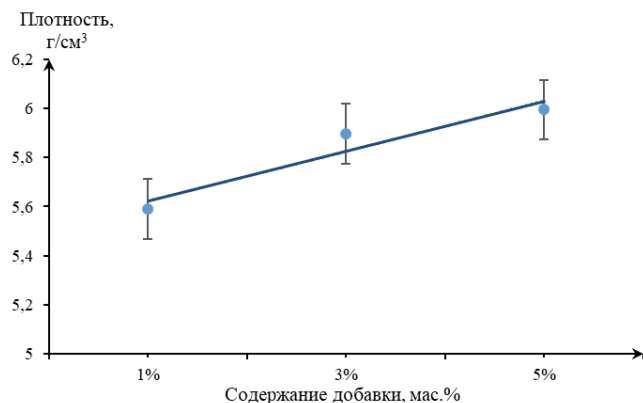


Рисунок 1. Зависимость плотности керамических образцов от содержания добавки  $Al_2O_3 \cdot MgO$

Показано, что увеличение содержания добавки  $Al_2O_3 \cdot MgO$  ведет к увеличению плотности

керамических образцов. Максимальная плотность образцов достигается при содержании добавки 5 мас.% и составляет  $5,99 \text{ г/см}^3$ .

Изучение влияния содержания добавки алюмомагниевого шпинели на прочность при изгибе показало, что происходит линейное возрастание значения прочности при изгибе (рис. 2). Максимальное значение прочности наблюдалось в образце  $MoSi_2 + 5 \text{ мас.}\%$  и составило 62 МПа. Такие значения в разы ниже прочности чистого дисилицида молибдена (200 МПа) [7], такое явление может быть связано с образованием дефектной структуры. Увеличение содержания добавки приводит к постепенному залечиванию дефектов, что повышает прочность изученных образцов.

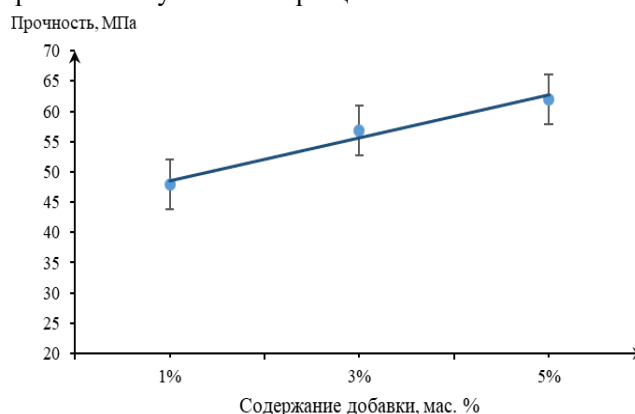


Рисунок 2. Зависимость прочности при трехточечном изгибе от содержания добавки  $Al_2O_3 \cdot MgO$

Хорошая электрическая проводимость является отличительной особенностью дисилицидов, чистый дисилицид молибдена имеет значение проводимости равное 26 мкОм·см [1]. Удельное электрическое сопротивление полученных композитов практически не изменяется с увеличением содержания добавки алюмомагниевого шпинели (рис. 3). Такое явление может быть связано с тем, что в процессе спекания наноразмерный порошок кубической шпинели заполняет определенное количество пустот, что приводит к увеличению числа контактов зерен дисилицида молибдена.

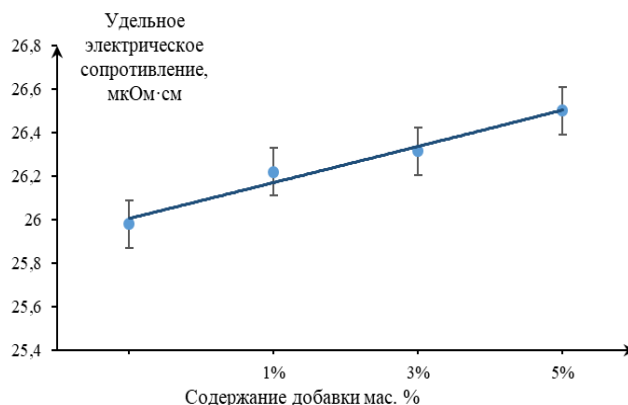


Рисунок 3. Зависимость удельного электрического сопротивления от содержания добавки  $Al_2O_3 \cdot MgO$

### Выводы

Совместно с ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» был получен композит  $\text{MoSi}_2$  со спекающей добавкой алюмомагниевого шпинели  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$  от 1 до 5 мас. % получены плотные керамические образцы. Проведенные исследования плотности и прочности показали, что увеличение содержания добавки ведет к улучшению механических характеристик, это может быть связано с постепенным залечиванием дефектов керамики за счёт заполнения и более равномерного распределения добавки по всему композиту. Удельная электрическая проводимость практически не изменялась во всем интервале концентраций добавки, что можно связать с несколькими факторами. С одной стороны, диэлектрический эффект добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$  снижает удельное электрическое сопротивление, однако, параллельно происходит уплотнение материала, что приводит к увеличению значений данного параметра.

### Список литературы

1. Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М. Силициды //Металлургия, М. – 1979
2. Титов Д. Д. и др. Новые композиционные материалы на основе дисилицида молибдена // Перспективные материалы. – 2011. – №. 11. – С. 493-500.
3. Tong Z. et al. High temperature oxidation behavior of ZrB<sub>2</sub>-SiC added MoSi<sub>2</sub> ceramics // Ceramics International. – 2018. – Т. 44. – №. 17. – С. 21076-21082.
4. Pan X. et al. Effect of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on oxidation/ablation behaviors of ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> composite coating under different environment // Corrosion Science. – 2020. – Т. 175. – С. 108882.
5. Большакова А. Н. и др. Дисперсноупрочненные композиционные материалы на основе молибдена (обзор) //Новости материаловедения. Наука и техника. – 2018. – №. 3-4. – С. 3-3.
6. Shcherbakova G.I., Pokhorenko A.S. et al. // Rus. J. Inorg. Chem. 2021. V.66. №.1. P.25.
7. Падерно В. Н. и др. Композиционные материалы на основе дисилицида молибдена с повышенной прочностью //Современные проблемы физического материаловедения. – 2011.

УДК 666.952

Дмитриева Е.А., Кузнецов А.В., Потапова Е.Н.

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ СУЛЬФАТОМ АЛЮМИНИЯ ГЛИН НА ПРОЧНОСТЬ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Дмитриева Екатерина Алексеевна, студентка 2 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; ekaterina.dmitriewa2010@yandex.ru;  
Кузнецов Артем Валерьевич, студент 2 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;  
Потапова Екатерина Николаевна, д.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;  
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,  
Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

*В статье рассмотрено влияние сульфатных добавок на термообработку алюмосиликатов. Показано, что, термоактивированные в присутствии сульфата алюминия, глины способны стать альтернативой глинам, обжигаемым привычным путем – без добавок. Изучено влияние термоактивированных сульфатом алюминия глин на свойства портландцемента.*

**Ключевые слова:** термоактивированные алюмосиликаты, пуццолановая активность, портландцемент, активаторы пуццолановой активности, метакаолин, геополимер.

## INFLUENCE OF THERMALLY ACTIVATED ALUMINUM SULFATE CLAYS ON THE STRENGTH OF PORTLAND CEMENT

Dmitrieva E.A., Kuznetsov A.V., Potapova E.N.

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

*The article considers the influence of sulfate additives on the heat treatment of aluminosilicates. It is shown that, thermally activated in the presence of aluminum sulfate, clays can become an alternative to clays fired in the usual way – without additives. The influence of clays thermally activated with aluminum sulfate on the properties of Portland cement was studied.*

**Keywords:** thermally activated aluminosilicates, pozzolanic activity, portland cement, activators of pozzolanic activity, metakaolin, geopolymer.

### Введение

Ежегодно в мире выпускается более 4 млрд. тонн одного из самых популярных строительных материалов – портландцемента. На его производство приходится 8 % мирового объема выбросов углекислого газа (CO<sub>2</sub>) – для сравнения, это больше, чем загрязнение атмосферы всеми существующими грузовыми автомобилями. Согласно Парижскому соглашению по климату цементная промышленность к 2030 г. должна снизить углеродные выбросы на 16 % ежегодно [1-2].

Достижение данных показателей является возможным за счет применения новых энергоэффективных и «зеленых» технологий, которые позволяют существенно снизить выбросы парникового газа. Один из возможных путей – снизить количество обжигаемого известняка при производстве портландцементного клинкера, так как именно он является основным источником выбросов. Ученые по всему миру изучают природу различных добавок, способные стать альтернативой портландцементному клинкеру.

Последние годы за рубежом начали активно использовать композиционные цементы, в составе которых клинкер замещен до 20 % [3-5]. Такой цемент отличается высокой прочностью, высокой коррозионной стойкостью и рядом других положительных свойств. При этом существенно

снижаются энергозатраты, а также сокращаются выбросы CO<sub>2</sub>.

Особой популярностью в качестве альтернативных добавок пользуются термообработанные каолиновые глины – метакаолин. Алюмосиликаты с другим химико-минералогическим составом могут быть также использованы в качестве пуццолановой добавки к цементу. За счет высокой пуццолановой активности термообработанные алюмосиликаты способны улучшить качество портландцемента – аморфные оксиды кремния и алюминия, образующиеся при определенных режимах термообработки глин, связывают свободный гидроксид кальция, который разупрочняет портландцементную матрицу. Так как для активации глин используется высокотемпературный обжиг, то подбор параметров термообработки – является первоочередным [3]. При некорректно подобранных режимах, глина из аморфного состояния очень быстро может перейти в кристаллообразное – с образованием шпинели и муллита, что негативно скажется на активности алюмосиликата.

### Экспериментальная часть

Предварительно были изучены режимы термообработки разных составов глин, подобраны оптимальные – при которых пуццолановая активность достигает своего максимума [6]. Так, для Глины 1, в

которой преобладает минерал монтмориллонит, оптимальное время обжига – 850 °С в течение 1 ч. При этом пуццолановая активность достигает 415 мг СаО на 1 г добавки. Для Глины 2, в которой преобладает минерал каолинит, оптимальные параметры обжига – 800 °С в течение 1 ч.

Определив активность и наилучшие параметры термообработки алюмосиликатов, возник вопрос – а можно ли как-то еще повысить эффективность применения обожженных глин в составе цемента. Один из путей решения данной проблемы – обжиг исходных глин в присутствии различных добавок. В качестве активаторов обжига могут быть использованы различные кислоты, соли и щелочи. Данная тема мало изучена в настоящее время, но, тем не менее, применение активаторов часто дает алюмосиликатам новое название – геополимеры.

Воздействие активаторов на глины довольно простое – катионы и анионы солей, кислот или щелочей способны создавать «подпорки» между слоями глин, то есть расширять межслойное пространство слоистой глины. В последствие, механизм взаимодействия частиц портландцемента с термообработанными глинами в присутствии активаторов не отличается от привычного механизма, но действие пуццоланических добавок может значительно усилиться.

Помимо этого, при помощи добавок можно снизить температуру обжига глин, не ухудшив ее свойств.

В работе в качестве щелочи использовался 1М раствор гидроксида натрия, кислоты – 1М раствор соляной кислоты, соли – 1М раствор сульфата алюминия. Установлено, что гидроксид натрия способен незначительно увеличить активность термообработанных алюмосиликатов, но вот снизить температуру обжига при этом не удалось. Введение раствора соляной кислоты тоже способно увеличивать активность глин, и даже увеличить прочность цементного камня, но лишь на начальных этапах твердения. Начиная с 14 сут, прочность цементного камня в присутствии, термоактивированной соляной кислотой, глины начинала падать. Это связано с ионами Cl<sup>-</sup>, которые приводят к коррозионным реакциям в портландцементной матрице, тем самым, разрушая ее.

А вот использование раствора сульфата алюминия показало большую эффективность в качестве активатора термообработки глин. Образцы были изучены с помощью рентгенофазового-анализа (РФА) и инфракрасной спектроскопии (ИК).

При помощи РФА установлено, что алюмосиликаты, термообработанные привычным

способом, и в присутствии сульфата алюминия практически не отличаются по фазовому составу. Также присутствуют аморфные фазы в достаточном количестве, а значит, активность алюмосиликатов должна быть не ниже, чем у образцов, полученных при бездобавочной термообработке.

Так как теоретически активаторы способны снизить температуру обжига глин, исходные глины были термообработаны при более низких температурах. Полученные рентгенограммы подтвердили данную гипотезу – аморфные фазы наблюдались в большом количестве. Анализ ИК-спектров (рис.1) показывает, что появление полос поглощения в области 900 – 1200 см<sup>-1</sup> обусловлено валентными колебаниями связей Si-O и деформационными колебаниями связей O-H гидроситового слоя, к ним можно отнести наиболее интенсивные полосы с частотами 1087, 1084, 1048 см<sup>-1</sup>. Причем в присутствии добавок эти полосы наиболее интенсивные и широкие, что говорит о наличии аморфной фазы в больших количествах, по сравнению с термообработанными бездобавочными глинами.

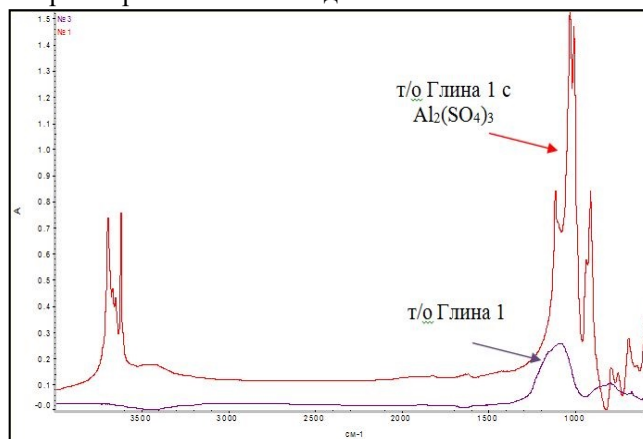


Рис.1 Инфракрасная спектрограмма термообработанной Глины 1

Далее была определена пуццоланическая активность термообработанных глин без добавок и в присутствии раствора сульфата алюминия (табл. 1). Установлено, что наибольшей активностью обладает образец Глины 2, полученный термообработкой в присутствии добавки сульфата алюминия и составляет – 445 мг/г СаО. Следует отметить, что раствор сульфата алюминия благоприятно влияет на активность глин, как в случае с Глиной 1, так и с Глиной 2. Активность глины первого состава также выше (432 мг/г СаО), чем у глины этого же состава, термообработанной без сульфата алюминия, при том, что температура обжига снижена на 100 °С.

Таблица 1. Пуццолановая активность термообработанных глин

Исследуемый материал	Режимы обжига		Активность, мг/г СаО
	T, °С	τ, мин	
Глина 1 – Монтмориллонитовая глина	850	60	415
Глина 2 – Каолиновая глина	800		420
Глина 1 + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	750		432
Глина 2 + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>			445

Дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния термообработанных глин на прочность портландцемента. Установлено, что в присутствии термообработанной Глины 1 прочность к 28 сут достигает отметки 63,8 МПа при сжатии (рис. 2 – а) и 28,4 МПа при изгибе (рис. 2 – б), что в 1,4 раза больше, чем у бездобавочного состава (БД) – при сжатии – 45,4 МПа.

Раствор сульфата алюминия (СА) увеличивает активность глины, это же отражается и на прочности цементного камня. Образцы с Глиной 1, которые были термообработана в присутствии сульфата алюминия, характеризуются самой высокой

прочностью. Так, прочность на сжатие составляет 75,6 МПа, на изгиб – 41,5 МПа. Данный показатель по сжатию в 1,7 раз выше, чем у бездобавочного состава. И, если у образца с Глиной 1 прочность на изгиб не сильно отличалась после 28 сут твердения, то здесь виден резкий «скачок» прочности на 5 сут (рис. 2 – б).

Похожие данные получены для каолиновой глины – Глины 2 (рис. 3). Прочность при сжатии для портландцемента с термообработанной Глиной 2 на 28 сут – 64,5 МПа (рис.3 – а), при изгибе – 29,6 МПа (рис. 3 – б). Прочность же портландцемента с активизированной Глиной 2 составляет 79,3 МПа при сжатии и 40,5 МПа при изгибе.

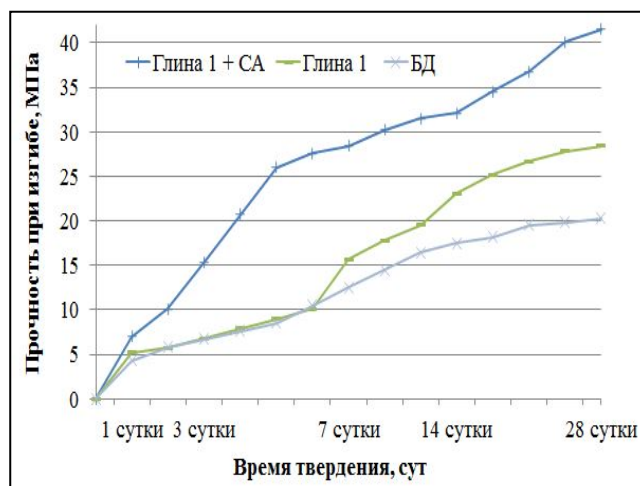
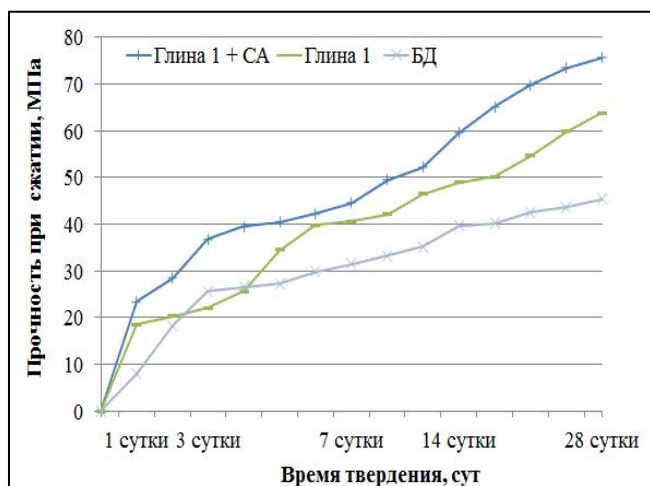


Рис. 2 Прочность портландцемента с Глиной 1: а – при сжатии, б – при изгибе

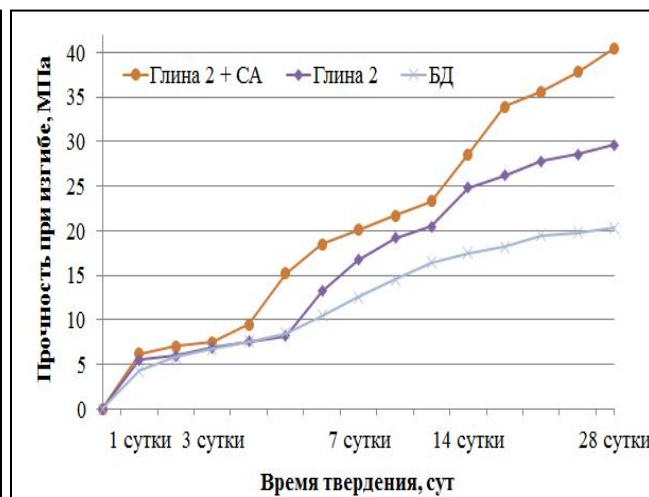
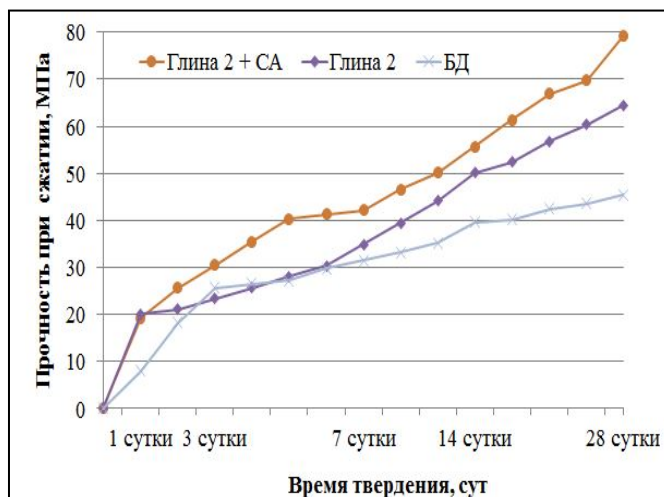


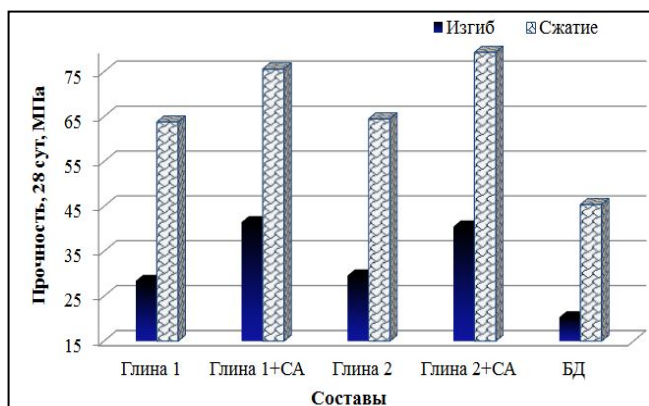
Рис. 3 Прочность портландцемента с Глиной 2: а – при сжатии, б – при изгибе

Таким образом, полученные данные по прочностным характеристикам образцов подтверждают исследования по РФА и ИК. При добавлении активатора в виде сульфата алюминия при термообработке глин, их активность становится выше, по сравнению с обычной термообработкой. А

это повышает прочность образцов с портландцементом.

Наибольшую прочность набрал образец с Глиной 2, термообработанной в присутствии сульфата алюминия (рис. 4). При этом почти такими же показателями прочности характеризуется образец с активизированной Глиной 1.





**Рис. 4** Прочность портландцемента с термоактивированными глинами

### Заключение

Изучение структуры алюмосиликатов в присутствии добавок-активаторов показало, что раствор сульфата алюминия, вводимый перед термической обработкой, может существенно влиять на режим обжига глин, а именно снижать температуру обжига. Установлено снижение температуры обжига глин разного минералогического состава на 100 °С.

Введение сульфата алюминия к глинам перед их термической активацией позволило повысить пуццолановую активность алюмосиликатов. Так, для Глины 1 показатель пуццолановой активности достиг 432 мг/г добавки, для Глины 2 – 445 мг/г добавки.,

Введение 15 %, термоактивированной сульфатом алюминия, Глины 1 повысило прочность цемента до 75,6 МПа при сжатии и 41,5 МПа – при изгибе. Введение того же количества Глины 2 увеличило прочность портландцемента до 79,3 МПа – при сжатии и до 40,5 МПа – при изгибе. То есть,

прочность портландцементного камня повысилась в 1,7 раз при сжатии и в 2,0 – при изгибе.

Таким образом, глины, термообработанные в присутствии сульфата алюминия, могут стать альтернативой портландцементного клинкера. За счет чего можно снизить выпуск портландцементного клинкера, а это позволит уменьшить выбросы углекислого газа в атмосферу.

### Список литературы

1. Scrivener K.L., John V.M., Gartner E.M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry // Cement and concrete Research, 2018, № 114. Pp. 2-26.
2. Chucholowski C., Muller H., Thienel K.-C. Improving the recyclability, environmental compatibility and CO<sub>2</sub> balance of autoclaved aerated concrete by replacing sulphate carrier and cement with calcined clays // 6th Intern. Conf. on Autoclaved Aerated Concrete. Postdam, 2018. P. 19.
3. Dmitrieva E., Potapova E. The effect of heat-treated polymineral clays on the properties of Portland cement paste // Materials Today: Proceedings, 2021. Vol. 38 (№ 4). Pp. 1663-1168.
4. Yang K., Jung Y., Cho M., Tae S. Effect of supplementary cementitious materials on reduction of CO<sub>2</sub> emissions from concrete // Journal of Cleaner Production, 2015. № 113. Pp. 774–783.
5. Miller S.A., John V.M., Pacca S.A., Horvath A. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050 // Cement and Concrete Research, 2018. № 114. Pp. 115–124.
6. Potapova E., Dmitrieva E. The effect of metakaolin on the processes of hydration and hardening of cement // Materials Today: Proceedings, 2019. № 19. Pp. 2193-2196.

УДК 667.612

Елизарова Ю.А., Захаров А.И.

## ВОПРОСЫ АДГЕЗИИ ПРИ НАНЕСЕНИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Елизарова Юлия Александровна – инженер-технолог; [elizarovaua@mail.ru](mailto:elizarovaua@mail.ru)

Акционерное общество «Композит»;

Россия, Королев, улица Пионерская, дом 4;

Захаров Александр Иванович – доктор технических наук, доцент кафедры общей технологии силикатов, заведующий кафедрой общей технологии силикатов;

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

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

*В статье рассмотрены особенности возникновения адгезии при нанесении покрытий, факторы, влияющие на адгезионную прочность, и некоторые методики ее определения.*

*Ключевые слова: адгезия, покрытие, грунтовочный слой.*

### ADHESION ISSUES WHEN APPLYING HIGH TEMPERATURE COATINGS

Elizarova Y.A.<sup>1,2</sup>, Zakharov A.I.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> JSC «Kompozit», 141010, Russia, Moscow region, Korolev city, Pionerskay, 4

<sup>2</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses the features of the occurrence of adhesion during the application of coatings, the factors affecting the adhesive strength, and some methods for its determination.*

*Key words: adhesion, coating, primer layer.*

#### Введение

В зависимости от назначения и условий эксплуатации покрытий к ним предъявляются различные защитные требования. Основными характеристиками лакокрасочных покрытий являются: адгезия, твердость, эластичность, водопоглощение, влагопроницаемость, химическая стойкость, стойкость к истиранию, долговечность, атмосферостойкость, термо- и морозостойкость, светостойкость. Одним из основополагающих свойств лакокрасочных пленок является адгезия. С ней связаны нанесение покрытий, склеивание, спекание и многие другие технологические процессы [1].

Под адгезией понимают явление, заключающееся в установлении связи между покрытием и подложкой. Адгезия определяется силой химического взаимодействия молекул на поверхности раздела двух фаз. Она может быть обусловлена как межмолекулярным взаимодействием, так и химической связью. Притяжение жидкости к твердому телу определяется значениями поверхностной энергии жидкости, твердого тела и межфазной поверхностной энергией. Адгезия связана с поверхностными явлениями, однако она может определять и объемные свойства соприкасающихся тел, в частности, их структуру в зоне контакта, распределение механических напряжений в поле внешних сил, кинетику релаксационных процессов [2].

Адгезия является одной из важнейших характеристик, о ней судят по результатам измерений адгезионной прочности соединения «лакокрасочный материал – подложка».

Адгезионная прочность – работа, которую необходимо затратить на разрушении адгезионных связей. Адгезионная прочность зависит от характера, прочности, энергии межфазных связей, их количества, полноты контакта, смачивания и других поверхностных явлений. Она также зависит от природы связующего, подложки, технологического процесса подготовки и получения покрытия, условий эксплуатации и т.д. При формировании покрытия и в процессе его эксплуатации первоначально установившиеся связи могут сохраняться, разрушаться или дополняться новыми связями (молекулярное, хемосорбционное, электростатическое и диффузионное взаимодействия). Уменьшение адгезионной прочности объясняется протеканием химических или физических процессов в покрытии, образованием новой фазы на границе раздела «покрытие – подложка» и воздействием внутренних и внешних напряжений на покрытие [1-6].

На адгезионную прочность покрытия влияют следующие факторы:

Природа лакокрасочного материала. От природы лакокрасочного материала, его фазового состава и физического состояния напрямую зависит адгезионная прочность покрытия. Лучшей адгезионной прочностью по сравнению с кристаллическими обладают аморфные пленкообразующие. Для повышения адгезионной прочности пленкообразующего применяют активные наполнители, сшивание цепей макромолекул, направленное регулирование структуры, снижение газонаполнения.

Материал подложки. В качестве подложек могут быть использованы различные материалы - металл, керамика, стекло, композиционные материалы и т.д. Пограничные слои пленки и подложки могут образовывать различные адгезионные связи. Очевидно, что адгезия пленки при возникновении химической связи на границе раздела значительно больше, чем при абсорбционной связи.

Структура подложки. Важную роль в обеспечении адгезионной прочности играет пористость материала подложки, благодаря пористости в разы увеличивается площадь взаимодействия покрытия и окрашиваемой поверхности за счет затекания лакокрасочного материала в микропоры и микротрещины подложки. На подложках с гладкой поверхностью (ситаллы, стекло) и низкой поверхностной энергией достаточно сложно получить покрытие с высокой адгезионной прочностью из-за меньшей поверхности контакта и меньшего механического зацепления лакокрасочного покрытия с окрашиваемой поверхностью.

Методы подготовки поверхности перед окрашиванием играют главную роль в обеспечении адгезионной прочности лакокрасочного покрытия с окрашиваемой поверхностью. В качестве подготовки поверхности наиболее распространены механические и химические способы. К механической подготовке поверхности относится механическое воздействие на окрашиваемую поверхность для удаления окисных пленок и придания поверхности определенной шероховатости. К химической подготовке поверхности относится химическое удаление окисной пленки и активация поверхности. Эти способы подготовки поверхности позволяют достичь различных сил межмолекулярного взаимодействия, включая химические, что и обеспечивает прочную адгезионную связь. Для обеспечения хорошей адгезии слабо адгезирующего материала необходимо наносить грунтовочный слой, имеющий хорошую адгезию к окрашиваемой поверхности и обеспечивающий прочное сцепление наносимого покрытия с материалом подложки.

Чистота поверхности. Наличие загрязнений на окрашиваемой поверхности негативно влияет и приводит к нестабильным значениям адгезии и других свойств наносимого лакокрасочного покрытия. Для удаления жировых загрязнений образующихся в результате применения транспортировочных масел (для металлических изделий), потожировых отложений в результате контакта с незащищенными руками принято применять химические способы (растворители), водные растворы, щелочное обезжиривание, ультразвуковые и электрохимические методы.

Температурный режим. Для каждого покрытия предъявляется температурно-влажностной режим формирования покрытия. При соблюдении температурно-влажностного режима достигаются оптимальные условия розлива лакокрасочного

материала и скорости испарения растворителя, это обеспечивает более высокую адгезионную прочность в момент формирования адгезионного контакта. При низких температурах адгезия обычно хуже, так как пленка в процессе испарения растворителя менее текуча и возникающие в процессе сжатия пленки напряжения действуют более сильно. При повышенных температурах происходит ускоренное испарение растворителей с поверхности нанесенного слоя и ускоренному формированию верхнего слоя, что приводит к появлению трещин ввиду воздействия испаряющихся паров растворителя в толщине слоя. Влажность воздуха также влияет на адгезионную прочность покрытий. Это влияние обусловлено проникновением влаги в зазор между контактирующими телами в результате адсорбции и капиллярной конденсации, что приводит к ухудшению адгезии.

Толщина покрытия. Оптимальная толщина покрытия обусловлена соотношением адгезионной прочности к требуемым характеристикам. Чем тоньше покрытие, тем выше прочность адгезионной связи с подложкой. Многослойные покрытия, состоящие из нескольких тонких слоев, прочнее однослойных, имеющих ту же толщину. Прочность соединения с подложкой зависит от характера разрушающей нагрузки и скорости ее приложения [1-6].

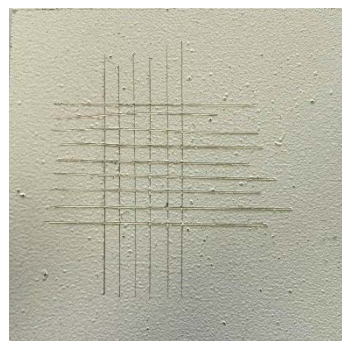
**Методы измерения адгезии** лакокрасочных материалов основаны на определении приложенного внешнего усилия, под действием которого в адгезионном соединении возникают напряжения, приводящие к его разрушению. Условно выделяют количественные (методы отслаивания и отрыва) и качественные (методы параллельных и решетчатых надрезов) методы определения адгезии.

Метод отслаивания основан на измерении усилия, необходимого для отслаивания гибкой подложки от лакокрасочной пленки, армированной стеклотканью. В качестве гибкой подложки используют алюминиевую или медную фольгу. Отслаивание можно проводить под разными углами, часто угол отслаивания принимают равным  $180^\circ$ . Если отслаиваемая пленка обладает недостаточной прочностью, то ее армируют полосками стеклоткани.

Методы параллельных и решетчатых надрезов (рис. 1) заключаются в том, что на поверхности покрытия режущим инструментом на расстоянии 1 – 2 мм (в зависимости от толщины пленки) делают надрезы в виде параллельных линий или решетки. По степени отслаивания или удержания покрытия на поверхности подложки судят об адгезионной прочности, которую выражают в баллах. Наилучшей адгезионной прочностью соответствует 1 балл, наихудшей – 3 балла (метод параллельных надрезов) и 4 балла (метод решетчатых надрезов).



3 балла



1 балл

Рис. 1 Определение адгезии методом решетчатого надреза по ГОСТ 15140

Метод решетчатых надрезов с обратным ударом заключается в нанесении надрезов на поверхности покрытия в виде решетки и визуальной оценке состояния решетки покрытия после ударного воздействия, оказываемого на обратную сторону подложки в месте нанесения решетки. Данный метод предназначен для определения адгезионной прочности высоко эластичных покрытий [1, 7].

Метод отрыва заключается в нанесении лакокрасочного покрытия на пластины одинаковой толщины. После сушки лакокрасочной системы к окрашенной поверхности с помощью клеящего вещества приклеивают цилиндрические заготовки. После отверждения клея, приклеенные заготовки подвергают испытанию на отрыв, измеряя усилие, потребовавшееся для отрыва покрытия от поверхности. За результат принимают растягивающее усилие, необходимое для разрушения самой слабой границы раздела (нарушение адгезии) или самого слабого компонента (нарушение когезии) в испытываемом образце [8].

### Заключение

Адгезия является основополагающей характеристикой при разработке и выборе лакокрасочных материалов, так как прочное сцепление покрытия с защищаемой поверхностью является важнейшим условием при эксплуатации покрытия. В некоторых случаях для достижения адгезионных или защитных характеристик необходимо применение промежуточного (грунтовочного) слоя.

В сложных многослойных системах покрытия, в которых каждый слой имеет разные состав и функциональные свойства, возникает новое требование – обеспечение прочного сцепления между слоями, что достигается родственностью

пленкообразующего в этих материалах или физическим сцеплением слоев.

Для высокотемпературных покрытий с температурой эксплуатации до 2000 °С характерно определение адгезии методом параллельных надрезов, что обусловлено высокой наполненностью системы данных покрытий, их низкой эластичностью (за счет применения неорганических силикатных и металлофосфатных пленкообразующих) и относительно высокой пористостью. Зачастую высокотемпературные покрытия наносят на композиционные материалы, обладающие высокой пористостью, с применением праймера (грунтовочного слоя) с высокой проникающей способностью, обеспечивающего высокие адгезионные характеристики наносимому покрытию.

### Список литературы

1. Яковлев А. Д., Яковлев С. А. Лакокрасочные покрытия функционального назначения. СПб.: ХИМИЗДАТ. 2016. 272 с., ил.
2. Зимон А. Д. Адгезия пленок и покрытий. М.: Химия. 1977. 352 с.
3. Басин В. Е. Адгезионная прочность. М.: Химия. 1981. 208 с., ил.
4. Аппен А. А. Температуроустойчивые неорганические покрытия. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: «Химия». 1976.
5. Дерягин Б. В., Коротова Н. А., Смилга В. П. Адгезия твердых тел. М.: Наука. 1973. 280 с.
6. Вакула В. Л., Притыкин Л. М. Физическая химия адгезии полимеров. М.: Химия. 1985. 224 с.
7. ГОСТ 15140-78. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии.
8. ГОСТ 32299-2013. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва.

УДК 666.9-4

Жаворонков Д. С., Корчунов И. В., Потапова Е. Н.

## ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕМЕНТОВ С ПЛАСТИФИКАТОРАМИ И МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

**Жаворонков Дмитрий Сергеевич**, бакалавр кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; dm-javoron@mail.ru.

**Корчунов Иван Васильевич**, ассистент кафедры;

**Потапова Екатерина Николаевна**, д.т.н., профессор;

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

*В статье представлены результаты исследования составов цемента с добавлением различных доменных минеральных шлаков в присутствии водоредуцирующей добавки - гиперпластификатора. Установлены оптимальные по свойствам составы, а также разработан состав с наилучшими характеристиками для дальнейшего изучения. Доказано, что с увеличением содержания минеральной добавки сверх оптимального значения происходит снижение, как водопотребности, так и плотности и прочности цементного камня.*

*Ключевые слова: цементный камень, прочность, шлак, гиперпластификатор*

### CEMENTS MORTARS STRENGTH IN THE PRESENCE OF PLASTICIZERS AND MINERAL ADDITIVES

Zhavoronkov D. S., Korchunov I. V., Potapova E.N.

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

*The cement compositions with the various blast furnace mineral slags in the presence of a water-reducing hyperplasticizer additive were studied. The compositions with the optimal properties were determined, and the composition with the best characteristics was developed for further study. It is proved that the mineral additives content increasing beyond the optimal value, leads to a decrease in both water demand, the density and strength of cement stone.*

*Key words: cement stone, cements strength, slag, superplasticizer additive*

#### Введение

В настоящее время получение механически прочных и долговечных материалов является довольно перспективным направлением химико-технологических исследований в России. Получение конструкций из бетонов на основе вяжущих с высоким содержанием минеральных добавок может сократить общее количество цемента (за счет увеличения прочности материалов), необходимого для строительства, что в свою очередь, как снизит стоимость строительства, так и повысит доступность жилья, производственных или инфраструктурных объектов [1]. Помимо снижения количества цемента в общей смеси, шлаки, за счет своей меньшей стоимости ощутимо снизят затраты на производство стройматериалов, а также повысят прибыль и рентабельность отечественных металлургических предприятий, производящих гранулированные шлаки, что положительно скажется на экономике страны. Также шлаковые добавки в цементе повышают немаловажную для железобетонных конструкций характеристику – коррозионную стойкость. Конечно, замещение вяжущего компонента минеральными добавками должно происходить без ухудшения эксплуатационных

характеристик проектируемых составов. Механические характеристики цементного камня зависят от природы сырья и необходимого количества воды на стадии затворения в условиях нормального протекания процесса гидратации [2]. Для увеличения прочности и плотности в исходную цементную смесь были добавлены различные модификаторы. Для уменьшения количества воды на практике активно используют функциональные водоредуцирующие добавки - пластификаторы.

#### Экспериментальная часть

В данной работе проводился сравнительный анализ прочностных характеристик составов цемента ЦЕМ I 42,5Н ГОСТ 31108-2016 производства Филиал ООО «ХайдельбергЦемент Рус» в п. Новогуровский с добавлением минеральных добавок различных месторождений. В качестве минеральной добавки использовали доменные гранулированные шлаки «Тулачермет» (г.Тула), «НЛМК» (г.Липецк) и «РУСАЛ Ачинск» (г.Ачинск). Цемент со шлаками подверглись совместному помолу для увеличения эффективной поверхности и перемешивания смеси.

Ранее авторами [3] было изучено влияние шлаков на физико-механические свойства цементного камня. Исходя из того, что добавление шлаков напрямую

ведет к увеличению водопотребности, в данном исследовании к смеси также была добавлена водоредуцирующая добавка-гиперпластификатор BASF Glenium Ace 430 (далее СП) в количестве 0,7 % по массе цементной смеси для сокращения количества воды затворения. Вид и дозировку добавки подобрали на основе данных полученных в [4].

Как известно, с уменьшением необходимого количества воды прочность цементного материала

повышается. На первом этапе исследования - определялись свойства цементного теста, модифицированного изучаемыми добавками. В качестве контрольного образца взят состав без шлака и без пластификатора.

Полученные данные исследования свойств цементного теста с химическими и минеральными модификаторами приведены на Рис. 1.

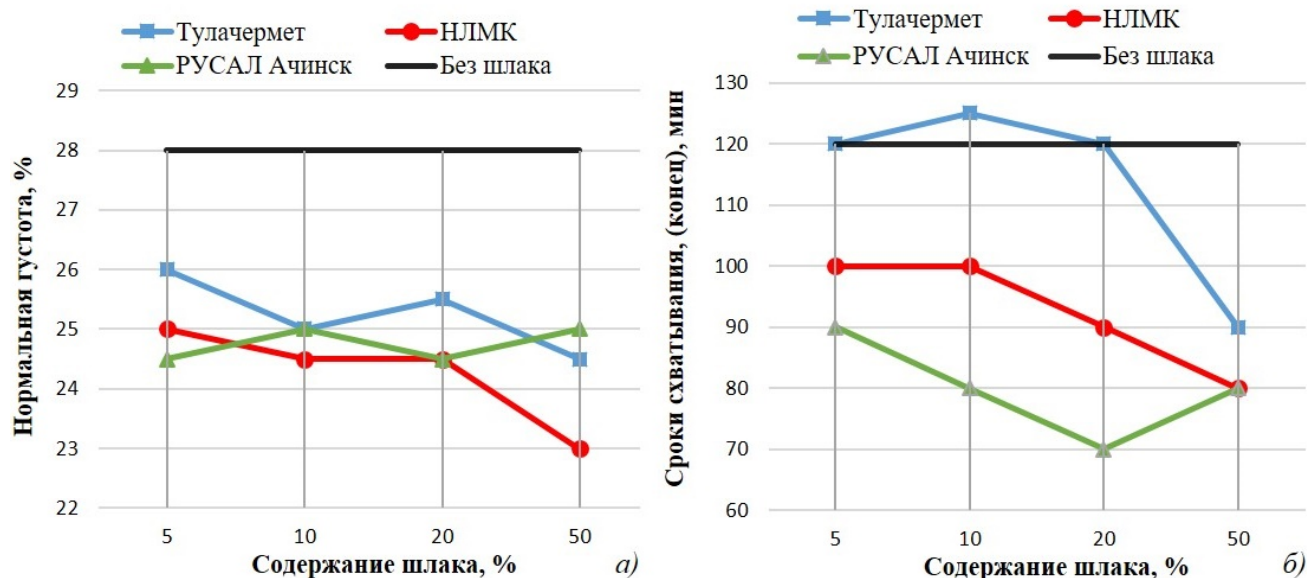


Рис. 1 Влияние содержания доменного гранулированного шлака на свойства цементного теста: а) - нормальную плотность, % и б) - сроки схватывания (концы), мин

Установлено, что при введении в состав добавки пластификатора, нормальная плотность снижается вне зависимости от содержания шлаков (все зависимости модифицированных составов располагаются в области под прямой бездобавочного цемента). Причем максимальное снижение водопотребности наблюдается для состава шлака НЛМК (от 28 % до 23 % по массе цемента).

Полученные результаты показывают (Рис. 1), что с увеличением содержания шлаков падают так же и показатели сроков схватывания, что можно объяснить, как уменьшением количества воды на стадии затворения (показатель нормальной плотности), так и разницей в скорости реакции цемента и шлака с водой. В дальнейшем данный эффект имел воздействие на прочностные показатели цементного камня.

Увеличение сроков схватывания состава, содержащего 5 % и 10 % шлака «Тулачермет» с 120 минут до 125 минут, соответственно, может быть связано с тем, что фактор замедления гидратации цементных частиц данным шлаком существеннее остальных, однако при увеличении содержания вышеуказанного шлака с 20 % до 50 % время схватывания заметно снижается. Для шлаков остальных производителей изменение сроков схватывания не столь значительны - 20 минут для шлака НЛМК и 10 минут для Ачинского шлака. В

целом при увеличении содержания различных шлаковых добавок нормальная плотность, как и сроки схватывания уменьшается. Наиболее выраженная данная тенденция наблюдается у составов с шлаками «НЛМК». Уменьшение сроков схватывания при условии нормального протекания процесса гидратации является неоспоримым преимуществом данных составов перед бездобавочным образцом. Толщина прослойки минеральной добавки между гидратными фазами цементного камня при содержании шлака более 20% очень значительны, что отражается, в свою очередь, на твердении и последующем наборе образцами прочности.

На следующем этапе исследовались прочностные характеристики цементного камня. На основе полученных показателей водопотребности (или нормальной плотности) цементного теста испытуемых составов цемента с минеральными добавками были заформованы образцы, которые набирали свою прочность в условиях повышенной влажности  $W=95\%$  и температуре 20 °С. Испытания проводились на 1, 7, 14 и 28 сутки твердения, однако в данной статье приведены показатели прочности только на 28 сутки твердения.

Полученные данные представлены на Рис. 1. Для сравнения, на графики вынесен бездобавочный состав, которому соответствует черная линия на Рис.1.

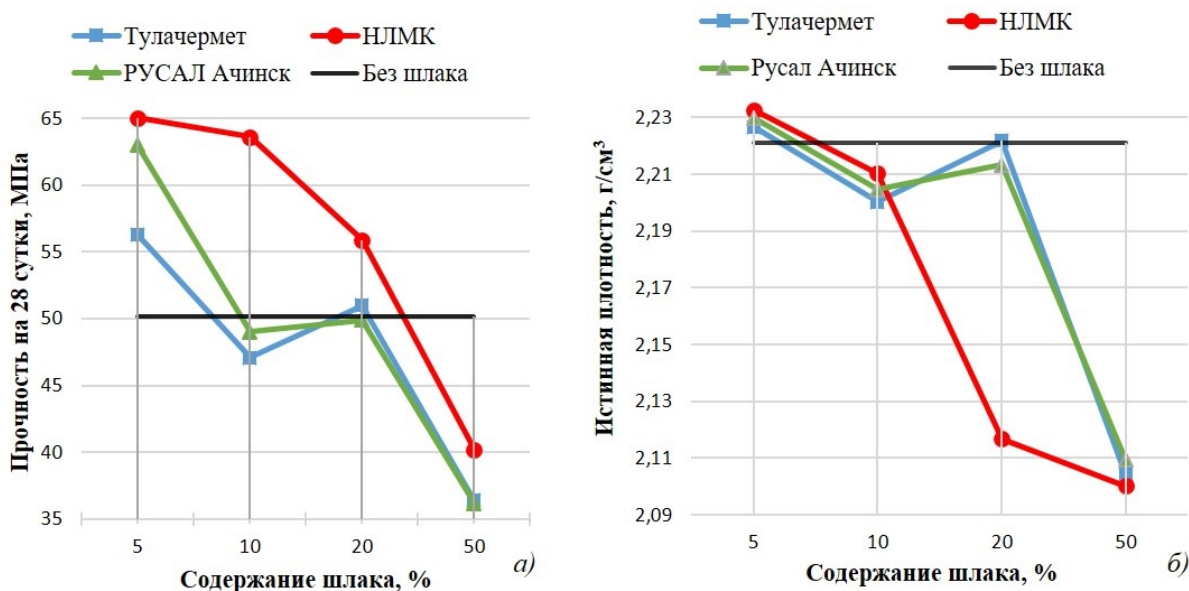


Рис. 2 Влияние содержание доменного гранулированного шлака на физико-механические показатели цементного камня: а) прочность при сжатии, МПа; б) Истинная плотность цементного камня, г/см<sup>3</sup>

Полученные результаты показывают (Рис. 2), что при содержании шлака до 5 % прочность и плотность увеличивается, соответствующие показатели прочности составов выше, чем у состава цемента без шлака. С увеличением содержания шлака до 10 % все составы показывают тенденцию ухудшения прочностных характеристик. При увеличении содержания шлака с 10 % до 20 % по массе цемента в случае «Тулачермет» и «РУСАЛ Ачинск» прочность растёт. Это может быть связано с взаимодействием данных шлаков с гидратными фазами цементного камня, приводящему к образованию гидрогранатов в цементной матрице, за счет чего плотность цементного камня и, как следствие, его прочность увеличиваются. В интервале от 20 % до 50 % содержания шлаков прочность составов сильно снижается.

Наибольшая прочность достигается в составах с концентрацией не более 10 %. При достижении концентрации шлаков в 50% прочность цементного камня сильно падает. Для выбора наиболее подходящих по прочностным характеристикам составов были отсеяны все составы прочность которых была ниже прочности контрольного образца. Составов с большей прочностью оказалось 6: 5-процентные составы всех трех шлаков, 10-процентный состав шлака «НЛМК», 20-процентные составы шлаков «НЛМК» и «РУСАЛ Ачинск».

Наилучшие показатели прочности у 5-процентного состава шлака «НЛМК», что можно объяснить более быстрыми сроками схватывания и меньшими значениями нормальной густоты, соответственно большей плотностью цементного камня. Помимо наилучших показателей прочности, 5-процентный состав шлака «НЛМК» имеет, как уже было отмечено выше, меньшие по сравнению с бездобавочным составом сроки схватывания, что означает ускоренную реакцию гидратации и твердения. Данный показатель может быть

существенен при проведении ускоренного строительства в короткий период оптимальных для строительства температур.

#### Выводы

Были определены оптимальные по свойствам составы цементного камня. Установлено влияние изучаемых добавок на водопотребность и сроки схватывания цементного теста. Установлены оптимальные по свойствам составы, а также разработан состав с наилучшими характеристиками для дальнейшего изучения. Доказано, что с увеличением содержания минеральной добавки сверх оптимального значения происходит снижение, как водопотребности, так и плотности и прочности цементного камня. Это может быть связано со значительным уменьшением прослойки продуктов гидратации цементного камня, обеспечивающих набор прочности образцов. Наилучший по прочностным характеристикам обладал состав – цемент с добавлением 5 % шлака «НЛМК» и 0,7 % гиперпластификатора Glenium ACE 430.

#### Список литературы

1. Plank, J. Concrete admixtures – Where are we now and what can we expect in the future?//19.International Baustofftagung. 16-18.Septembr 2015. Weimar, Tagungsbericht, 1, 2015, P.1-27/1-42.
2. Штарк Й., Вихт Б. Долговечность бетона / Пер. с нем. – А. Тулаганова. Под ред. П. Кривенко. – Киев: Оранта; 2004. – 301 с.
3. Жаворонков Д.С. Кузнецов А.В., Корчунов И.В.// Материалы международной научно-технической конференции молодых ученых. Инновационные материалы и технологии, 2021. С. 214-217
4. Корчунов И.В., Торшин А.О., Курдюмова С.Е. и соавт.//Сухие строительные смеси. 2017. №.2. С. 42-46.

УДК 666.51

Ионова М.С., Захаров А.И.

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ПОЛУФАРФОРА

Ионова Мария Сергеевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры общей технологии силикатов; ionova\_1999@list.ru.

Захаров Александр Иванович – доктор химических наук, заведующий кафедрой общей технологии силикатов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д.20.

*В статье рассмотрены способы, позволяющие повысить механическую прочность полуфарфора за счет введения комплексных добавок. Выявлено, что определенные соотношения некоторых минеральных добавок – силикатов, карбонатов и оксидов, приводят к снижению усадки и повышению прочностных характеристик, а также к снижению температуры обжига по сравнению с материалом без добавок*

*Ключевые слова: керамика, полуфарфор, механическая прочность*

## ADDITIVES INFLUENCE ON THE PROPERTIES OF SEMI-PORCELAIN

Ionova M.S., Zakharov A.I.

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

*The article discusses ways to increase the mechanical strength of semi-porcelain by introducing complex additives. It was revealed that certain ratios of some mineral additives - silicates, carbonates and oxides, lead to a decrease in shrinkage and an increase in strength characteristics, as well as to a decrease in the firing temperature in comparison with the material without additives.*

*Key words: ceramics, semi-porcelain, mechanical strength*

Хозяйственно-бытовая керамика изготавливается из таких материалов, как майолика, фаянс, твердый и мягкий фарфор, а также полуфарфор. Различные виды фарфорофаянсовых изделий изготавливают преимущественно из беложгущихся природных материалов, в том числе пластичных компонентов (каолин, глины), отощителей (кварц, дробленый брак) и плавней (пегматит, полевые шпаты и др.). Тип керамики определяется соотношением фаз, их механической обработкой, особенно тонкостью помола, составом используемых глазурей, длительностью и температурой обжига [1].

Полуфарфор активно применяется для производства бытовых предметов и посуды, а по составу и характеристикам занимает среднее положение между фарфором и фаянсом, приближаясь к фарфору. Готовые изделия, выполненные из него, принято покрывать глазурью за недостаточной степенью белизны и повышенным, по сравнению с фарфором, водопоглощением. В состав полуфарфора входят 45-55% глинистых материалов, 23 – 28% кварца и около 10 % полевого шпата.

Фаянсовые, майоликовые и полуфарфоровые изделия обладают высокими значениями пористости, газо- и паропроницаемости, а также у них отсутствует просвечиваемость в тонком слое. Материал уступает как мягкому, так и твердому фарфору по своим физическим и эстетическим свойствам, однако его преимуществом является меньшая требуемая температура обжига, а как следствие, меньшая себестоимость производства.

Научные работы по улучшению характеристик полуфарфора ведутся в таких направлениях, как увеличение степени белизны материала, его механической прочности, химической стойкости,

реологических свойств, снижение температуры спекания.

Цель настоящего исследования – улучшение характеристик материала за счет введения оксидов, карбонатов и силикатов в качестве комплексных добавок в исходную массу полуфарфора.

В качестве объекта исследования была взята масса марки ПФЛ-2, представляющая собой порошкообразный продукт, предназначенный для изготовления полуфарфоровых изделий методом шликерного литья в гипсовые формы [2] и характеризующаяся свойствами, приведенными в таблице 1.

Таблица 1. Керамико-физические свойства литейной массы

Массовая доля влаги, %	не более 6,0
Остаток на сите 63 мкм, %	не более 2,0
Потребность в дефлокулянте, %	не более 0,35
Предел прочности в сухом состоянии, МПа	не менее 3,0
Общая усадка, %	не более 13,0
Водопоглощение (1280°С), %	не более 3,0
Рекомендуемая температура обжига, °С	1240-1280

В ходе работы было исследовано влияние добавок оксидов кремния, алюминия, а также силикатов и карбонатов щелочноземельных металлов на свойства полуфарфора.

В работах [3-6] были проведены эксперименты, подтверждающие повышение прочностных характеристик материала и снижение его температуры спекания при введении добавок



волластонита, диоксида в фарфоровую массу как по отдельности, так и комплексно в количествах от 3 % до 40%.

Известны исследования [7], в которых прочность мягкого костяного фарфора, используемого для изготовления сервизных изделий, предметов декоративно-художественного и хозяйственно-бытового назначения, скульптуры повышалась на 10% при помощи введения таких дополнительных компонентов, как волластонит в количестве 15-25%.

Положительное влияние на механическую прочность фарфора, прежде всего, оказывает муллит, что подтверждается работами П.П. Будникова, Х.О. Геворкяна [8]. Увеличение общего содержания муллита в фарфоре может быть достигнуто повышением содержания глинистых составляющих либо дополнительным введением в массу  $Al_2O_3$  [9], который, вступая в реакцию с кремнеземом, образует муллит.

Исходя из анализа литературы были выбраны добавки и составлены следующие исходные смеси. Состав под номером 1 представляет собой полуфарфор без добавок, в составы 2-4 введены добавки карбонатов и силикатов щелочноземельных элементов по отдельности для изучения их независимого влияния, образцы 5-9 представляют собой комплекс из вышеуказанных добавок, общее количество которых составило 20% от общей массы смеси, в составах 10-12 это значение было повышено до 40%. Оксид алюминия был введен в составы 5-12, оксид кремния присутствует в составах 4, 5, 8, 9, 11, 12.

Испытываемые образцы представляли собой прямоугольные балки размером 40x15x10 мм. Первый обжиг проходил при максимальной температуре 1000°C с часовой выдержкой. Затем часть образцов покрывалась высокотемпературными глазурями.

Изначально политой обжиг проводился при рекомендованной для исходной массы температуре в 1250°C, однако в дальнейшем для некоторых составов она была снижена до 1220°C.

В рамках исследования проводился анализ таких характеристик, как воздушная и огневая усадка, водопоглощение, пористость и плотность, а также механическая прочность при изгибе и ударе.

Данные усадки исходного материала и 11 разработанных составов с добавками приведены на рисунке 1.

Образцы всех составов после политого обжига обладают меньшими значениями усадки по сравнению с исходной массой кроме номера 8, который помимо высокой усадки обладал значительной деформацией. Из чего был сделан вывод о произошедшем пережоге и необходимости понижения температуры обжига для этого состава.

Полуфарфоровые изделия характеризуются значительной пористостью. Однако было отмечено, что изменение состава массы привело к увеличению значений плотности черепка, что, как следствие, позволяет улучшить его эксплуатационные данные.

Результаты характеристик водопоглощения, пористости, плотности образцов после второго обжига приведены на рисунке 2.

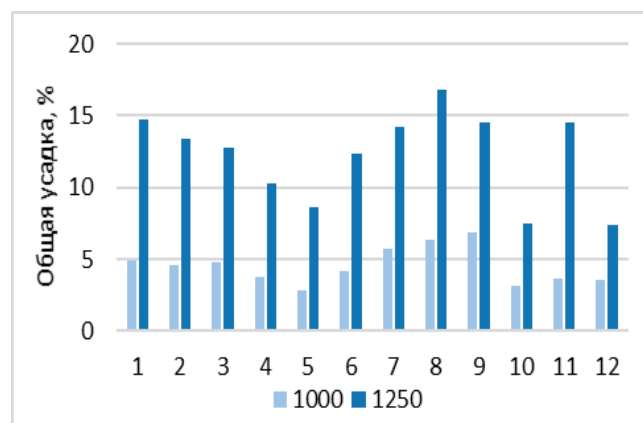


Рис. 1 Значения усадки образцов от введенных добавок после обжига при температурах обжига 1000 и 1250 °С



Рис. 2 Значения плотности, водопоглощения и пористости модифицированного полуфарфора

Определение механической прочности образцов на изгиб проводили методом трехточечного изгиба, механической ударной прочности – на маятниковом копре. Результаты проведенных испытаний отражены на рисунках 3 и 4.

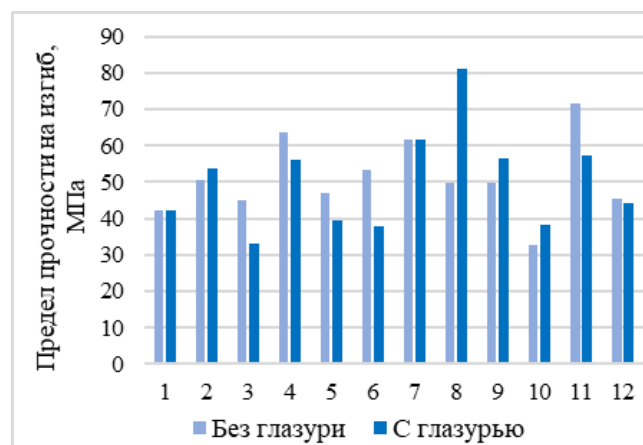


Рис. 3 Значения прочности на изгиб образцов разработанных составов

Половина испытанных образцов разработанных составов имеет прочность, превышающую исходные значения для ПФЛ-2. Составы, характеризующиеся неудовлетворительными показателями, содержали в качестве добавок оксиды алюминия и кремния.

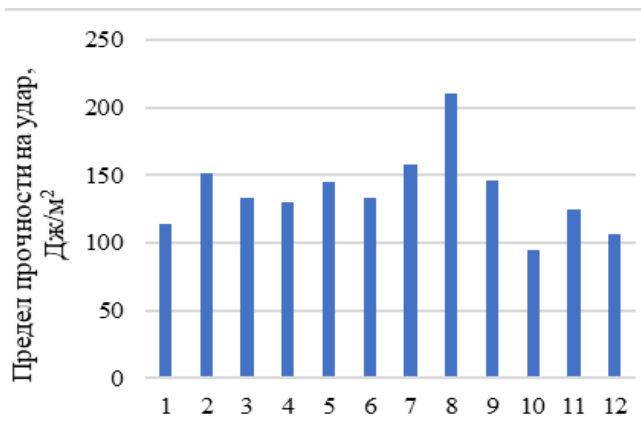


Рис. 4 Значения ударной прочности глазурованных образцов разработанных составов

Наибольшие показатели прочности наблюдаются у образцов под номерами 4, 7, 8, 11, в составе которых

присутствуют карбонаты и силикаты щелочноземельных элементов.

Образцы 4 и 7 состава имеют схожие значения усадки (~10,5%), а также волопоглощения (6% и 4% соответственно). Значение предела прочности при изгибе этих составов с глазурью и без нее отличается незначительно и составляет в среднем 60 МПа, что в 1,5 раз превышает прочность полуфарфора исходного состава.

Исследуя свойства самых прочных образцов, следует отметить, что образцы 11 состава обладают большой общей усадкой (14,5%), а образцы 8 состава претерпевают сильную деформацию в процессе политого обжига.

Было решено детальнее изучить состав под номером 8, так как его прочностные характеристики превосходят остальные составы. Причиной сильной деформации при обжиге до 1250°C может служить пережог массы, которая за счет введенных добавок понизила свою температуру спекания. Поэтому повторно отлитые образцы обожгли при температуре 1220°C.

В таблице 2 приведены значения предела прочности исходного состава 1 и состава 8.

Таблица 2. Сравнение свойств обычного и модифицированного полуфарфора

Состав	Общая усадка, %	Водопоглощение, %	Прочность на изгиб, МПа	Прочность на удар, Дж/м²
1	14,7	7,9	42,5	113
8	14,2	3,7	66	153,5

Таким образом, в ходе проведенной работы были получены составы полуфарфора, характеристики которого были улучшены за счет введения в состав добавок оксидов алюминия и кремния, а также силикатов и карбонатов щелочноземельных элементов.

Введение добавок оксидов, потенциально повышающих прочность, в количествах больше 10% и 5% соответственно не позволяет осуществить спекание материала при выбранных температурах. Комплексность использования добавок позволила увеличить прочность материала на 25 %, не увеличивая температуру обжига. Также добавки не изменили степень белизны материала, оставив ее на требуемом уровне, и послужили причиной снижения общей усадки и водопоглощения.

### Список литературы

1. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / ред. И.Я. Гузман. — М.: Стройматериалы, 2012. — 496 с.
2. Полуфарфор. [Электронный ресурс]: офиц. сайт. Украина, - Режим доступа: <https://dcb.com.ua/ru/semi-porcelain#pfl-2> Дата обращения: 16.05.2021.
3. Влияние добавок на температуру обжига и на свойства электротехнического фарфора (обзор).

Касмамытов Н.К., Календеров А.Ж. Евразийское Научное Объединение. 2020. № 1-1 (59). С. 40-45.

4. Керамическая масса. Погребенков В.М., Решетников А.А., Верещагин В.И. Патент на изобретение RU 2136627 C1, 10.09.1999. Заявка № 97122196/03 от 23.12.1997.

5. Использование волластонита и диопсидита южного прибайкалья в массах хозяйственного фарфора и фаянса. Оборина М.А. автореферат дис. кандидата технических наук / Иркутский гос. технич. ун-т. Томск, 1998. – 5–11 с.

6. Керамическая масса для изготовления электротехнического фарфора. Козловский Л.В., Москалев В.И., Смирнов Г.В., Сучкова Н.В., Окунева Н.Р. Авторское свидетельство SU 1284969 A1, 23.01.1987. Заявка № 3889570 от 23.04.1985.

7. Мягкий фарфор на основе слюдяного волластонита. Майорова Е.В. автореферат дис. кандидата технических наук / Иркутский техн. ун-т. Томск, 1998. – 5–9 с.

8. Будников П.П. Обжиг фарфора / П.П. Будников, Х.О. Геворкян. М.: Стройиздат, 1972. 112 с.

9. Шихта для изготовления фарфоровых изоляторов: Патент SU 1379284, СССР, МПК C04B33/26, Ф.Х. Таджиев, Р. Исмамова, Т.Т. Абдиходжаев; Заявка 86-07-14, опубл. 88-03-07.

УДК 678.745

Киселева К.И., Клименко Н.Н.

## ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОСТИ АКТИВАТОРА И УСЛОВИЙ ТВЕРДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЩЕЛОЧЕАКТИВИРОВАННОГО ДОМЕННОГО ШЛАКА

Киселева Кристина Игоревна – магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии стекла и ситаллов; kristina-kiseleva98@mail.ru.

Клименко Наталия Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

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

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

*В статье рассматривается влияние силикатного модуля натриевого жидкого стекла, времени и температурно-влажностных условий отверждения на свойства щелочеактивированного доменного шлака. Изучена кинетика щелочной активации доменного шлака и особенности структурообразования при различных условиях отверждения. По изменению физико-механических характеристик (прочность на сжатие, открытая пористость, водостойкость, средняя плотность и водопоглощение) установлены наиболее эффективные параметры активации и отверждения шлакощелочных материалов.*

*Ключевые слова: щелочная активация, доменный шлак, щелочеактивированные материалы, щелочной активатор, жидкое стекло, прочность.*

## EFFECT OF ACTIVATOR ALKALINITY AND CURING CONDITIONS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ALKALINE-ACTIVATED BLAST-FURNACE SLAG

Kiseleva K.I., Klimenko N.N.

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

*The article examines the influence of the silicate module of sodium water glass and temperature and humidity conditions of curing on the structure and properties of alkali-activated blast-furnace slag. The kinetics of alkaline activation of blast-furnace slag has been studied under various curing conditions. The most effective parameters of activation and curing of slag-alkaline materials have been established based on the change in physical and mechanical characteristics (compressive strength, open porosity, water resistance, average density and water absorption).*

*Key words: alkaline activation, blast-furnace slag, alkali-activated materials, alkaline activator, liquid glass, strength.*

### Введение

В последнее время в строительном материаловедении повышенное внимание уделяют щелочеактивированным материалам на основе металлургических шлаков, благодаря их достоинствам, связанных с энерго- и ресурсоэффективностью, высокими механическими свойствами, долговечностью и экологическим преимуществам [1]. Главным фактором, способствующим дальнейшему развитию шлакощелочных материалов, является максимальная утилизация промышленных металлургических отходов, снижение выбросов углекислого газа в атмосферу и значительное сокращение себестоимости сырьевых материалов. Гранулированные доменные шлаки относятся к наиболее востребованным в строительной промышленности отходам, несмотря на это ежегодно огромное их количество направляется в отвалы, что наносит ущерб окружающей среде. Поэтому вопрос их утилизации по-прежнему остается актуальным.

Известно, что доменные шлаки обладают низкой гидравлической активностью, что затрудняет их использование в качестве основного компонента вяжущей системы. Однако, при использовании щелочных активаторов, таких как растворы гидроксидов и силикатов щелочных металлов,

удаётся получать вяжущие композиции с прочностью 60-70 МПа.

На свойства щелочеактивированных материалов на основе доменного гранулированного шлака значительное влияние оказывает химический и фазовый состав исходного шлака, его дисперсность; тип, количество и pH щелочного активатора; водотвердое соотношение; тип и количество заполнителя; условия и время отверждения и др. [2]. Однако наиболее важными и наименее изученными факторами, влияющими на структуру, прочность и долговечность щелочеактивированных материалов, остаётся природа активатора, а также условия и время отверждения. Исследование влияния щелочных активаторов, в частности водного раствора силикатов натрия ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ), на механизм гидратации щелочеактивированного шлака, может указать пути оптимизации использования щелочных активаторов и способы повышения эксплуатационных характеристик. Настоящее исследование направлено на изучение процессов формирования структуры и свойств в системе на основе гранулированного доменного шлака ПАО «Тулачермет» (ГОСТ 3476-74), активированного растворами натриевого жидкого стекла с силикатными модулями 1 и 3.

### Экспериментальная часть

Для синтеза щелочеактивированного материала использовали гранулированный доменный шлак ПАО «Тулачермет», ГОСТ 3476-74, ТУ 14-127-269–2008 (химический состав приведен в табл. 1), жидкое натриевое стекло ЗАО «Скопинский строительный комбинат», ГОСТ 13078-81, и пластификатор MasterGlenium 51, BASF. Исходное жидкое стекло имело силикатный модуль равный трем. Высокощелочное жидкое стекло с отношением  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$  готовили путем добавления NaOH (х.ч.) к коммерческому жидкому стеклу. Помол гранулированного доменного шлака проводили в планетарной мельнице до  $\text{Суд} = 450 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Таблица 1. Химический состав гранулированного доменного шлака, мас. %.

$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{S}_{\text{общ}}$
35,79	44,90	10,31	6,89	0,22	1,89

Для исследования прочности на сжатие образцы получали в форме кубов путем прессования под давлением 200 МПа. Отверждение образцов проводили либо при нормальных условиях ( $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ), либо подвергали тепловлажностной обработке (ТВО) при  $90 \pm 5^\circ\text{C}$  по режиму 2+6+2 ч. с последующим твердением при комнатной температуре. Таким образом, в ходе исследования варьировали щелочность активатора ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3$  и  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ ); условия ( $T_{\text{комн}}=20 \pm 5^\circ\text{C}$  и  $\text{TBO}=90 \pm 5^\circ\text{C}$ ) и время отверждения. Были установлены следующие контрольные сроки испытаний: 1 сут., 28 сут., 90 сут., 180 сут., 270 сут. (рис. 1). В настоящее время эксперимент продолжается. Помимо прочности на сжатие исследовали также открытую пористость, среднюю плотность, водопоглощение и водостойкость (потери прочности после выдержки в воде).

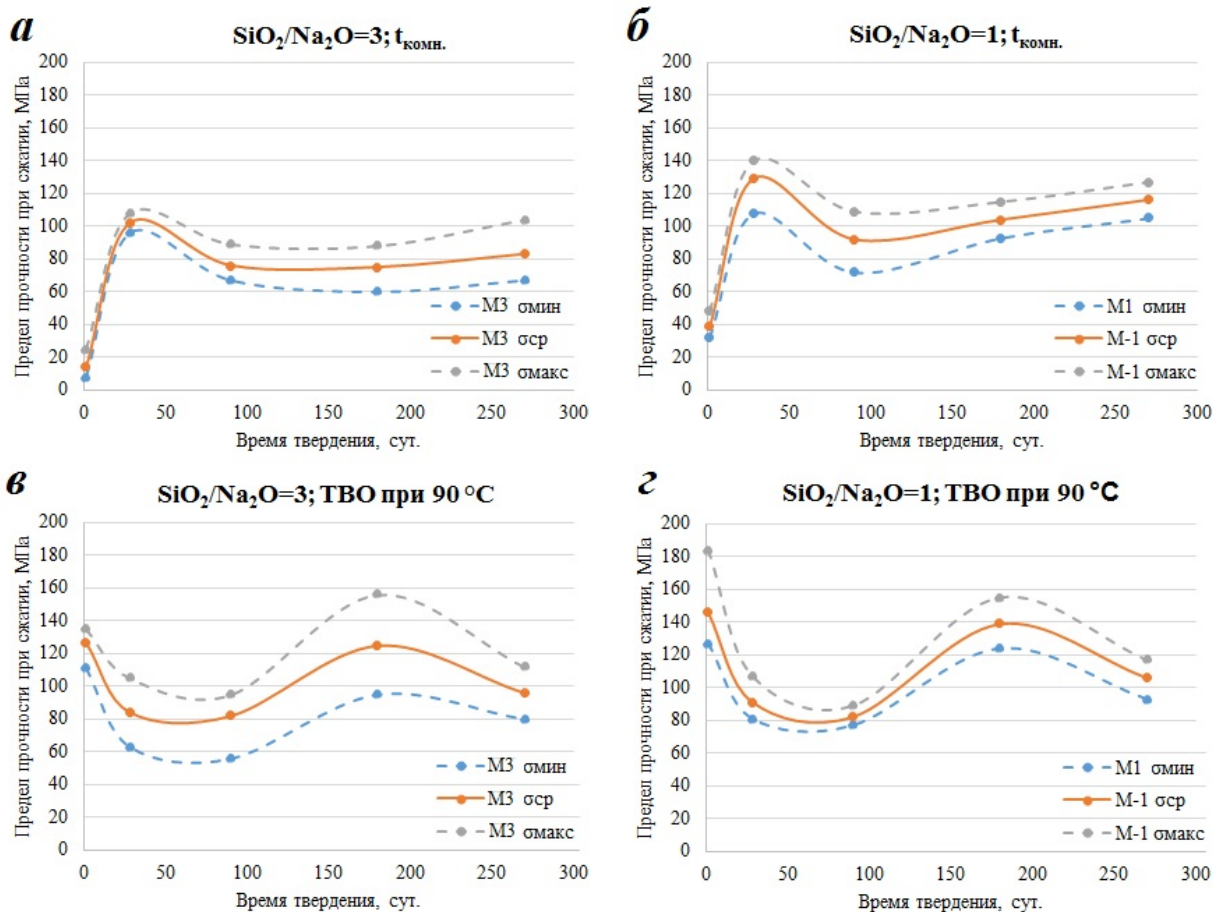


Рис. 1. Влияние силикатного модуля жидкого стекла  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3$  (а, в) и  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$  (б, г), условий отверждения  $T_{\text{комн}}=20 \pm 5^\circ\text{C}$  (а, б) и  $\text{TBO}=90 \pm 5^\circ\text{C}$  (в, г) и времени отверждения (1 сут., 28 сут., 90 сут., 180 сут., 270 сут.) на прочность щелочеактивированного доменного шлака.

Экспериментальные данные, полученные для образцов, твердевших при комнатной температуре, демонстрируют значительное влияние щелочности активатора на прочность при сжатии: прочность образцов, активированных жидким стеклом с силикатным модулем 1, выше прочности образцов, активированных жидким стеклом с силикатным модулем 3, на 26 % на 28 сутки и на 40 % по истечении

9 месяцев (рис. 1 а, б). Кроме этого в обоих случаях зависимость имеет экстремальный характер. На 28 сутки твердения максимум прочности для образцов, активированных трехмодульным стеклом, составил 108 МПа, а для образцов, активированных одномодульным жидким стеклом - 140 МПа. Следует отметить довольно широкий доверительный интервал значений прочности, что может свидетельствовать о

необходимости оптимизации технологических параметров получения образцов.

Для образцов, подвергнутых тепловлажностной обработке, описанная выше закономерность соблюдается только на ранних сроках твердения, а затем зависимости приобретают синусоидальный характер и влияние щелочности активатора практически нивелируется (рис. 1 в, г). Однако, стоит отметить, что уровень прочности превышает таковой для образцов, активированных трехмодульным жидким стеклом и твердевших при комнатной температуре, и сопоставим с прочностью образцов, активированных одномодульным жидким стеклом, на поздних сроках твердения при комнатной температуре. Образцы, подвергнутые тепловлажностной обработке, демонстрируют максимальные значения прочности на первые сутки твердения: 135 МПа при использовании трехмодульного жидкого стекла и 184 МПа при использовании одномодульного жидкого стекла.

При затворении шлака жидким стеклом значительный вклад в набор прочности вносят два конкурирующих процесса: щелочная активация и образование кремнегеля. Чем выше силикатный модуль жидкого стекла, тем ниже содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  и тем меньше эффект щелочной активации, но тем больше количество образующегося кремнегеля. Когда щелочная активация недостаточна и, таким образом, становится основным фактором, замедляющим гидратацию шлака, предпочтительным является более низкий модуль.

Снижение силикатного модуля жидкого стекла с  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3$  до  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ , как при твердении при комнатной температуре, так и при использовании тепловлажностной обработки, приводит к значительному снижению открытой пористости и водопоглощения. Повышение возраста образцов также положительно сказывается на уплотнении материала, что обусловлено протеканием реакций щелочной активации и гидратации и заполнением пор водостойкими продуктами реакций. Так после 9 месяцев твердения при комнатной температуре, образцы, активированные жидким стеклом с модулем 3, имеют открытую пористость 11,9 %, водопоглощение 5,5 %, а у образцов, активированных жидким стеклом с модулем 1, пористость снижается до 2,9 %, водопоглощение - до 1,2 %. Для образцов, подвергнутых тепловлажностной обработке, на 270 сутки наблюдается аналогичная тенденция, однако менее ярко выраженная. С повышением щелочности активатора значения снижаются для открытой пористости с 6,2 %, для водопоглощения с 2,8 % до 3,9 % и 1,8 соответственно. Важно отметить, что

образцы, активированные одномодульным жидким стеклом, уже на 1 сутки демонстрируют водостойкость, в отличие от образцов, активированных трехмодульным жидким стеклом. В целом все материалы приобретают водостойкость с увеличением времени твердения.

Исследование микроструктуры щелочеактивированных композиций проводили с помощью рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. В первую очередь щелочная активация затрагивает аморфную составляющую исходного шлака: характерное аморфное гало сужается примерно с углов  $2\theta=25-35$  (для исходного шлака) до углов  $2\theta=27-32$  (для всех щелочеактивированных материалов). Этот эффект усиливается при использовании жидкого стекла с силикатным модулем  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ , при повышении температуры отверждения с  $20\pm 5^\circ\text{C}$  до  $90\pm 5^\circ\text{C}$ , а также при увеличении времени отверждения. Что может свидетельствовать о некотором повышении степени упорядоченности структуры. Однако фазовый состав щелочеактивированных композиций однозначно идентифицировать не удастся, ввиду низкой степени закристаллизованности. Наибольшие сходства замечены с кристаллами тоберморита и гидросиликатов кальция.

На снимках СЭМ образцов щелочеактивированного шлака в возрасте 90 суток (рис. 2) видно образование продуктов гидратации, которые заполняют поровое пространство между зёрнами шлака, первоначально занятое щелочным раствором, что указывает на их образование по механизму растворения и осаждения. Продукты гидратации представлены либо однородными гелевыми фазами, имеющими аморфный вид (предположительно C-S-H-гель), либо нитевидными кристаллами. В возрасте 90 суток не наблюдается значительной разницы в микроструктуре образцов, активированных жидким стеклом с силикатным модулем 1 и 3. Однако можно сказать, что образцы, подвергнутые тепловлажностной обработке, отличаются большим количеством равномерно распределенных нитевидных кристаллов и более сформированной гелевой фазой.

Поскольку сканирующая электронная микроскопия проводилась на поверхности излома, то невозможно однозначно объяснить причину образования микротрещин, которые могут появляться как в результате усадки образцов в процессе твердения, так и вследствие приложения механической нагрузки при испытании образцов на прочность.

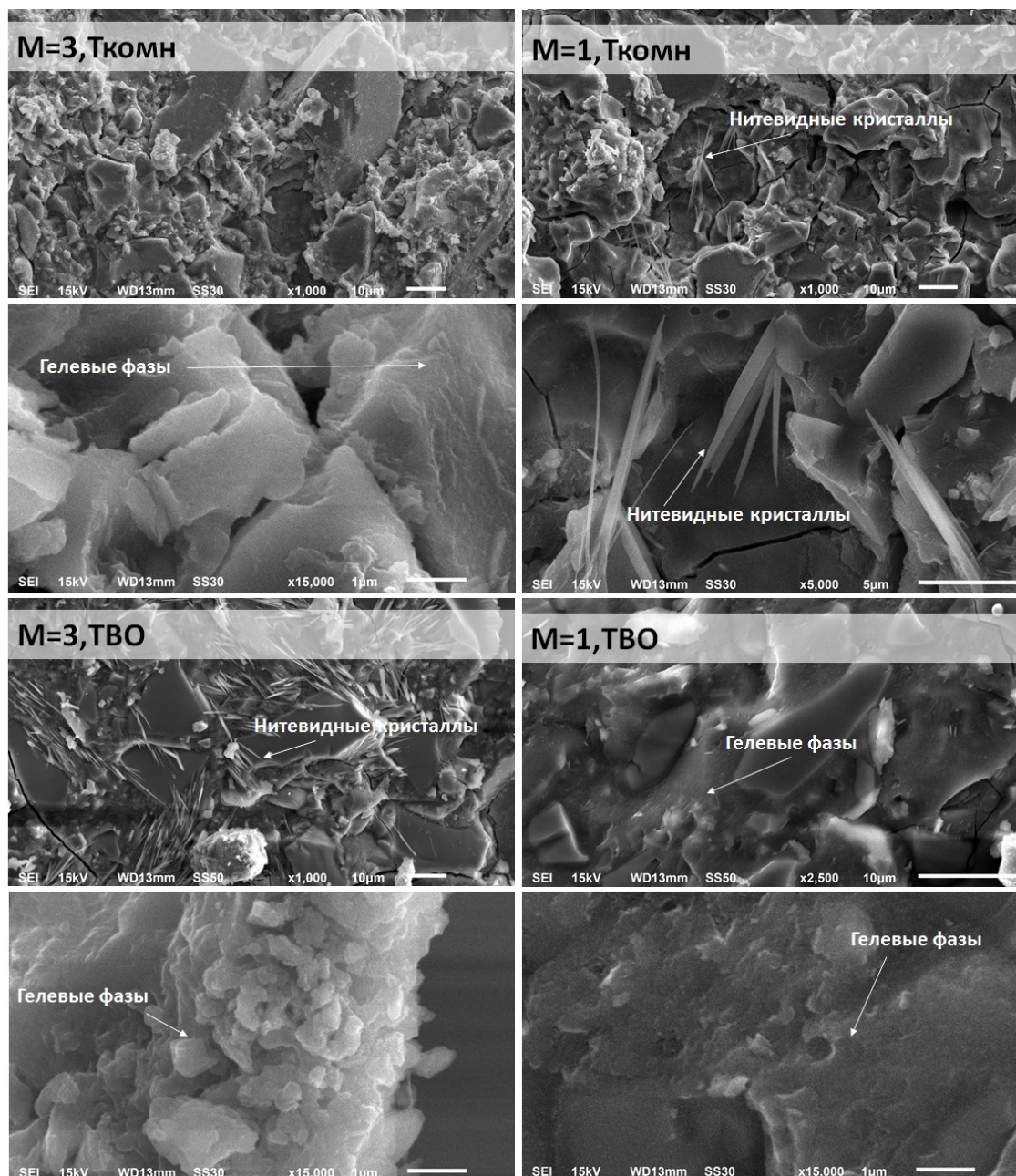


Рис. 2. СЭМ шлакощелочных материалов, активированных жидким стеклом с силикатным модулем  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3$  и  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ , отвержденных при различных условиях ( $t_{\text{комн}}$  и  $\text{TBO}$ ). Время твердения – 90 суток.

### Заключение

Полученные значения прочности на уровне 100-140 МПа демонстрируют перспективность использования щелочной активации доменных шлаков для получения высокопрочных строительных материалов. В качестве активатора предпочтительнее использовать высокощелочное жидкое стекло ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ ). Отверждение образцов можно проводить при комнатной температуре. Эффект применения тепловлажностной обработки наиболее ярко выражается только на ранних сроках твердения и со временем нивелируется.

Исследования выполнены на оборудовании кафедры химической технологии стекла и силикатов и

Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (грант FSSM-2020-0003).

### Список литературы

1. Gholizadeh-Vayghan A, Nofallah M-, Khaloo A. Technoeconomic study of alkali-activated slag concrete with a focus on strength, CO<sub>2</sub> emission, and material cost. J Mater Civil Eng. 2021;33(7)
2. Wang S., Scrivener K.L., Pratt P.L. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. 1994. Vol. 24, № 6. P. 1033–1043.

УДК 666.9-4

Колмогоров А.Ю., Корчунов И. В., Жаворонков Д.С., Потапова Е.Н.

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТРЕХКАЛЬЦИЕВОГО АЛЮМИНАТА В КЛИНКЕРЕ НА СВОЙСТВА КАРБОНАТСОДЕРЖАЩИХ ЦЕМЕНТОВ

**Колмогоров Андрей Юрьевич**, бакалавр 4-го года обучения кафедры композиционных и вяжущих материалов; [f.kolmogorov-5@yandex.ru](mailto:f.kolmogorov-5@yandex.ru).

**Корчунов Иван Васильевич**, ассистент кафедры;

**Жаворонков Дмитрий Сергеевич**, бакалавр 2-го года обучения кафедры;

**Потапова Екатерина Николаевна**, д.т.н., профессор кафедры;

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

*В статье рассмотрено влияние различных добавок на прочностные характеристики цементов. Так же показаны результаты исследований прочностных характеристик составов цементов с добавлением различных минеральных добавок (известняк, доломитовый отсев), а также таких добавок, как: гиперпластификатор и воздухововлекающий агент. Проанализированы характеристики полученных составов и на их основе установлены возможные составы с наилучшими прочностными характеристиками для дальнейшего изучения. Сформулированы гипотезы о возможных причинах экспериментальных результатов.*

*Ключевые слова:* портландцемент, минеральные добавки, гиперпластификатор, доломит, известняк

## THE TRICALCIUM ALUMINATE IN CLINKER INFLUENCE ON THE PROPERTIES OF THE CARBONATE-CONTAINING CEMENTS

Kolmogorov A.Y., Korchunov I. V., Zhavoronkov D. S., Potapova E.N.

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

*The article observed the influence of various additives on the strength characteristics of cements. The results of researches of the strength characteristics of the compositions of cements with the addition of various mineral additives (limestone, dolomite screening) and with the addition of such additives as: hyperplasticizer and air-entraining agent are also shown. The characteristics of the obtained compositions are analyzed and, on their basis, possible compositions with the best strength characteristics for further study are established. Hypotheses about the possible reasons for the experimental results are also formulated.*

*Key words:* Portland cement, mineral additives, hyperplasticizer, dolomite, limestone

### Введение

Научно-технический прогресс не стоит на месте, вместе с ним делает шаги вперед и мировая экономика, что позволяет открыть новые горизонты в различных сферах человеческой деятельности. Для человека открываются все новые и новые возможности, которые требуют в первую очередь, различные ресурсы, способные удовлетворить потребности бурно развивающейся промышленности. Развитие промышленности зачастую сталкивается с такой серьезной проблемой, весьма нередкой для нашей страны, как экстремально низкие температуры. Такие условия требуют разработки материалов, которые по своим характеристикам будут оптимальны для сложных, из-за холода, климатических условий. Получение цементов и бетонов на их основе, приспособленных к условиям перепада температур через границу в 0 °С без использования различных химических и минеральных модификаторов весьма затруднительно [1].

Использование добавок позволяет регулировать свойства материалов в широких пределах. Получение таких материалов, призванных заменить существующие на данный момент вяжущие системы, позволит гарантировать длительный срок службы сооружений. В данной работе проводилось исследование механизмов действия карбонатных добавок на процесс гидратации и твердения цементной системы, что представляет не только научный, но и практический интерес, позволяя в значительной степени нивелировать экологический ущерб окружающей среде вследствие сокращения производства цементов путем снижения содержания клинкера в цементе (уменьшение клинкер фактора). В качестве карбонатных добавок использовали известняк и доломит.

Известно, что кальцит при добавлении к цементу в качестве минеральной добавки выполняет роль инертного заполнителя и может служить лишь подложкой для кристаллизации гидросиликатов на своих кристаллах с развитым габитусом. Однако

существует мнение [2, 3], что алюминатные фазы портландцементного клинкера способны вступать во взаимодействие с известняком при недостатке двуводного гипса в системе с образованием карбоалюмината кальция  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Данное соединение является термодинамически более стабильным и, как ожидается, обладает большей прочностью чем известные гидросульфалюминаты кальция составов  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ . Ввиду чего целью данной работы было изучение прироста в прочности цементов с различным содержанием  $\text{C}_3\text{A}$  в присутствии карбонатных добавок различной степени помола.

### Экспериментальная часть

В данной работе проводился изучение влияния содержания трехкальциевого алюмината в портландцементном клинкере на прочностные характеристики камня в присутствии карбонатных добавок. Исследованию подвергались портландцемент ПЦ 500-Д0-Н (ООО "Топкинский цемент" с содержанием  $\text{C}_3\text{A} = 2,43\%$ , далее БД-1) и портландцемент ПЦ 500-Д0-Н (ООО "ХайдельбергЦементРус (п.Новогуровский)" с содержанием  $\text{C}_3\text{A} = 7,2\%$ , далее БД-2) с добавлением минеральных добавок. В качестве минеральных добавок использовали: доломитовый отсев

Скрипкинского месторождения (далее Д) и известняк (Липецк) (далее И). Для каждой добавки было подготовлено три фракции  $S_{уд}=2200, 3000$  и  $4000\text{ см}^2/\text{г}$  (далее Ф1, Ф2, Ф3). В качестве химических модификаторов использовали гиперпластификатор BASF MasterGlenium ACE в количестве  $0,7\%$  (далее ГП) на основе данных полученных в [4].

В ходе эксперимента по определению нормальной густоты и сроков схватывания было доказано, что независимо от марки ПЦ количество воды, необходимой для затворения незначительно увеличивается с ростом показателей площади удельной поверхности используемой минеральной добавки, т.к. в составе используется гиперпластификатор. Стоит добавить, что благодаря ГП, количество воды в составах с минеральными добавками меньше, чем у любого состава БД в среднем на  $8 - 11\%$ . Сроки схватывания составов, в свою очередь, растут из-за увеличения объема добавляемой воды, т.к. увеличивается площадь добавки, которую нужно смочить.

На следующем этапе исследования исследования было изучено влияние карбонатных добавок на прочностные характеристики цементного камня. На рис. 1 представлены гидратационные кривые твердения составов при добавлении к смеси двух карбонатных добавок различных фракций.

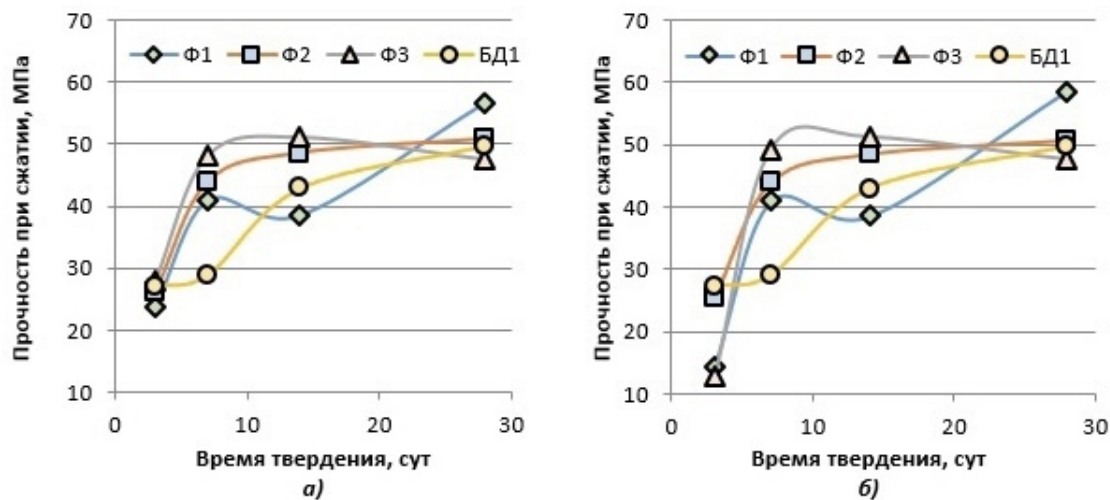


Рис. 1 Влияние содержание вида и удельной поверхности минеральной добавки на прочность при сжатии БД-1: а) – доломит; б) - известняк

При измерении прочности портландцемента БД-1 с добавлением доломита различных фракций было доказано, что наилучшими характеристиками на 28 сутки твердения, обладает состав с  $S_{уд}=2200\text{ см}^2/\text{г}$ . При добавлении же известняка И-1, было установлено, что интенсивно развитая удельная поверхность не оказывает благотворного влияния на процесс твердения цемента и к 28 суткам твердения, наилучшими прочностными характеристиками обладает уже состав с наименьшей  $S_{уд} = 2200\text{ см}^2/\text{г}$ . Это может быть объяснено тем, что содержание  $\text{C}_3\text{A}$  в

цементе БД-1 весьма мало и при наличии гипса в системе, вероятность взаимодействия карбонатов с алюминатом кальция так же незначительна и не прогрессирует с увеличением степени помола минеральной добавки, незаметным.

Изучение влияния вида и удельной поверхности карбонатной добавки на свойства цемента БД-2 с большим содержанием  $\text{C}_3\text{A}$  изучались на втором этапе исследования. Полученные данные приведены на рис. 2.



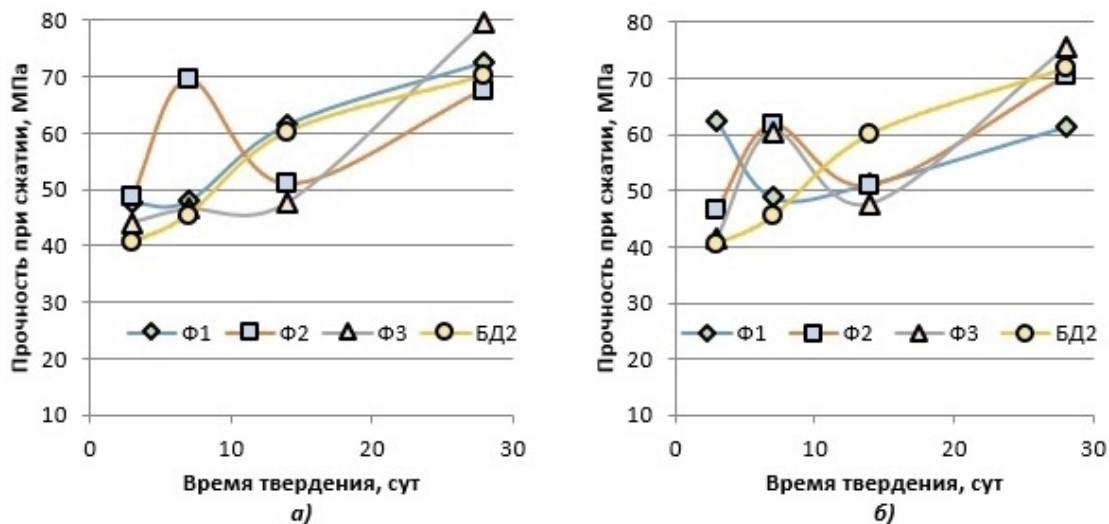


Рис. 2 Влияние содержания вида и удельной поверхности минеральной добавки на прочность при сжатии БД-2: а) – доломит; б) – известняк

При измерении прочностных характеристик портландцемента БД-2 с добавлением Д-2 различных фракций в присутствии химических модификаторов было доказано, что наилучшими характеристиками на 28 сутки твердения, обладает состав с добавлением доломита с  $S_{уд}=4000 \text{ см}^2/\text{г}$ . При введении же известняка И-2 различных фракций, было установлено, что наилучшими характеристиками на 28 сутки твердения так же обладает состав с  $S_{уд}=4000 \text{ см}^2/\text{г}$ .

Очевидно, что зачастую, высокоразвитая удельная поверхность оказывает благотворное влияние на структуру цементного камня. За счет мелких частиц кальцита структура уплотняется, а степень гидратации увеличивается и эффективность кальцита, как инертного заполнителя напрямую зависит от его степени измельчения. Однако, при рассмотрении вклада химического взаимодействия кальцита с портландцементом, можно заметить, что прочность БД-1 в процентном соотношении увеличилась в меньшем объеме чем БД-2. Налицо разница в содержании  $C_3A$  в данных видах цемента, отличающаяся более чем в три раза. Поэтому химическое взаимодействие, как мы считаем, все же возможно и это может быть установлено при дальнейшем исследовании структуры цементного камня методами РФА, ЭМ и РФЛА.

### Выводы

Экспериментально доказано, что минеральные добавки, такие как известняк и доломитовый отсев, в состав портландцемента, улучшают его прочностные характеристики. Наблюдается закономерность между маркой ПЦ и удельной площадью поверхности добавляемых к нему минеральных добавок. В случае с БД-1, оптимальным выбором будут добавки Д-1 и И-1 с площадью удельной поверхности, равной  $2200 \text{ см}^2/\text{г}$ . В составе на основе цемента БД-2, выбраны минеральные добавки Д-2 и И-2, площадь удельной поверхности которых равна  $4000 \text{ см}^2/\text{г}$ .

### Список литературы

1. Штарк Й., Вихт Б. Долговечность бетона / Пер. с нем. – А.Тулаганова. Под ред. П. Кривенко. Киев: Оранта; 2004. – 301 с.
2. Diamond S. Very high strength cement-based materials// Materials Research. Vol. 42. 1985, pp. 233–243.
3. Ramesh M., Azenha M., Lourenço P. B. Quantification of impact of lime on mechanical behaviour of lime cement blended mortars for bedding joints in masonry systems// Construction and Building Materials. Vol. 229. - 2019, P. 116884
4. Корчунов И.В., Торшин А.О., Курдюмова С.Е. и соавт.//Сухие строительные смеси. 2017. №.2. С. 42-46.

УДК 666.9; 691.54

Королев В.К., Бурлов И.Ю.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТА

**Королев Виталий Константинович**, обучающийся 4 курса бакалавриата факультета Технологии Неорганических Веществ и Высокотемпературных материалов;

e-mail: [stalker-king7@yandex.ru](mailto:stalker-king7@yandex.ru)

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

*В данной статье затрагивается актуальность использования сульфоалюминатных вяжущих на низкокачественных бокситах. Рассмотрено влияние химического состава сырьевых материалов на минералогию сульфоалюминатного клинкера. Показано термическое воздействие определенных температур на окончательные свойства специального цемента. Установлена зависимость результатов прочностных испытаний от количества содержания фазы сульфоалюмината кальция в исследуемых клинкерах.*

**Ключевые слова:** сульфоалюминат кальция; высокая прочность; короткие сроки схватывания; низкокачественные бокситы; рентгенофазовый анализ.

## SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF SULFOALUMINATE CEMENT

Korolev Vitaly Konstantinovich, Burlov Ivan Yurievich

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

*This article discusses the relevance of the use of sulfoaluminate binders. The influence of the chemical composition of raw materials on the mineralogy of sulfoaluminate clinker is considered. The thermal effect of certain temperatures on the final properties of the special cement under consideration is shown. The dependence of the results of strength tests on the amount of the content of the calcium sulfoaluminate phase in the clinkers under study is established.*

**Keywords:** calcium sulfoaluminate; high strength; short setting time; low-quality bauxite; X-ray phase analysis.

В настоящее время композиционные вяжущие материалы и изделия представляют собой большую группу строительных материалов, которые активно применяются в самых разнообразных областях. В качестве вяжущих материалов наиболее часто применяются цементы специального назначения [1].

Одна из главных причин большого интереса к специальным цементам на основе сульфоалюмината кальция ( $C_3A_3C\dot{S}$ ) - это возможность снижения выбросов  $CO_2$ . Регулирование выбросов  $CO_2$  в мировом масштабе и увеличивающаяся доступность алюминий содержащего сырья будут сильно влиять на будущий рынок цемента и более широкое использование композиционных цементов, содержащие СА-цемент, известняк, пуццолану или шлак. Клинкеры СА-цемента, как правило, можно производить при более низких температурах печи и с более низким содержанием известняка, чем требуется для клинкера портландцемента.

Наряду с этим, важно оценивать влияние различных параметров на свойства клинкера и цемента. Исследования влияния различных температур обжига, химического состава сырьевых смесей, минералогического состава клинкеров на свойства сульфоалюминатного цемента позволяет расширить его применение в составе композиций в традиционных технологиях строительства и сложных климатических условиях при низких отрицательных температурах [2].

Сульфоалюминатные цементы получают с использованием высококачественных природных

материалов трех групп, разделенных по содержанию основных оксидов:

1. Известняки, мела – оксид кальция  $CaO$ ;
2. Бокситы – оксид алюминия  $Al_2O_3$ ;
3. Гипсы, гипсо-ангидриты - оксид серы  $SO_3$ .

САЦ является одним из видов минеральных вяжущих, содержащих повышенное количество гипса. С увеличением объема вводимого гипса до 9%, свойства САЦ меняются от быстротвердеющего до безусадочного и самоупругающего. Быстрое твердение САЦ определяется наличием высокоосновных алюминатов кальция  $C_3A$ ,  $C_{12}A_7$ , которые гидратируются в течение нескольких минут, а также сопровождаются мгновенным образованием этtringита, который развивается в форме достаточно многочисленных игольчатых кристаллов, заполняющих поры цементной матрицы. Данный кристаллогидрат обеспечивает высокую начальную прочность САЦ и его последующее быстрое твердение [3].

Изучение последовательности образования минералов в системе  $CaCO_3-Al_2O_3-SiO_2-CaSO_4$  показало, что первыми продуктами обжига при температуре  $800\text{ }^\circ\text{C}$  являются  $C_2S$  и  $C_{12}A_7$ , образование которых идет параллельно, не зависимо друг от друга. Затем в результате взаимодействия  $C_{12}A_7$  с  $CaSO_4$  ( $900-1100\text{ }^\circ\text{C}$ ) образуется сульфоалюминат кальция, а при взаимодействии  $C_2S$  с  $CaSO_4$  ( $1000-1100\text{ }^\circ\text{C}$ ) - сульфосиликат кальция. При температуре  $1200\text{ }^\circ\text{C}$   $2(C_2S)\cdot C\dot{S}$  начинает разлагаться с выделением  $C_2S$  и

$\text{CaSO}_4$ . Последний, взаимодействуя с  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , образует дополнительное количество  $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$  [1].

Синтез сульфоалюминатного клинкера напрямую зависит от содержания лимитирующих химических оксидов:

1. Количественное соотношение  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (за вычетом их содержания в  $\text{C}_2\text{S}$  и  $\text{C}_4\text{AF}$ ) полностью совпадает с их соотношением в  $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$ . Минералогический состав в этом случае представлен  $\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$  и  $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$ ;

2. В случае, если лимитирующим окислом является  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , минералогический состав клинкера представлен  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$ ,  $\text{CS}$ ;

3. При лимитирующем компоненте  $\text{SO}_3$  в составе клинкера будут находиться  $\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$  и  $\text{CA}$  или  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ .

При выпуске сульфоалюминатного клинкера необходимо стремиться к достижению сульфатного модуля равным 0,26, а алюминатного к 1,82. Эти величины отражают соотношение соответствующих трех оксидов в  $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$ , т.к. синтез сульфоалюмината кальция лимитируется процессом диссоциации ангидрида и скоростью связывания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В состав САК входит, в целом, 5 высокотемпературных минералов.

Минералогический состав:

1.  $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$  ( $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ ) – сульфоалюминат кальция;
2.  $\text{C}_2\text{S}$  – белит;
3.  $\text{C}_4\text{AF}$  – четырехкальциевый алюмоферрит (браунмиллерит);
4.  $\text{C}_2\text{AS}$  – алюмосиликат кальция (геленит);
5.  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  – майенит.

В ходе исследований было выявлено, что основной фазой в сульфоалюминатном клинкере на 90% является сульфоалюминат кальция, синтезируемый из низкосортных бокситов. Также в незначительных количествах присутствуют фазы майенита, бета-белита, алюмоферрита кальция, свободного оксида кальция.

Процесс образования  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  зависит от режима обжига, он должен проходить в интервале

$T = 1300 - 1350$  °C. При температуре обжига  $T = 1350$  °C хорошо видно, что при увеличении содержания оксида алюминия и повышении алюминатного модуля наблюдается ярко выраженное увеличение формирования сульфоалюмината кальция (от 70% до 90%) и состав клинкера является наилучшим, поскольку промежуточная фаза майенит при такой динамике уменьшается от 20 до 5%, а исходные сырьевые компоненты во всех клинкерах полностью расходуются на образование полезных связей.

При расчете сырьевой смеси необходимо исходить из оптимального минералогического состава клинкера, который затем нужно пересчитать на химический состав по формулам профессора Т.В. Кузнецовой [1].

В ходе расчета было подобрано 3-и наиболее близких состава, содержание которых наиболее соответствует задаваемым параметрам. Выборка

производилась путем подбора сульфатного и алюминатного модулей для каждой смеси, значения которых существенно бы не расходились с рекомендуемыми, а именно, для сульфатного модуля ( $S_o = 0,26$ ) и алюминатного ( $A_o = 1,82$ ).

Исходя из этого, рассчитанные смеси имеют следующий состав:

Смесь № 1:  $S_o = 0,26$ ;  $A_o = 1,57$ ;

Смесь № 2:  $S_o = 0,25$ ;  $A_o = 1,95$ ;

Смесь № 3:  $S_o = 0,25$ ;  $A_o = 1,80$ .

На рисунке 1 показаны исследования процесса обжига смеси, рассчитанной на получение  $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$  методом высокотемпературного дифференциально-термического анализа. Было установлено, что разложение  $\text{CaCO}_3$  начинается при 620 °C и заканчивается при 900 °C. Образование новых фаз фиксируется на кривой ДТА по экзотермическим эффектам при 970 °C и 1000 °C, что подтверждается результатами полученных рентгенограмм.

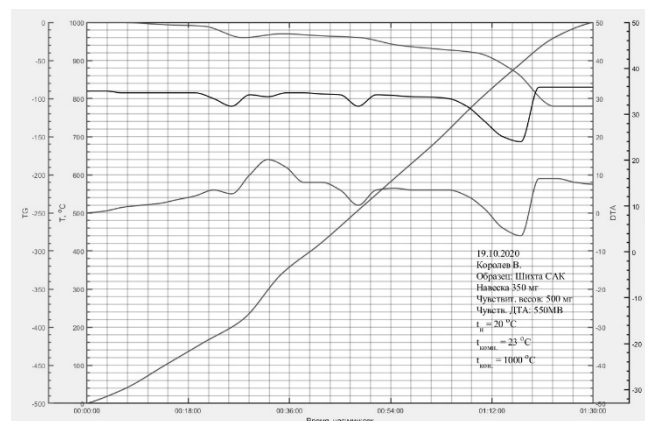


Рис. 1. ДТА – анализ сырьевой шихты для сульфоалюминатного цемента

На рисунке 2 представлена динамика увеличения содержания фазы основного минерала сульфоалюмината кальция в зависимости от изменения состава сырьевой смеси при  $T = 1350$  °C. При сравнении составов САК № 1, САК № 2, САК № 3 основной фазой в первых двух составах в количестве до 70%, является сульфоалюминат кальция с основным пиком на рентгенограмме: 3,753 Å. Также присутствует четырехкальциевый алюмоферрит до 10%, его основной пик: 2,656 Å. В количестве до 20% присутствует майенит с пиками на рентгенограмме: 4,906; 2,688; 2,452 Å, который является нежелательной фазой в клинкере в результате недостаточного времени изотермической выдержки. Основной фазой в САК № 3 до 90% является сульфоалюминат кальция с максимальным пиком на рентгенограмме: 3,753 Å. Этот состав по данным РФА является оптимальным для получения сульфоалюминатного клинкера на низкосортных бокситах, поскольку в данной сырьевой смеси майенит присутствует в допустимых незначительных количествах до 5 %, он выражен главным пиком вспомогательной фазы 4,903 Å.

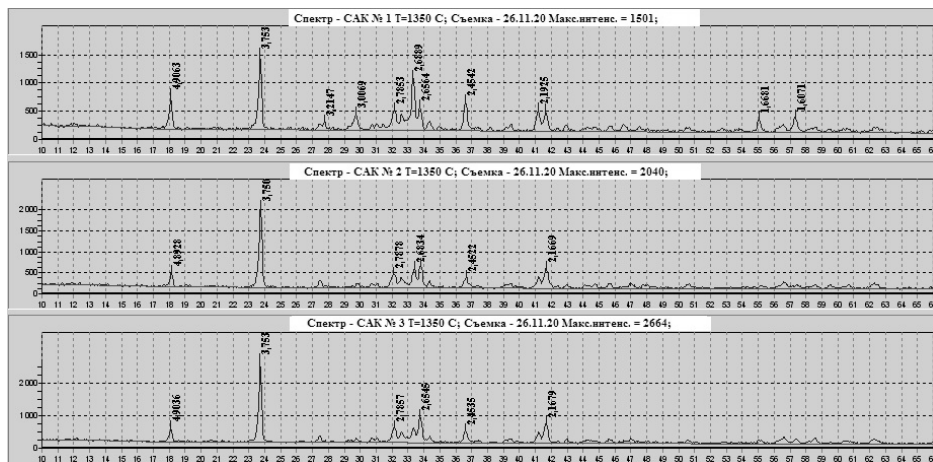


Рис. 2. Сравнение минералогических составов сульфоалюминатных клинкеров при  $T=1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Полученные результаты физико-механических испытаний сульфоалюминатного цемента показывают сходство исследований по минералогическому составу полученных цементов методом РФА. В составе образца САК № 3 получены наибольшие прочности на изгиб и сжатие во все сроки твердения (изгиб – 17 МПа, сжатие – 73 МПа), содержание фазы минерала сульфоалюмината кальция в клинкере максимальное, по сравнению с остальными двумя составами. Наличие повышенного содержания майенита в цементе показывает снижение прочностей образцов в более поздние сроки твердения из-за процессов перекристаллизации гидроалюминатов кальция и переходами минералов, связанных образованием

соединений с более высокой кристаллической формой решетки.

#### Список литературы

1. Кузнецова Т.В. Аллюминатные и сульфоаллюминатные цементы. - ИБ № 3830 изд. - Москва: Стройиздат, 1986.
2. Влияние выбросов  $\text{CO}_2$  на мировой рынок цемента // Цемент и его применение. - 2020. - №ISSN 1607-8837.
3. Кузнецова Т.В. Глиноземистый цемент и его разновидности. - Москва: 1984.

Котов А.Н., Беляков А.В.

## ПОНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА ПОЛУФАРФОРОВОЙ МАССЫ ПФЛ-2 С ОДНОВРЕМЕННЫМ ПОВЫШЕНИЕМ ПРОЧНОСТИ ИЗДЕЛИЙ

**Котов Артем Николаевич**, студент 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: [rangdang68@icloud.com](mailto:rangdang68@icloud.com)

**Беляков Алексей Васильевич**, д.х.н., профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров Российской химико-технологической университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Данная работа посвящена способу повышения механической прочности и снижению водопоглощения полуфарфоровых материалов до уровня фарфора. Исследовано влияние одновременного введения в массу ПФЛ-2 добавок талька, нефелин – сиенита и кварца и пеногасителя в шликер на скорость набора массы в заготовке и свойства керамики.*

**Ключевые слова:** полуфарфор, повышение прочности, снижение водопоглощения.

## LOWERING THE FIRING TEMPERATURE OF THE SEMI-PORCELAIN MASS SFL-2 WITH SIMULTANEOUS INCREASE IN THE STRENGTH OF THE PRODUCTS

Kotov Artem Nikolaevich, Belyakov Alexey Vasilevich

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

*This work is devoted to the method of increasing the mechanical strength and reducing the water absorption of semi-porcelain materials to the level of porcelain. The effect of simultaneous introduction of talc, nepheline-syenite, quartz and antifoam additives into the slip into the SFL-2 mass on the rate of mass gain in the green body and the properties of ceramics has been studied.*

**Keywords:** semi-porcelain, increased strength, low water absorption.

Для использования местного сырья в промышленности обычно крупные заводы старались строить рядом с месторождениями [1]. В настоящее время крупные заводы в нашей стране стали закрывать из-за низкой рентабельности, а им на смену приходит более гибкое малое производство.

Сейчас считают, что открытие мастерских по производству посуды является более гибким к удовлетворению требований потребителей, чем использование менее гибких к быстрой перемене

ассортимента крупных заводов. Если открывают мелкие мастерские, то сырьё закупают в готовом виде у перекупщиков или рядом расположенных крупных заводов. В Московском регионе часто применяют керамические массы, изготовленные в Украине (район Донбасса). Очень перспективной в производстве является масса для производства полуфарфора ПФЛ-2[2], предназначенная для литья заготовок в гипсовые формы. Химический состав ПФЛ-2 представлен в таблице 1.

**Таблица 1. Химический состав ПФЛ-2 [2].**

Сырьё	Содержание оксидов, масс. %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	ППП
ПФЛ-2	66,7	21,6	0,45	0,5	0,3	0,18	1,9	0,85	7,52

Известно, что полуфарфор показывает промежуточные свойства между фарфором и фаянсом [3]. Важным экономическим плюсом и особенностью является то, что полуфарфоровые материалы можно обжигать как в одну стадию (фаянсовая схема), так и в две стадии (фарфоровая). «Фаянсовую» схему обжига реализуют в одну стадию с заранее нанесённой глазурью. Это существенно снижает затраты малых предприятий на электроэнергию. Кроме экономии перед малым предприятием встаёт вопрос о качестве выпускаемой продукции. В случае применения предприятием полуфарфоровых масс, документом, подтверждающим качество и безопасность, является декларация соответствия. В ГОСТ Р 54396-

2011 «Посуда хозяйственная из низкотемпературного фарфора (полуфарфоровая). Технические условия», конкретные значения прочности не указаны. Пункт 4.17 гласит: «Плоские изделия не должны разрушаться в стопах» [4]. В справочных данных [5] о механической прочности при изгибе полуфарфора указан интервал 25-45 МПа, а водопоглощение 3-8%. С другой стороны, ГОСТ Р 54396-2011 требует водопоглощение по черепку не более 0,8%, чего достичь весьма затруднительно. Практический интерес представляет увеличение показателей механической прочности до уровня фарфора (60-140 МПа [5]), а по возможности, и выйти за его границы.

Наиболее известные способы повышения механической прочности изделий с одновременным снижением температуры обжига использование эвтектических добавок, образующие жидкую фазу. Известно, что в ряду фарфор – полуфарфор – фаянс – майолика снижается температура обжига из-за увеличения образовавшегося количества жидкой фазы при обжиге. Вводить компоненты, образующих жидкую фазу, надо осторожно, чтобы не допустить деформации изделий.

Плавни в керамических массах на начальных стадиях сушки и обжига играют роль отошающих добавок и уменьшают усадку. При повышении температуры образуют расплав, обеспечивая механизм жидкофазного спекания. Использование кварца (размер частиц 30 мкм), талька (размер частиц менее 70 мкм) и нефелин-сиенита (размер частиц 45 мкм) улучшает упаковку частиц в структуре. Комплекс добавок заполняет пустоты в заготовке, что помогает уменьшить линейную усадку керамики. Опыт в Бразилии показывает, что одновременное использование талька и нефелин-сиенита способствует обильному образованию жидкой фазы, уменьшают пористость керамики и уплотняют структуру [6]. Кварц – отошитель, повышает механическую прочность. Тальк – модификатор плавней, связывает кварц, в небольшом количестве образует эвтектический расплав с щелочными полевыми шпатами. Нефелин-сиенит является заменителем полевого шпата в керамических массах. Опыт в США и Канаде показывает, что введение нефелин-сиенита вместо полевого шпата в эквимолекулярном количестве лучше снижает температуру обжига, увеличивает сопротивление разрыву, повышает эластичность заготовок [7, 8]. Это позволяет надеяться, что комплексное применение талька, кварца и нефелин – сиенита в технологии производства полуфарфоровых материалов позволит значительно снизить водопоглощение, которое будет удовлетворять ГОСТ Р 54396-2011 и увеличит прочность готовых изделий.

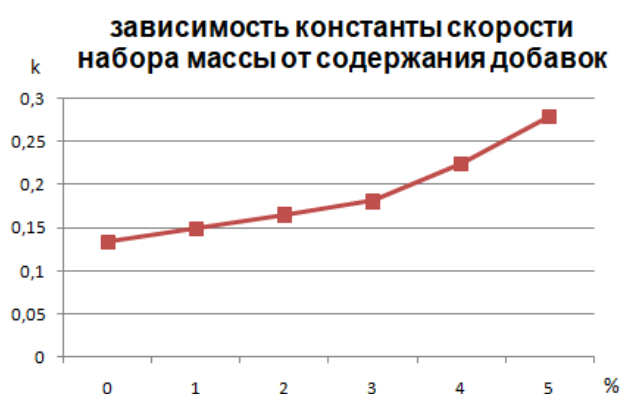
Экспериментальные образцы содержали в себе добавки указанных компонентов с интервалом варьирования в 1 %, со скоростью нагрева 95 град/час и выдержкой 1 час при температуре обжига 1230°C, интервал которого варьировали с шагом 5°C.

В процессе литья было установлено, что с повышением содержания добавок возрастала константа скорости набора массы, а, соответственно, толщина стенок заготовок (см. табл. 2) за одинаковое количество времени.

Увеличение константы скорости объясняется тем, что с повышением содержания добавок, плотность начинает превышать плотность исходного, увеличивая общую плотность, что приводит к ускорению набора массы. Кривая зависимости константы скорости набора массы черепка от процентного содержания комплекса добавок талька, нефелин – сиенита и кварца представлена на рисунке 1.

**Таблица 2. Константы скорости набора массы с различным содержанием добавок.**

Состав	Константа скорости
Без добавок	0,1338
1% тальк + 1% нефелин-сиенит + 1% кварц	0,1496
2% тальк + 2% нефелин-сиенит + 2% кварц	0,1653
3% тальк + 3% нефелин-сиенит + 3% кварц	0,1811
4% тальк + 4% нефелин-сиенит + 4% кварц	0,2253
5% тальк + 5% нефелин-сиенит + 5% кварц	0,2610



*Рис. 1 – Кривая зависимости константы скорости набора массы заготовки от процентного содержания комплекса добавок*

Сушку заготовок в формах продолжали 2 часа, после чего легко извлекались из форм и подвергали естественной сушке. Естественная сушка извлеченных из форм заготовок – основной вид сушки на малых предприятиях. У него есть большой недостаток – остаточная влажность 8-10%. Заготовка полностью не высушивалась, а удаление физической влаги в процессе обжига создаст дополнительные напряжения в изделиях, что, безусловно, повлияет на конечные свойства керамики (см. табл. 3). Прочность при изгибе определяли с помощью разрывной машины фирмы «VEB Thuringer Industrierwerk» модель FM pw 500.

При приготовлении шликер захватывает атмосферный воздух, который образует в нем сферические пузыри различного размера. Более крупные со временем выходят на поверхность, а мелкие остаются благодаря сильному поверхностному натяжению и высокой вязкости суспензии. Для уменьшения количества пузырей применили пеногаситель, который используют для интенсификации таких процессов, как фильтрование, перекачка, дозирование и дозирование жидкостей [9]. Силиконовые пеногасители превосходят органические аналоги по пеногасящей способности, работают быстрее, действуют дольше. Они весьма экономичны (расход от 0,00001 до 1%) – их поверхностное натяжение очень мало, и они быстро растекаются в шликере. Силиконовые пеногасители

химически инертны к большинству веществ, в том числе не взаимодействуют с компонентами, вызывающими вспенивание. Их применяют в широком диапазоне температур - от  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $+250^{\circ}\text{C}$

[10]. В качестве силиконового пеногасителя применяли PlexAntifoam 1 – эмульсия на силиконовой основе для уменьшения или прекращения пенообразования в водных и неводных средах.

**Таблица 3. Свойства полуфарфора с различным содержанием комплекса добавок после обжига при  $1230^{\circ}\text{C}$ .**

№ серии	Наименование	Без PlexAntifoam		С PlexAntifoam	
		$\sigma_{\text{изг}}$ , МПа	V, %	$\sigma_{\text{изг}}$ , МПа	V, %
1	Без добавок	25,43	6,03	48,78	3,41
2	1% тальк + 1% нефелин-сиенит + 1% кварц	41,89	2,67	48,01	2,6
3	2% тальк + 2% нефелин-сиенит + 2% кварц	54,76	0,93	69,14	0,81
4	3% тальк + 3% нефелин-сиенит + 3% кварц	58,76	0,62	63,03	0,41
5	4% тальк + 4% нефелин-сиенит + 4% кварц	54,09	1,03	75,26	0,34
6	5% тальк + 5% нефелин-сиенит + 5% кварц	69,25	0,25	80,57	0,05

Применение ПАВ снижает в шликере внутреннее и внешнее трение на границе суспензия – газ, что способствует быстрому удалению газа из шликера, увеличение скорости набора массы и обеспечивает снижение пористости заготовок, повышая прочность.

Начальная температура выдержки была  $1230^{\circ}\text{C}$ , которую постепенно снижали на  $5^{\circ}\text{C}$ . При этом в ходе экспериментов, составы, не соответствующие показателям ГОСТ Р 54396-2011 по п.4.10 исключили при последующих (см. табл. 4)

исследованиях. Введение пеногасителя способствует удалению мелких пузырей воздуха из суспензий, что увеличивает среднюю плотность полуфабриката и снижает пористость. При этом возрастала прочность керамики.

Наибольший интерес представляет 6 серия образцов с  $T_{\text{обж}} = 1225^{\circ}\text{C}$ , состав которой: ПФЛ-2, пеногаситель Plex Antifoam, 5% талька, 5% кварца, 5% нефелин-сиенит. Химический состав серии № 6 представлен в таблице № 5.

**Таблица 4. Свойства полуфарфора с пеногасителем, различным содержанием комплекса добавок при разной температуре обжига.**

№ серии	Наименование	$T_{\text{обж}} = 1225^{\circ}\text{C}$		$T_{\text{обж}} = 1220^{\circ}\text{C}$	
		$\sigma_{\text{изг}}$ , МПа	V, %	$\sigma_{\text{изг}}$ , МПа	V, %
4	3% тальк + 3% нефелин-сиенит + 3% кварц	74,87	0,62	69,92	0,32
5	4% тальк + 4% нефелин-сиенит + 4% кварц	58,63	0,46	60,14	0,13
6	5% тальк + 5% нефелин-сиенит + 5% кварц	85,37	0,02	78,00	0,16

**Таблица № 5. Химический состав полуфарфора серии № 6.**

Наименование	Содержание оксидов, масс. %							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
ПФЛ-2 + 5% тальк + 5% нефелин-сиенит + 5% кварц	72,35	21,43	0,43	0,47	0,34	1,64	2,18	1,16

Для этого состава методом Аппена был рассчитан ТКЛР, который составил  $5,98 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  [11].

Известно, что напряжения в заготовках снижают их качество. Это указывает на целесообразность дальнейших исследований, направленных на минимизацию возникающих напряжений, что должно привести к улучшению механических свойств.

Как говорилось ранее, при естественной сушке присутствует остаточная влажность (физически связанная вода), испарение которой в процессе обжига создаёт дополнительные напряжения, чем ухудшает конечные свойства керамики. Одним из способов решения является принудительная сушка. Образцы состава №6

подвергали после изъятия из форм принудительной сушке при температуре  $165^{\circ}\text{C}$  в течение 3 часов до постоянной массы. Образцы состава № 6 с использованием принудительной сушки обладали следующими свойствами после обжига:

Прочность при изгибе, МПа...	119
Водопоглощение, %.....	0,08
Термостойкость, $^{\circ}\text{C}$ .....	175
Общая линейная усадка, %.....	12
Общая объёмная усадка, %.....	36

Высокое значение прочности доказывает, что снижение внутренних напряжений улучшает механические свойства изделий, а это, в свою очередь, свидетельствует о том, что величина

прочности равная 119,44 МПа не является пределом для полуфарфоровых материалов. Поэтому дальнейшие исследования в этой области будут направлены на снижение дефектов структуры заготовок после сушки и на начальных этапах обжига, что может позволить выйти за пределы прочности фарфоровых изделий, т.е. получить материал с прочностью на изгиб выше 140 МПа.

Термостойкость образцов определялась по ГОСТ Р 53546-2009. Материал выдерживал градиент температур выше 170°C, т.е. он соответствует ГОСТ Р 54396-2011 по п.4.11.

Таким образом, в технологии производства фарфоро-фаянсовых изделий, использование пеногасителей и одновременное увеличение на 1% каждой из применяемых добавок (талька, нефелин-сиенита и кварца до 5% каждой добавки от массы ПФЛ-2) представляет производственный интерес. У предприятия появляется возможность глазурировать и обжигать заготовки в день отливки, сокращая производственный цикл, повышая свою производительность и улучшая качество продукции. Введение комплекса добавок увеличило скорость набора массы на 95%. Добавки позволили снизить температуру обжига с заявленного производителем ПФЛ-2 интервала 1240-1280°C до 1225°C и повысить их прочность до 119 МПа. Соответствие основных свойств ГОСТ Р 54396-2011 даёт возможность получить декларацию соответствия на всю линию производства и увеличить товарооборот предприятия.

#### Список литературы:

1. Е.С. Бутылева, И.В. Озерова, Р.И. Авлой. Майоликовые массы с улучшенными физико-техническими свойствами // Стекло и керамика. – 1983. – № 9. – с. 22-23. (дата обращения 17.05.2021)

2. Полуфарфор ПФЛ-2 // Керамические массы Донбасса / 2004-2021. [Электронный ресурс]. URL: <https://dcb.com.ua/ru/semi-porcelain> (дата обращения 17.05.2021)

3. ООО «ГАЛАМОЗАИК» // Полуфарфор / 2011-2021. [Электронный ресурс]. URL: <http://galamosaic.ru/ru/mediateka/detail.php?id=477> (дата обращения: 17.05.2021)

4. ГОСТ Р 54396-2011 Посуда хозяйственная из низкотемпературного фарфора (полуфарфоровая). Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2011.

5. И.Я. Гузман. Химическая технология керамики: учеб. пос. для вузов. – М.: Стройматериалы, 2003. – С.496.

6. Teixeira K. O., Monteiro S. N., & Vieira, C. M. F. Use of nepheline-syenite, talc and kaolinitic clay to obtain ceramic tiles // Advanced Powder Technology. 2010. Т. 660–661, с. 675–680.

7. А. А. Булавин. Технология фарфорового и фаянсового производства – М.: Лёгкая индустрия, 1975. – С.448.

8. И.И. Мороз. Фарфор, фаянс, майолика – М.: Техника, 1974. – с. 352.

9. ООО «НОРД ИНГРИДИЕНТС» // Пеногасители и антивспенивающие агенты / 2015-2021. [Электронный ресурс]. URL:

<https://www.nordspb.ru/article/penogasiteli-i-antivspenivayuschie-agenty/> (дата обращения 17.05.2021г.)

10. ООО «АКВА-КОМПОЗИТ» // Пеногасители и деаэраторы / 2015-2021. [Электронный ресурс]. URL: <https://akva-kompozit.ru/reagentsashland/39-antyfoamtreatment/300-defoamer-penogasitely> (дата обращения 17.05.2021г.).

11. Дудеров Ю.Г., Дудеров И.Г. Расчеты по технологии керамики – М.: Стройиздат, 1973. – с.80.



УДК 544.013

Кроль И.М., Сергун И.Г., Баринова О.П., Клименко Н.Н., Зыкова М.П., Кучук Ж.С.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ ZnO – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ЛЕГИРОВАННЫХ Co<sup>2+</sup>

Кроль Игорь Михайлович, ведущий инженер кафедры общей технологии силикатов;

Сергун Ирина Геннадьевна, обучающаяся МЕН-11, e-mail: sergun-irina@yandex.ru;

Баринова Ольга Павловна, к.т.н., доцент кафедры общей технологии силикатов;

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

Клименко Наталия Николаевна, к.т.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

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

Кучук Жанна Семеновна, к.х.н., доцент.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Каширское ш., 31, Москва, 115409.

*Данная статья посвящена получению и исследованию спектров поглощения в видимой и инфракрасной областях стекловидного материала в системе ZnO – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CoO. Также представлены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии, показано, что устойчивость к кристаллизации падает с увеличением концентрации оксида цинка в составе. Установлено наличие полос поглощения в видимой области на длинах волн 554 нм, 595 нм, 640 нм, свидетельствующие о нахождении кобальта в октаэдрическом и тетраэдрическом состояниях. В инфракрасной области определена широкая полоса поглощения 1250-1800 нм. Ключевые слова: цинкборатное стекло, дифференциальная сканирующая калориметрия, оптические спектры поглощения, инфракрасные спектры.*

STUDY OF OPTICAL AND INFRARED SPECTRA IN GLASSES IN THE ZnO – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SYSTEM DOPED WITH Co<sup>2+</sup>Krol I.M.<sup>1</sup>, Sergun I.G.<sup>1</sup>, Barinova O.P.<sup>1</sup>, Klimenko N.N.<sup>1</sup>, Zyкова M.P.<sup>1</sup>, Kuchuk J.C.<sup>2</sup><sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation<sup>2</sup>National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russian Federation.

*This article is devoted to the obtain and study of absorption spectra in the visible and infrared regions of a glassy material in the ZnO – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CoO system. The results of differential scanning calorimetry are also presented, it is shown that the resistance to crystallization decreases with an increase in the concentration of zinc oxide in the composition. The presence of absorption bands in the visible region at the wavelengths of 554 nm, 595 nm, 640 nm, indicating the presence of cobalt in the octahedral and tetrahedral states, has been established. In the infrared region, a broad absorption band of 1250-1800 nm is determined.*

*Key words: zinc borate glass, differential scanning calorimetry, optical absorption spectra, infrared spectra.*

**Введение**

Для создания различных светофильтров и оптоактивных лазерных материалов широко используют стекловидные и стеклокристаллические (СК) материалы [1 – 6]. Более доступная технология получения стекол и стеклокристаллических материалов делает их достойной альтернативой монокристаллическим материалам [7 – 9]. Система ZnO – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, представляет особый интерес вследствие своей легкоплавкости, а введение кобальта в состав материала делает возможным его применение в качестве пассивного модулятора добротности (ПМД) в ИК-лазерах и светофильтров благодаря наличию интенсивных полос поглощения в инфракрасной области ( $\lambda = 1300 - 1700$  нм) и видимой ( $\lambda = 400 - 700$  нм) областях.

Целью настоящей работы является получение стекловидных материалов в системе ZnO – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CoO и исследование их спектров в видимом и инфракрасном диапазоне.

**Экспериментальная часть**

Шихта готовилась из реактивов (ZnO (ч), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (ч), CoCO<sub>3</sub> (чда)), которые предварительно взвешивались и тщательно перемешивались. Варка стекла осуществлялась в электрической печи в корундовых тиглях. Составы полученных стекловидных материалов приведены в табл. 1. Варку стекла осуществляли при температуре 1150°C в течение 1 часа, затем стекло вырабатывалось на металлическую поверхность. Для снятия термических напряжений проводился отжиг в течение 1 часа при температуре 500°C.

Рентгенограммы стекла получены с применением дифрактометра ДРОН-3 ( $\text{CuK}\alpha=1.5418 \text{ \AA}$ , никелевый фильтр). Измерение инфракрасных спектров проводилось на спектрофотометре Tensor 27 фирмы Bruker в диапазоне длин волн 1,25 – 2,75 мкм. Спектры поглощения в видимой области измерялись на UNICO-2800 в диапазоне 0,2 – 1,1 мкм. Для проведения ДСК использовался прибор синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 Jupiter.

Анализ проводился в температурном интервале 40 – 800 °С, со скоростью 10°С/мин.

**Обсуждение результатов**

В системе (60-68) ZnO – (32-40) В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – (0-0,4) СоО (масс. %) при температуре 1150°С получено 12 прозрачных образцов стекловидных материалов, внешний вид полученных образцов стекловидных материалов приведен на рис. 1.

Таблица №1. Составы (масс. %) полученных образцов стекловидных материалов

№ образца	СоО (масс.%)	ZnO (масс.%)	В <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (масс.%)
60ZB:0,00	0,00	60,00	40,00
60ZB:0,10	0,10		
60ZB:0,20	0,20		
60ZB:0,40	0,40		
65ZB:0,00	0,00	65,00	35,00
65ZB:0,10	0,10		
65ZB:0,20	0,20		
65ZB:0,40	0,40		
68ZB:0,00	0,00	68,00	32,00
68ZB:0,10	0,10		
68ZB:0,20	0,20		
68ZB:0,40	0,40		

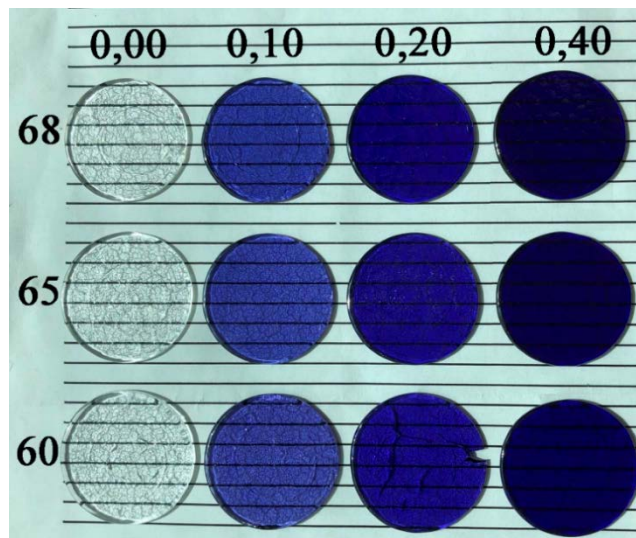


Рис. 1. Внешний вид полученных образцов стекловидных материалов

Согласно диаграмме состояния (рис. 2) в исследуемой системе могут кристаллизироваться бораты цинка составов 5ZnO·2В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnO·В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в данных структурах ион цинка формирует тетраэдрические группировки [ZnO<sub>4</sub>], координационное число цинка равно 4. Благодаря этому кобальт входит в систему в тетракоординированном состоянии, однако октаэдрический кобальт также присутствует.

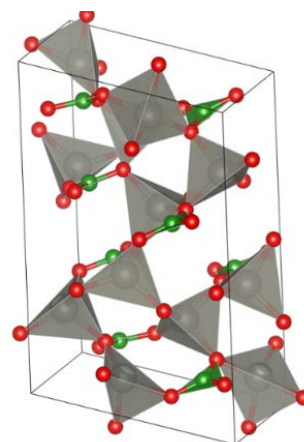
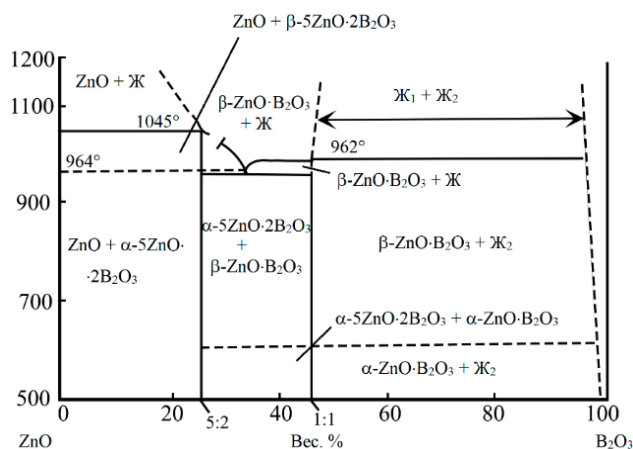


Рис. 2. Диаграмма состояния системы ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Справа приведена структура бората цинка 5ZnO·2В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в которой присутствуют группировки [ZnO<sub>4</sub>]

В системе (60-68) ZnO – (40-32) В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> формируется стекловидный материал хорошей прозрачности. Рентгенограммы имеют характерное для аморфных материалов гало, однако на рентгенограммах также можно заметить неявные рентгеновские рефлексы, т.е. в образцах в незначительном количестве присутствует кристаллическая фаза. (рис. 3). Полученное стекло

имеет характерный для кобальтсодержащих матриц синий цвет, интенсивность которого зависит от концентрации кобальта (рис.1). Следует также отметить, что в процессе синтеза материал тигля частично растворяется (образование легкоплавкой эвтектики Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), поэтому в конечном составе стекла может присутствовать оксид алюминия.

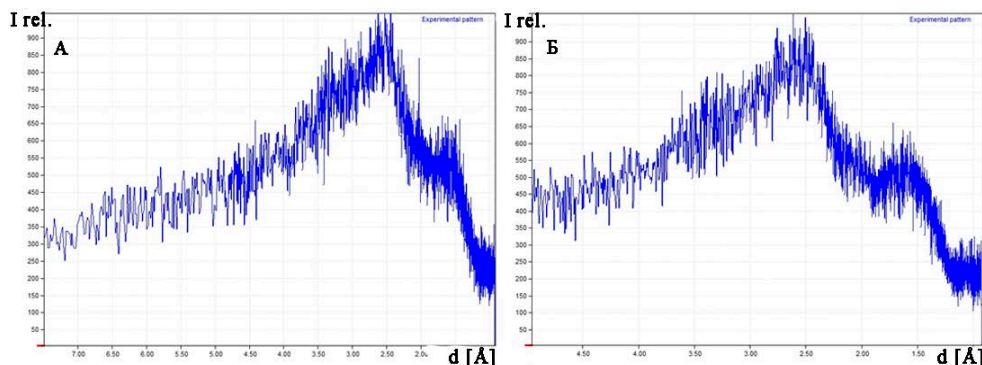


Рис. 3 Рентгенограммы полученных образцов стекловидных материалов:  
А – 60ZnO-40B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Б – 65ZnO-45B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Для определения температур стеклования и кристаллизации стекловидных материалов в системе (60-68) ZnO – (40-32) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом ДСК были получены зависимости кривых теплового потока от температуры (рис. 4). На всех трех графиках присутствует эндотермический пик, который соответствует температуре стеклования (температуре существования переохлажденной жидкости), и экзотермический пик, соответствующий температуре кристаллизации стекла. По пересечению касательных при формировании пиков кривой ДСК были определены температуры начала стеклования и начала кристаллизации. Поскольку разность

температур кристаллизации и стеклования ( $\Delta T$ ) пропорциональна кристаллизационной устойчивости, она часто используется как характеристика устойчивости стекол к кристаллизации, зависимость  $\Delta T$  от концентрации оксида цинка в составе приведена на рис. 4. Анализ данных ДСК показал, что интенсивность пика кристаллизации возрастает с увеличением концентрации оксида цинка в составе, что свидетельствует о большей склонности к кристаллизации образцов с большим содержанием оксида цинка. В таблице 2 приведены данные обработки кривых ДСК исследуемых стекол.

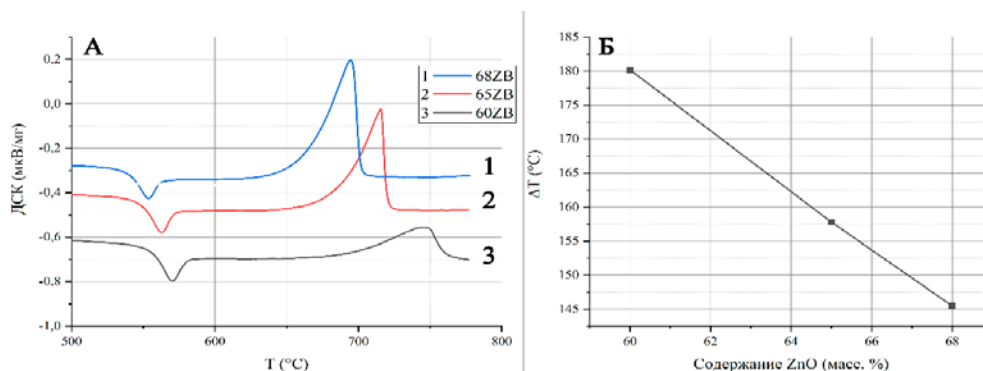


Рис. 4. А – ДСК-кривые полученных стекол; Б – Зависимость разности температур пиков кристаллизации и стеклования от содержания оксида цинка в составе стекла

Таблица 2. Температуры стеклования и кристаллизации исследуемого стекловидного материала по данным ДСК

Состав (масс. % ZnO)	Стеклование (°C)			Кристаллизация (°C)		$\Delta T$ (°C)
	Начало	Пик	Конец	Начало	Пик	
60ZB	555,1	565,5	560,4	691,4	745,7	180,2
65ZB	547,9	557,7	553,3	686,2	715,5	157,8
68ZB	538,5	549,2	544,2	661,7	694,7	145,5

Исследование спектров поглощения в видимой области спектра показал, что полученные кобальтсодержащие стекла имеют широкую полосу поглощения (рис. 5), которая состоит из трех полос с максимумами на длинах волн 554 нм, 595 нм и 640 нм. Данные полосы можно соотнести с электронными переходами  $^4A_2(F) \rightarrow ^2A_1(G)$ ,  $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$  и  $^4A_2(F) \rightarrow ^2E(G)$  соответственно. Согласно литературным данным [10, 11], электронные переходы  $^4A_2(F) \rightarrow ^2A_1(G)$  и  $^4A_2(F) \rightarrow ^2E(G)$  соответствуют октаэдрически координированным

ионам  $Co^{2+}$ , а переход  $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$  характерен для тетраэдрически координированных ионов  $Co^{2+}$ .

Для исследуемых стекол получены спектры поглощения в ИК-области (рис. 6). Все кобальтсодержащие образцы имеют характерную широкую полосу поглощения в диапазоне 1250 – 1800 нм, соответствующую электронному переходу  $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4F)$ . Данный переход соответствует тетраэдрическому иону кобальта. Поглощение в этом диапазоне обуславливает перспективность применения полученных материалов в качестве лазерных ПМД.

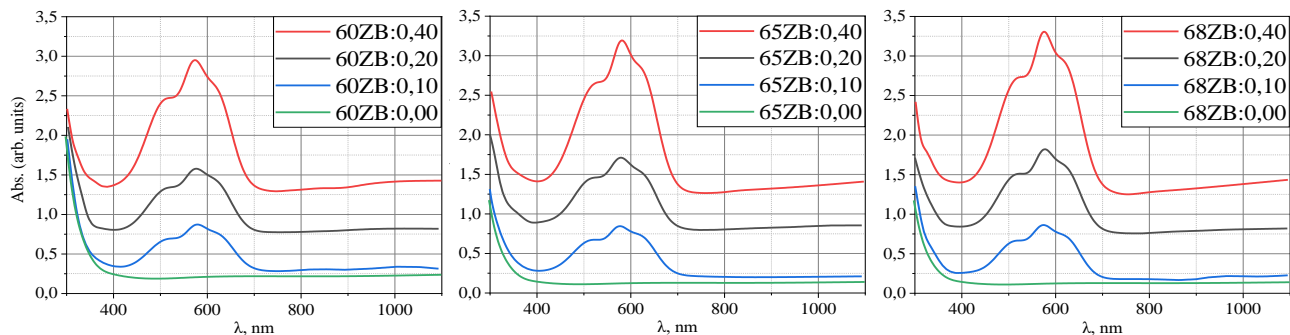


Рис. 5. Спектры поглощения цинкборатных стекловидных материалов, легированных кобальтом, в видимой области

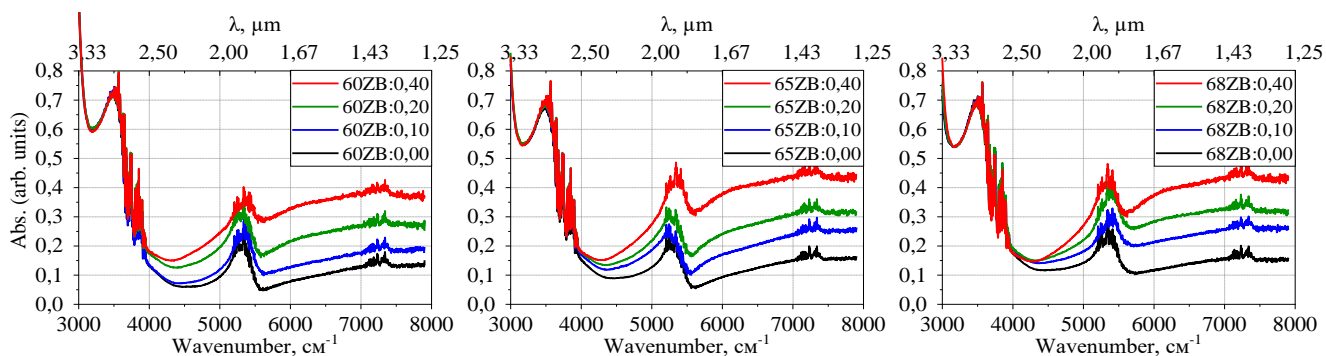


Рис. 6. Спектры поглощения полученных стекловидных материалов в ИК области

### Выводы

1. В системе (60-68) ZnO – (32-40) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – (0-0,4) CoO (масс. %) при температуре 1150°C получено 12 прозрачных образцов стекловидных материалов.
2. Методом ДСК определены температуры стеклования и кристаллизации. Для образцов 60ZB, 65ZB и 68ZB температуры стеклования 565,5, 557,7 и 549,2°C соответственно, а температуры кристаллизации 745,7, 715, 5, 694,7°C соответственно. Установлено, что с увеличением содержания оксида цинка, уменьшается устойчивость стекла к кристаллизации.
3. В видимой области получены спектры поглощения, обнаруженные на длинах волн 554 нм, 595 нм и 640 нм полосы поглощения соотношены с электронными переходами  $^4A_2(F) \rightarrow ^2A_1(G)$ ,  $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$  и  $^4A_2(F) \rightarrow ^2E(G)$  соответственно.
4. В инфракрасной области получена широкая полоса поглощения в интервале длин волн 1250 – 1800 нм, которая характерна только для тетраэдрически координированного иона кобальта и относится к электронному переходу  $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4F)$ . Таким образом, обоснована перспективность использования данных материалов в качестве лазерных пассивных модуляторов добротности (ПМД).

### Список литературы:

1. Sigrist M. W. Laser: Theorie, Typen und Anwendungen. – Berlin; Springer Spektrum, 2018. – p. 452.
2. Zayhowski J. J. Microchip lasers // Handbook of Solid-State Lasers. – Woodhead Publishing, 2013. – p. 359-402.
3. Пашук А. В., Вилькин Е. Г. Солнечно-слепые светофильтры ультрафиолетового спектрального диапазона // Приборы и техника эксперимента. – 2005. – №. 4. – с. 154-155.
4. Горькая З. И. и др. Синее стекло для светофильтров. – 1988.
5. Kaminskii A. A. Modern developments in the physics of crystalline laser materials // physica status solidi (a). – 2003. – Т. 200. – №. 2. – p. 215-296.
6. Кутюлин С. А., Нейч А. И. Физическая химия цветного стекла // М.: Стройиздат. – 1988. – с. 296.
7. Вергелес С. С. Физика лазеров // М.: МФТИ. – 2017.
8. Sanghera J. et al. Ceramic laser materials // Materials. – 2012. – Т. 5. – №. 2. – p. 258-277.
9. Зверев В. А., Кривоустова Е. В., Точилина Т. В. Оптические материалы. Часть 2 // СПб: СПбГУ ИТМО. – 2009. – 244 с. – 2013.
10. Nelson C., White W. B. Transition metal ions in silicate melts. IV. Cobalt in sodium silicate and related glasses // Journal of Materials Research. – 1986. – Т. 1. – №. 1. – p. 130-138.
11. Naresh P. et al. Insulating and other physical properties of CoO-doped zinc oxyfluoride-borate glass-ceramics // Journal of the American Ceramic Society. – 2015. – Т. 98. – №. 2. – p. 413-42.

УДК 666.952

Кузьменко М. К., Дмитриева Е. А., Потапова Е. Н.

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ ГЛИН НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА

Кузьменко Маргарита Константиновна – магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; [marakonstanta4114@mail.ru](mailto:marakonstanta4114@mail.ru)Дмитриева Екатерина Алексеевна, студентка 2 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; [ekaterina.dmitriewa2010@yandex.ru](mailto:ekaterina.dmitriewa2010@yandex.ru)

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

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

*Показано влияние термохимической активации глинистых компонентов на прочностные свойства цемента. Термохимически активированную глину получали обжигом при 850 °С глинистого компонента, предварительно обработанного раствором хлорида алюминия. Установлено содержание термоактивированной и термохимически активированных глин в составе цементных композитов, приводящее к повышению прочности в 1,5 раза.*

*Ключевые слова: портландцемент, активные минеральные добавки, термоактивированные глины, прочностные характеристики*

## INFLUENCE OF THERMALLY ACTIVATED CLAYS ON CEMENT PROPERTIES

Kuzmenko M. K., Dmitrieva E. A., Potapova E. N. <sup>1</sup><sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*Thermochemical activated clay was prepared by firing at 850 oC of a clay component pretreated with a raster of aluminum chloride. The content of thermally activated and thermochemical activated clays in the composition of cement composites, which leads to an increase in strength by 1.5 times, is established.*

*Key words: Portland cement, active mineral additives, thermally activated clays, strength characteristics*

В развивающихся странах растет спрос на вяжущие материалы. С увеличением потребности бетона, растет и экономическая составляющая производства данного материала. Чтобы обеспечить тем же количеством материала, снизить энергозатраты и воздействия на окружающую среду, используются специализированные добавки, которые, в соответствующих пропорциях, заменяют клинкер.

В последние годы в качестве добавки – заменителя части портландцементного клинкера, все чаще стали использовать метакаолин – продукт термической обработки чистой каолиновой глины. Однако более экономично использовать не чистые каолиновые глины, а традиционные глинистые материалы, встречающиеся повсеместно [1, 2].

Поскольку исследований, основанных на использовании метакаолина в качестве добавки, повышающей прочность, достаточно мало, и само использование чистого обожженного метакаолина невыгодно, то в этой работе использовались глины различного состава. Термически обработанные (термоактивированные) глины имеют пуццолановые свойства и способствуют повышению прочности при

смешивании с цементом. В свою очередь использование солевых компонентов, в частности хлоридов, в качестве затравок – способны увеличить пуццолановую активность и улучшить прочностные характеристики готовых бетонных композиций [3].

Для проверки теоретических основ, были проведены исследования по определению прочностных характеристик цементов, содержащих термически обработанные глины.

В работе были использованы следующие материалы: портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н производства филиал ООО «ХайдельбергЦементРус», пос. Новогуровский; в качестве алюмосиликатных материалов - две глины (ОАО «Вольскцемент» Глина 1) и (ЗАО «Мальцовский цементный завод» Глина 2). Состав глин приведен в табл. 1

Для образования кристаллизационных компонентов (кренгов) алюмосиликатные материалы обрабатывали раствором водного кристаллогидрата  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ , а затем подвергали обжигу при температуре 850 °С. Параметры термообработки были выбраны на основании ранее проведенных работ [4].

Таблица 1 – Химический состав алюмосиликатных компонентов

Обозначение	Содержание, %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
Глина 1	57,79	13,50	5,42	6,32	1,93	-	2,33	-	-
Глина 2	60,59	17,89	7,53	1,08	1,73	-	2,30	-	-

Исходные глины были измельчены и просеяны через сита 3-х фракций (остатки на ситах 020, 008, 063) и поэтапно прошли термическую обработку в течение 1 час при 850 °С. Далее для удобства термообработанные глины по тексту называли просто глинами Гл1-Т и Гл2-Т, без добавления слова «термообработанная».

Произведенная проверка удельной поверхности глин показала, что Гл2-Т характеризуется большей удельной поверхностью (008 – 250 м<sup>2</sup>/кг, 063 – 460 м<sup>2</sup>/кг), следовательно, можно предположить, что она будет более активна по отношению к цементу.

Ускоренным методом была определена пуццолановая активность. Для этого предварительно просушенный и взвешенный материал заливали раствором СаО и сушили в сушильном шкафу при 100 °С температуре на 8 час. После продолжительного нагревания, полученный раствор титровался 1 МНСl. По результатам расчетов было определено, что наиболее активной являются глины фракции 063, причем пуццолановая активность Гл1-Т = 56,5, Гл2-Т = 68.

Проводимая проверка прочностных характеристик (портландцемент + термоактивированные глины разной дисперсности) показала, что лучший набор прочности происходит у состава, в который входят глины фракции 063. Это свидетельствует о том, что чем меньше размер частиц, тем быстрее протекают процессы взаимодействия активных оксидов алюминия и кремния с Са(ОН)<sub>2</sub>, в результате которых дополнительно образуются гелевидные или мелкокристаллические гидросиликаты и гидроалюминаты кальция, которые уплотняют твердеющую систему и приводят к повышению прочностных показателей.

Далее исходные глины термообработывали в присутствии 20-% раствора соли АlСl<sub>3</sub> и без хлорида алюминия. Определение пуццолановой активности показало, что в результате обработки раствором соли АlСl<sub>3</sub> активность глин повышается, по сравнению с просто термически обработанными глинами. Для Гл1-К активность повысилась до 60,0, а для глины Гл2-К – до 73,3.

Термоактивированные глины добавляли к портландцементу в количестве 5, 10, 15 и 20 %. Изучение прочностных показателей цементов с термически активированными глинами показало, что наибольшей прочностью характеризуются составы, содержащие 10 % глин. При этом составы, содержащие термоактивированную Глину 2, при любом способе термической обработке активнее, по сравнению с составами, содержащими Глину 1. Наибольшей прочностью характеризуются составы с глиной, подвергнутой и химической, и термической активацией. Так введение к портландцементу 10 %

Гл2-К, прочность при изгибе возрастает с 7,5 МПа до 14,3 МПа при, а при сжатии – прочность возрастает с 42,2 до 68,2 МПа (рис. 1).

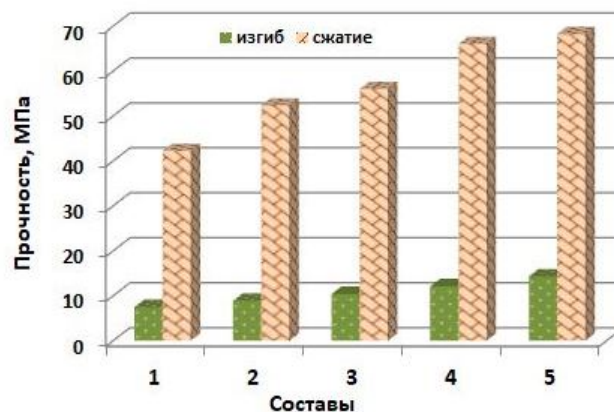


Рис. 1. Прочность цементов (28 сут), содержащих 10 % термоактивированных глин. Составы: 1 – без добавок; 2, 3 – термообработанные глины без АlСl<sub>3</sub>; 4, 5 – термообработанные глины с АlСl<sub>3</sub>; 2 4 – Глина 1; 3, 5 – Глина 2

Далее к портландцементу добавляли одновременно и термически- и химически активированные глины. Так как Глина 1 характеризовалась несколько меньшими значениями пуццолановой активности, по сравнению с глиной 2, то было принято решение дальше исследовать только ее.

Поскольку процесс термохимической активации несколько сложнее, по сравнению с просто термической активацией, то для исследований за основу был взят состав портландцемент + 10 % термически активированной глины (Гл 1Т), в который добавляли 5, 10, 15 и 20 % химической активированной глины этого же состава (Гл 1К).

Полученные результаты (рис. 2) показывают, что содержание химически активированной глины оказывает существенное влияние на прочностные показатели затвердевшего цемента, как в ранние, так и в более поздние сроки. Так уже на первые сутки твердения прочность при сжатии композита, содержавшего 10% Гл 1Т и 5 % Гл 1К, повышается в 1,5 раза – с 21,8 до 31,7 МПа. Составы с содержанием 15 и 20% Гл 1К снизили прочность, по сравнению с исходным до 8,9-14,4 МПа. Вероятно, при одновременно большом количестве центров кристаллизации происходят нарушения формирующейся структуры, что и приводит к снижению прочности. В дальнейшем при твердении прочность таких композитов начинает выравниваться и достигает прочности исходного (референтного) состава.

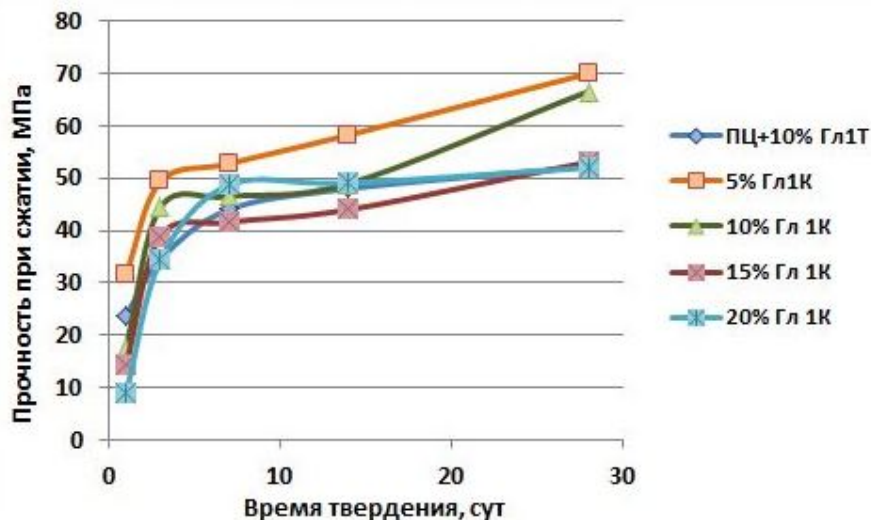


Рис. 2. Влияние содержания химической активированной глины (Гл 1К) на прочность композиции портландцемент (ПЦ) + 10% термически активированной глины (Гл 1Т)

Наибольшей прочностью на всем временном интервале твердения характеризуется композиция с 5 % Гл 1К (прочность при сжатии в возрасте 28 сут составляет 70,1 МПа). Немного меньшая прочность (66,6 МПа) отмечена для состава с 10 % Гл 1К.

А если сравнивать изменение прочностных показателей по сравнению с исходным цементом, то разница еще более существенная (рис. 3) – прочность при изгибе повысилась с 7,5 до 14,9 МПа, а при сжатии – с 42,2 до 70,1 МПа.

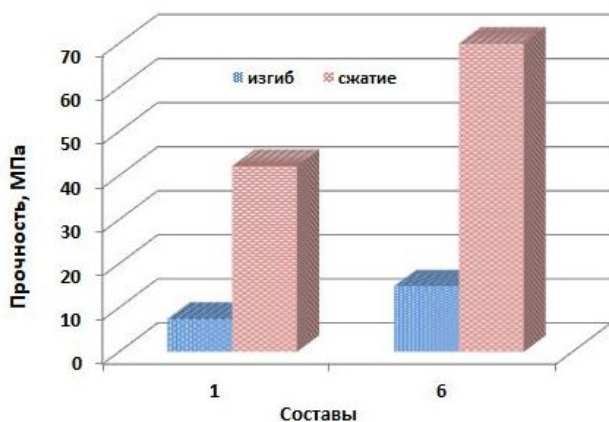


Рис. 3. Повышение прочности цемента при введении комплекса термически активированных глин.

Составы: 1 – ПЦ без добавок; 6 – ПЦ + 10% Гл 1Т + 5% Гл 1К

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность термической и термохимической активации глинистых компонентов. Заменяя часть портландцементного клинкера в составе цемента термоактивированными глинами, возможно не только снизить клинкер-фактор, но и существенно повысить прочностные показатели. А это, в свою очередь, позволит в еще большей степени уменьшить количество цемента в бетоне.

#### Список литературы

1. Potapova E., Dmitrieva E. The metakaolin – a new hydraulically active pozzolanic additive/ Materials Science Forum. 2019. Vol. 974. Pp. 319-324.
2. Adu-Amankwah S., Zajac M., Stabler C., Lothenbach B., Black L. Influence of limestone on the hydration of ternary slag cements// Cement and Concrete Research. 2017. 100. Pp. 96-109.
3. Chappex T., Scrivener K.L. The influence of aluminium on the dissolution of amorphous silica and its relation to alkali silica reaction// Cement and Concrete Research. 2012. 42(12). Pp. 1645-1649.
4. Dmitrieva E., Potapova E. The effect of heat-treated polymineral clays on the properties of Portland cement paste// Materials Today: Proceedings. 2021. Vol. 38, Part 4. Pp. 1663-1668.

УДК 666.9; 691.54

Магомедов Г. Ю., Бурлов И. Ю., Кривобородов Ю. Р.

## СИНТЕЗ ВЫСОКОГЛИНОЗЁМИСТОГО ЦЕМЕНТА НА ОСНОВЕ БЕТОНОЛОМА СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

Магомедов Газимагомед Юсупович - обучающийся 4 курса кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

*gjumagomedov.482@mustr.ru*

Бурлов Иван Юрьевич - кандидат технических наук, и.о.зав. кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

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, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Статья посвящена оптимизации эффективных методов утилизации промышленных отходов путем производства экологически безопасных цементов и вяжущих материалов на их основе. Представлены результаты исследования синтеза высокоглиноземистого цемента на основе бетонолома сталеразливочных ковшей. Определены свойства высокоглиноземистого цемента с разным содержанием основных фаз. Описана технология получения огнеупорного высокоалюминатного бетона с использованием техногенного материала.*

*Ключевые слова: высокоглиноземистый цемент, огнеупорный бетон, вторичная переработка футеровки сталеразливочных ковшей, высокая огнеупорность,*

## SYNTHESIS OF HIGH-ALUMINA CEMENT BASED ON THE CONCRETE BREAK OF STEEL LADLES

Magomedov G. Yu., Burlov I. Yu., Krivoborodov Yu. R.

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

*The article is devoted to the optimization of effective methods of industrial waste disposal through the production of environmentally friendly cements and binders based on them. The results of the study of the synthesis of high-alumina cement based on the concrete break of steel ladles are presented. The properties of high-alumina cement with different contents of the main phases are determined. The technology of producing high-aluminum refractory concrete using man-made material is described.*

*Key words: high-alumina cement, refractory concrete, recycling of футеровку steel ladles, high fire resistance*

### Введение

В последние годы резко возросла потребность различных отраслей промышленности таких как металлургия и промстройматериалы в высокоглиноземистом цементе (ВГЦ). Во всех развитых странах мира интенсивно растет потребность в цементах обладающих высокой прочностью и быстрым её набором при твердении, а бетоны на их основе имеют высокие показатели по плотности, стойкости в агрессивных средах, жаростойкости и могут работать в агрегатах при повышенных температурах и давлении. К таким вяжущим предметам относятся алюминатные цементы и, в частности, глиноземистый цемент, что и предопределяет практический и теоретический интерес ученых всех стран к указанным цементам. [1].

Теоретический анализ литературных источников выявило, что использование огнеупорных бетонов, в известной степени, сдерживается недостаточным производством огнеупорных вяжущих материалов и в том числе высокоглиноземистого цемента, который как огнеупорное вяжущее вещество является наиболее эффективным. Также в связи с тем, что

современные предприятия имеют высокие экологические стандарты технологических процессов в процессе металлургического производства образуются техногенные отходы с различным химико-минералогическим составом, которые требуется максимально вовлечь во вторичное использование. Полноценным решением вопросов вторичного использования техногенных отходов является переработка огнеупорного высокоалюминатного бетонолома-ковшей, отслуживший свой срок. Использование данного типа бетонов в сталеплавильном производстве обусловлено высокими технологическими требованиями, такими как высокая огнеупорность, коррозионная стойкость, повышенная механическая прочность, химическая чистота и др. Кроме того, глиноземистые цементы используются при строительстве гидроизоляционных конструкций, бурении нефтяных и газовых скважин, аварийных работах, зимнем бетонировании, а также при строительстве сооружений, которые эксплуатируются в условиях агрессивных сред. Тенденция к использованию материалов из возобновляемых источников в производстве



строительных изделий обусловлена как экологическими проблемами, так и экономическим фактором[2].

Учитывая актуальность проблемы нами, было проведено исследование, посвящённое оптимизации эффективных методов утилизации промышленных отходов путем производства экологически безопасных цементов и вяжущих материалов на их основе.

### Экспериментальная часть

Исследование синтеза высокоглиноземистого цемента на основе бетонолома сталеразливочных ковшей проводилось путем использования бетонола из отработанной футеровки сталь ковшей завода ООО «Тулачермет-Сталь» и окиса кальция завода ООО «СПЕКТР-ХИМ».

Бетонолом включал следующий химический состав:  $\text{SiO}_2$ - 3,1%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 89,8%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - 1,1%,  $\text{CaO}$  - 2,4%,  $\text{MgO}$  - 0,5%,  $\text{SO}_3$ - 0,2%. Бетонолом был измельчён и пропущен через сито 0,18 мм.

Минералогический состав был представлен основной фазой оксида алюминия в виде корунда  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и незначительного присутствия аморфного глинозёма  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в соотношении 6:1, который характеризуется повышенным фоном на спектре. Так же присутствовали фазовые новообразования в виде соединений состава  $\text{SiO}_2$  с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , соединений  $\text{CaO}$ , кварца. На рисунке 1 представлен спектр отработанного бетона. Сравнение спектров показывает сходство минералогического состава бетоноломас  $\gamma$  - глинозёмом. Это дало возможность испытать бетонолом в данной работе в качестве алюминатного компонента

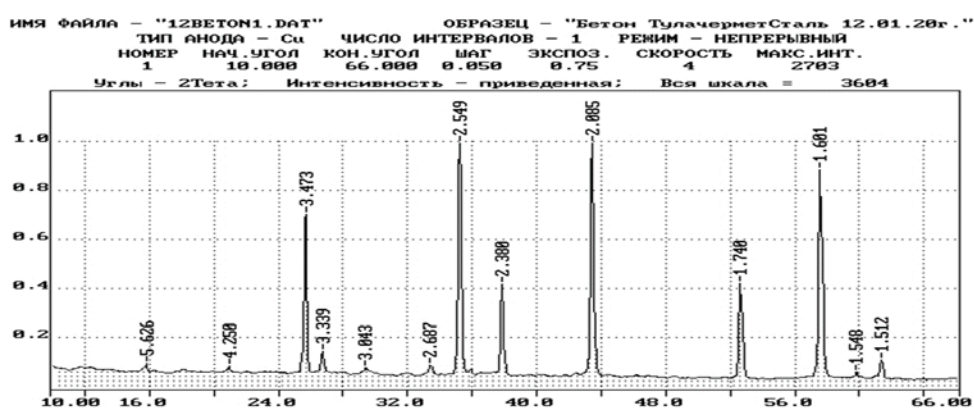


Рис.1. РФА спектр отработанного бетона

Корунд  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 3,473; 2,549; 2,380; 2,085; 1,740; 1,601; 1,512. Муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ : 5,626; 2,687; 1,548. Кварц  $\text{SiO}_2$ : 4,250; 3,339. Кальцит  $\text{CaCO}_3$ : 3,043.

Данные ДТА – анализа показали, что бетонолом является стабильным и высокотемпературным материалом. С целью получения огнеупорного высокоалюминатного бетона с использованием техногенного материала нами была разработана следующая технология: отработанный бетон проходил стадии, дробления, дозирования, обжига, измельчения, смешения сухой бетонной смеси. Производство состояло из высокотемпературного синтеза высокоалюминатного цемента ВГЦ-I по ГОСТ 969-2019.

При расчете сырьевой смеси исходили из оптимального минералогического состава клинкера, который затем был пересчитан на химический состав по формулам профессора Т.В. Кузнецовой.

Расчет сырьевых проводился на основе формул:

$$CA = 100 \left( 2 - \frac{A_m}{1,82} \right)$$

$$CA_2 = 100 \left( 2 - \frac{A_m}{1,82} \right),$$

где  $A_m$  – алюминатный модуль, т.е.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (%) /  $\text{CaO}$  (%) в клинкере.

В соответствии с вышеуказанными формулами было приготовлено три сырьевых состава.

Смесь № 1:  $A_m = 2,37$  (CA 30%);

Смесь № 2:  $A_m = 2,73$  (CA 50%);

Смесь № 3:  $A_m = 3,09$  (CA 70%).

Обжиг смесей проводился при температуре 1450 °С. Скорость подъёма температуры достигали 500 градусов в час. Время выдержки в печи составляло 1 час. После обжига сырьевые смеси были раздроблены в чугунной ступке и растёрты в агатовой ступке до тонкости частиц порошка, проходящих через сито 0,08 мм.

На рисунке 2 представлена динамика увеличения содержания фазы основного минерала алюмината кальция в зависимости от изменения состава сырьевой смеси. При сравнении составов ВГЦ № 1 ВГЦ № 2, ВГЦ № 3 основными фазами в первом составе являлся диалюминат кальция с основным пиком на рентгенограмме: 2,969 Å и диалюминат кальция в количестве с основным пиком на рентгенограмме: 3,506Å. В составе ВГЦ № 2 помимо моноалюмината кальция и диалюмината кальция содержался геленит в количестве до 3 %. Основной фазой в ВГЦ № 3 до 70 % являлся моноалюминат кальция с максимальным пиком на рентгенограмме: 3,753Å. Также в этом составе присутствовал двенадцатикальциевый семиалюминат.

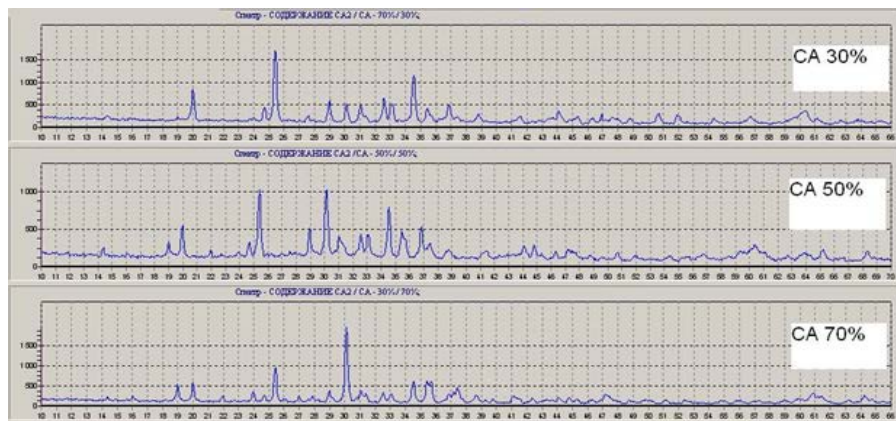


Рис. 2. Сравнение минералогических составов алюминатных клинкеров при  $T=1450\text{ }^{\circ}\text{C}$

Полученные результаты физико-механических испытаний алюминатного цемента показывают сходство исследований по минералогическому составу полученных цементов методом РФА. В составе образца ВГЦ №3 получены наибольшие прочности на изгиб и сжатие во все сроки твердения, содержание фазы минерала моноалюмината кальция в клинкере максимальное, по сравнению с остальными составами.

Как известно, прочность моноалюмината кальция характеризуется высокими показателями в 1-3 суток, затем её рост замедляется[3]. Диалюминат кальция,

как медленнотвердеющий минерал, достигает более высокой прочности по сравнению с СА после 7 суток твердения. Соответственно изменение соотношения СА:СА<sub>2</sub> в клинкере отразилось на прочности цементного камня. По данным выявленным в экспериментальной части можно сделать вывод, что с увеличением содержания оксида СаО в сырьевой смеси повышается содержание фазы СА, что приводит к укороченным срокам схватывания и высоким прочностным характеристикам. Данные результаты в таблице 1.

Таблица 1. Прочностные характеристики ВГЦ

Состав цемента	Предел прочности при сжатии, МПа			Предел прочности на изгиб, МПа		
	1 сут.	3 сут.	7 сут.	1 сут.	3 сут.	7 сут.
ВГЦ СА 30%	10,2	35,4	38,3	0,5	2,1	3,3
ВГЦ СА 50%	15,6	39,8	41,3	5,2	9,4	12,8
ВГЦ СА 70%	55,5	70,1	73,1	10,7	21,0	25,5

Полученные результаты показывают, что преобладание моноалюмината кальция в смеси характеризуется быстрыми сроками схватывания. Сроки схватывания ВГЦ представлены в таблице 2.

Таблица 2. Сроки схватывания ВГЦ

Состав цемента	Начало схватывания, ч-мин	Конец схватывания, ч-мин
ВГЦ СА 30%	5-23	9-35
ВГЦ СА 50%	2-28	5-46
ВГЦ СА 70%	1-23	3-25

### Заключение

Научно обоснована и экспериментально подтверждена возможность синтеза высокоглинозёмистого цемента на основе бетонолома сталеразливочных ковшей. Показано, что при получении высококачественного глинозёмистого цемента необходимо стремиться к получению максимального содержания активного минерала моноалюмината кальция. Доказано, что синтез

высокоглинозёмистого цемента на основе бетонолома сталеразливочных ковшей является эффективным методом утилизации промышленных отходов путем производства экологически безопасных цементов и вяжущих материалов на их основе.

### Список литературы

- Отходы производств и потребления — резерв строительных материалов: монография / В. И. Бархатов, И. П. Добровольский, Ю. Ш. Капкаев. Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2017 477 с.
- Ниязбекова Р. К., Шаншарова Л. С., Кривобородов Ю. Р. Исследование свойств композиционных материалов на основе цементов, содержащих шламы глинозёмного производства // Техника и технология силикатов. — 2018. — Т. 25, № 1. — С. 26–29.
- Бурлов И.Ю., Кривобородов Ю.Р. «Синтез специальных цементов на основе техногенных материалов». - Успехи в химии и химической технологии. Вып. XIV: 4.2. Тезисы докладов / РХТУ им.Д.И.Менделеева, М., 2000. -112 с.

УДК 666.3

Макаров А.В., Тишкова С.А., Батова М.Д., Красотина А.И., Попова Н.А., Шубабко О.Э., Вартанян М.А.

## АНАЛИЗ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ДИНАСОВОМ ОГНЕУПОРЕ ПРИ ВВЕДЕНИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Макаров Алексей Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры общей технологии силикатов, makarov\_otc@bk.ru;

Попова Нелля Александровна – старший преподаватель кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Шубабко Ольга Эдуардовна – магистр 1-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

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

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

Тишкова Софья Антоновна – ученица 10 класса;

Батова Мария Дмитриевна – ученица 10 класса;

Красотина Алена Ивановна – учитель химии;

МБОУ «Гимназия № 7» г.о. Ступино, Россия, Московская обл., 111524, ул. Электродная, 2.

*В работе рассмотрено влияние отходов рекуперации отработанных стелелитейных жидкостекольно-песчаных форм в составе модельного динасового огнеупора на его фазовый состав и структуру. Представлены результаты исследования фазового состава и структуры, показано, что в присутствии тонкодисперсной щелочной пыли перерождение кварца в тридимит протекает максимально полно и не требует введения добавок минерализаторов.*

*Ключевые слова: динас, регенерированный кварцевый песок, тридимитизация.*

## PHASE FORMATION ANALYSIS IN THE DINAS REFRACTORY SILICA BRICK IN PRESENCE OF INDUSTRIAL WASTE

Makarov A.V.<sup>1</sup>, Tishkova S.A.<sup>2</sup>, Batova M.D.<sup>2</sup>, Krasotina A.I.<sup>2</sup>, Popova N.A.<sup>1</sup>, Shubabko O.E.<sup>1</sup>, Vartanyan M.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup>Gimnasium № 7, Stupino, Moscow region, Russian Federation

*The present paper discusses the influence of waste steel casting liquid-glass sand moulds on phase composition and structure in a model Dinas refractory. Phase compositions and structure studies are presented; the presence of a fine alkali constituent is shown to provide an almost complete transformation of quartz to tridimite without conventional mineralizing agents.*

*Key words: Dinas brick, regenerated quartz sand, tridimitization.*

### Введение

Утилизация отработанных формовочных смесей (ОФС) металлургических и машиностроительных предприятий в настоящее время является крайне актуальной проблемой: технологический процесс предполагает их размещение в отвалах [1] и в настоящее время количество таких отходов достигает десятков миллионов тонн [2]. Одним из возможных способов переработки ОФС является регенерация кварцевого песка, в результате формируется два основных продукта: рядовой формовочный песок и тонкодисперсная высокощелочная пыль (ВЩП), являющаяся результатом флотооттирки песка от остатков дегидратированного жидкостекольного связующего. Рядовой формовочный песок частично (до 30 %) возвращают в производственный цикл, а остальное продают в качестве просыпки для дорожного строительства. В то же время можно ожидать, что высокощелочная пылевая фракция может стать ценным сырьем для изготовления

динасовых огнеупоров, дополняя или частично заменяя традиционные минерализаторы – оксид кальция, оксид железа и их смеси [3]. Цель работы – исследование влияния отходов рекуперации отработанных стелелитейных жидкостекольно-песчаных форм, образующихся в литейном производстве АО «Балаково-ЦЕНТРОЛИТ», на процессы фазо- и структурообразования в динасовом огнеупоре.

Измерения методами гелиевой пикнометрии (ГП) и рентгено-флуоресцентный анализ (РФЛА) выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева (гелиевый пикнометр Ассурус 1340, сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6510LV).

### Материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов для изготовления образцов использовали регенерированный формовочный песок (РФП), ВЩП, тонкомолотый кварцевый песок ВС-050-1б,

измельченный в шаровой мельнице до удельной поверхности 10 тыс. см<sup>2</sup>/г, и контрольные минерализаторы – свежееобожженную известь (А = 94 %) из синтетического карбоната кальция (ГОСТ 8253-79), либо оксид железа (III) («Ч», СПТ ТУ КОМП 1-526-12). РФП и ВЩП являются техногенными отходами с переменным составом, поэтому дополнительно проводили определение их характеристик методами ГП и РФЛА. Истинная плотность РФП и ВЩП составила 2,64 и 2,36 г/см<sup>3</sup> соответственно; для сравнения, истинная плотность измельченного песка ВС-050-1 составила 2,65 г/см<sup>3</sup>. Усреднённый химический состав (РФЛА) материалов показан в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав продуктов регенерации ОФП

Сырье	Массовое содержание, %					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	C
РФП	97,5	0,8	1,7	-	-	-
ВЩП	56,3	3,8	9,8	21,4	0,7	7,9

В технологии динасовых огнеупоров важнейшее значение имеет подбор зернового состава формовочной массы, поэтому в работе определяли размер частиц каждого из компонентов сухим способом по методике, аналогичной ГОСТ 8735-88. Средневзвешенный размер зерна РФП составил 0,67 мм, ВЩП – 0,045 мм. Расчёт гранулометрического состава опытных масс выполняли по уравнению Андреасена:

$$q_i = (d_i/D_{\max})^{1/2}, \quad (1)$$

где  $q_i$  – содержание  $i$ -ой фракции, мас%;  $d_i$  – средний диаметр  $i$ -ой фракции, мм;  $D_{\max}$  – средний диаметр самой крупной фракции в смеси, мм.

Формовочные массы готовили путем сухого смешения компонентов на валковой мельнице в фарфоровых барабанах с резиновыми мелющими телами в течение 1 сут. с последующим увлажнением до 3 мас. %. Составы масс приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Составы опытных формовочных масс

Масса	Массовое содержание, %				
	РКП	ВЩП	Песок ВС-050-16	Минерализаторы (сверх 100 %)	
				CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	70,2	29,8	-	-	-
2	70,2	14,9	14,9	-	-
3	70,2	-	29,8	-	-
4	70,2	-	29,8	3	-
5	70,2	-	29,8	-	3

Из подготовленных масс одноосным полусухим прессованием при давлении 100 МПа формовали образцы в виде цилиндров высотой 23 и диаметром 23 мм, которые обжигали в электрических печах в воздушной среде по температурно-временному режиму, предложенному в [3]. Для составов, содержащих традиционные минерализаторы (CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; массы 4 и 5) максимальная температура выдержки составляла 1400 °С, содержащих ВЩП и/или тонкомолотый песок (массы 1 – 3) – 1300 °С, ввиду возможного формирования значительного количества маловязкого расплава.

Фазовый состав обожженных образцов определяли по данным рентгенофазового анализа (РФА; рентгеновский дифрактометр ДРОН-3М); также проводили петрографическое исследование фазового состава и микроструктуры иммерсионным методом на поляризационном микроскопе ПОЛАМ.

### Обсуждение результатов

По результатам РФА (рис. 1) и петрографических исследований, образцы, содержащие ВЩП (массы 1 и 2), состоят из фазы тридимита. В отсутствие тонкомолотого песка остов образца прочный, имеет однородную структуру близкого к равнокристаллитному строения. Материал

слагается хорошо оформленными сростками фазы тридимита с практически полным перерождением. Кристаллы тридимита призматические, с совершенной и несовершенной спайностью, размер кристаллов по длинной оси от 15 до 30 мкм. Тридимитовый каркас плотный, в его структуре присутствуют прерывистые прослойки кристобалита, кристаллы которого более мелкие, размер до 4 – 5 мкм. Содержание кристобалита не более 10 %. Фаза кварца в структуре остова не наблюдается. При введении песка однородность структуры нарушается, увеличивается содержание кристобалита; также в структуре появляется аморфная стеклообразная фаза (расплав). Тридимит образует плотные сростки, также присутствуют участки с выделением по границам зерен тридимита кристаллов кристобалита. Распределение аморфной фазы неоднородное, толщина пленок расплава достигает 4 – 6 мкм. Присутствуют отдельные перерожденные зерна кварца размером до 60 мкм.

В отсутствие ВЩП процесс перерождения тридимита протекает слабо. Образец без минерализаторов (масса 3) имеет видимую неоднородную структуру. Основной фазой в материале является β-кварц в виде крупных зерен. Фаза кристобалита не наблюдается, перерождение тридимита очень слабое, содержание данной фазы

составляет 15 – 20 %. Введение минерализаторов ожидаемо интенсифицирует процесс тридимитизации, однако структура образцов остается неоднородной. В присутствии СаО материал слагается кварцем, тридимитизация протекает слабо, неравномерно, кристаллы тридимита наблюдаются на поверхности зерен основной фазы. Распределение тридимита по объему материала неоднородное: наблюдаются участки с содержанием данной фазы как 3 – 5 %, так и 40 – 45 %. Сrostка по тридимиту не наблюдается, свободный расплав также отсутствует. При использовании Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в образце появляется примесная фаза фаялита (7 – 8 %), присутствует фаза кристобалита, также наблюдаются участки практически непереродившихся крупных зерен кварца размером 80 – 160 мкм (3 – 4 %). Тридимитизация протекает заметно, выявляются плотные сrostки с фаялитом.

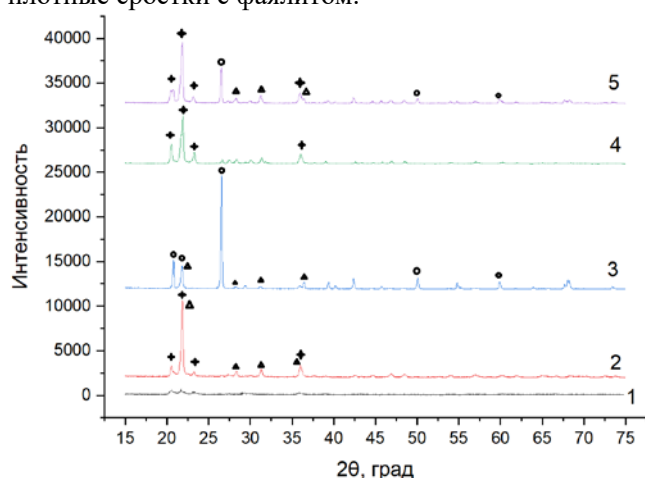


Рисунок 1. Дифрактограммы опытных масс после обжига: (+) – тридимит, (■) – кварц, (▲) – кристобалит

Полученные сведения о фазовом составе и микроструктуре образцов находятся в хорошем согласии с результатами расчета степени тридимитизации смесей, которую вычисляли по уравнению:

$$X = \frac{d_1 - d_2}{d_1 - d_3} \cdot 100 \quad (2)$$

где X – степень тридимитизации, %;  $d_1$  – плотность материала до обжига, г/см<sup>3</sup>;  $d_2$  – плотность материала после обжига, г/см<sup>3</sup>;  $d_3$  – плотность  $\gamma$ -тридимита, принимаемая равной 2,31 г/см<sup>3</sup>.

Плотность до обжига рассчитывали, исходя из парциальных вкладов каждого компонента, после

обжига – определяли методом ГП. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Полнота протекания тридимитизации в опытных смесях

Масса	Расчётная плотность до обжига, г/см <sup>3</sup>	Плотность после обжига, г/см <sup>3</sup>	Степень тридимитизации, %
1	2,56	2,33	92
2	2,60	2,33	93
3	2,64	2,57	21
4	2,74	2,38	84
5	2,80	2,47	67

Ожидаемо, отказ от минерализатора снижает выход реакции более чем в 4 раза, и для массы 3 степень тридимитизации составляет всего 21 %, что подтверждается данными инструментальных исследований. Введение традиционных минерализаторов (оксидов кальция и железа) повышает степень тридимитизации, в том числе за счет появления в обжиге жидкой фазы. Этот же механизм – перерождение через жидкую фазу, по-видимому, действует и в случае введения высокощелочной пыли: здесь достигается максимальная степень тридимитизации (порядка 90 %), что отчетливо наблюдается в структуре образцов.

### Заключение

Таким образом, применение в качестве введения в состав динасового огнеупора отходов рекуперации отработанных стелелитейных жидкостекольно-песчаных форм в форме пылевой фракции оказывается перспективным, поскольку дает возможность повысить степень превращения не менее чем на 10 % по сравнению с традиционными минерализаторами при снижении температуры обжига.

### Список литературы

- [1] Титов Н.Д., Степанов Ю.А. Технология литейного производства / М.: Машиностроение, 1974. – 472 с.
- [2] Пономаренко З.Г., Речнева А.Л., Капустин Ф.Л., Кашеев И.Д., Перепелицын В.А., Пономаренко А.А. Использование отработанных формовочных смесей в производстве огнеупоров // Новые огнеупоры. 2016. № 4. С. 10 – 12.
- [3] Кайнарский И.С. Динас: Теоретические основы, технология, свойства и служба / М.: Metallurgizdat, 1961. – 469 с.

УДК 666.946

Мясников А. К., Сычева Л.И.

## СИНТЕЗ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Мясников Арсений Кириллович – обучающийся 4 курса кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; *arsensenia@yandex.ru*

Сычева Людмила Ивановна – кандидат технических наук, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

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

*Статья посвящена исследованию процессов синтеза сульфоалюминатного клинкера с использованием техногенных отходов: фосфогипса и алюминатного шлака. Определены свойства сульфоалюминатного цемента с различным минералогическим составом.*

*Ключевые слова: сульфоалюминатный цемент, фосфогипс, алюминатный шлак, обжиг, спекание.*

## SYNTHESIS OF HIGH-ALUMINA CEMENT BASED ON THE CONCRETE BREAK OF STEEL LADLES

Myasnikov A.K.; Sycheva L.I.

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

*The article is devoted to the study of the synthesis processes of sulfoaluminate clinker using industrial waste: phosphogypsum and aluminate slag. The properties of sulfoaluminate cement with different mineralogical composition have been determined.*

*Key words: sulfoaluminous cement, phosphogypsum, aluminate slag, roasting, sintering, firing.*

**Введение**

Сульфоалюминатный цемент относится к группе специальных цементов, основным минералом которого является сульфоалюминат кальция. Термин «специальные цементы» применяют к гидравлическим вяжущим, которые, с учетом как физико-механической, так и минералогической природы, а также области своего применения обладают свойствами, отличными от свойств портландцемента.

Цементы на основе сульфоалюмината кальция принято считать экологичными материалами, так как при их производстве в атмосферу выделяется меньше  $\text{CO}_2$ , чем при производстве портландцемента, поскольку их можно производить при более низких температурах и из сырьевых смесей с меньшим содержанием известняка. В совокупности при производстве 1 т портландцементного клинкера выделяется максимум 0,98 т  $\text{CO}_2$ . При производстве 1 т сульфоалюминатного клинкера выделения  $\text{CO}_2$  будут составлять от 0,25 до 0,35 т в зависимости от состава [1].

Сульфоалюминатные цементы обладают рядом замечательных свойств по сравнению с другими гидравлическими вяжущими: ранние сроки схватывания, высокая водостойкость и коррозионная стойкость, возможность комплексного применения с другими видами вяжущих, в частности с ПЦ. Этот

цемент можно применять при отрицательных температурах и подвергать тепловлажностной обработке.

Основным минералом сульфоалюминатного цемента является сульфоалюминат кальция  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ . У него есть природный аналог. Это минерал иелимит –  $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$  [ $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}(\text{SO}_4)$ ] или  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ , который был впервые обнаружен в 1983 году на берегах Мертвого моря, он обладает кубической сингонией и объемной плотностью 2,58 г/куб. см. [2].

Большой вклад в изучение технологии сульфоалюминатного цемента внесли российские ученые И.В. Кравченко, Т.В. Кузнецова, Т.А. Атакузиев и др.

Целью данной работы явилось изучение влияния техногенных продуктов на процессы минералообразования и свойства сульфоалюминатного цемента.

**Исходные материалы**

Для получения сульфоалюминатного клинкера выбраны следующие сырьевые материалы: известняк, боксит, гипс, фосфогипс, алюминатный шлак (табл. 1).

Сульфатсодержащий компонент представлен природным гипсовым камнем и фосфогипсом. В качестве глиноземистого компонента выбраны природный боксит и алюминатный шлак – отход переработки алюминиевого лома.

Таблица 1. Химический состав сырьевых компонентов

Компонент	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	ППП	Прочие	Сумма
Известняк	4,33	3,40	0,80	54,50	0,20	0,15	35,68	0,00	99,06
Алюминатный шлак	9,00	57,00	3,00	2,00	4,00	0,00	3,00	2,00	80,00
Гипс	4,00	1,80	1,00	34,00	3,30	38,70	16,60	0,00	99,40
Фосфогипс	0,61	2,40	0,15	39,50	0,06	57,00	19,50	0,00	119,22
Боксит	14,6	54,2	9,70	1,94	1,40	0,68	17,50	0,00	100,2

По методике Т.В. Кузнецовой [3] были рассчитаны 4 сырьевых смеси, содержание которых отвечает следующим заданным требованиям: а) для всех составов количество сульфалюмината кальция максимально б) составы № 2 и № 4 в качестве сульфатного компонента содержат гипсовый камень, а составы № 1 и № 3 – фосфогипс в) в составах № 1 и № 2 содержание боксита ограничено 5 %, а в составе № 4 – 10 %.

Таблица 2. Составы сырьевых смесей для получения сульфалюминатного клинкера

Состав	Количество сырьевых компонентов, %				
	Известняк	Шлак	Гипс	Фосфогипс	Боксит
1	49,63	29,43	15,94	-	5,00
2	51,01	30,54	-	13,46	5,00
3	49,51	30,51	16,11	-	3,89
4	51,55	25,61	-	12,84	10,00

### Экспериментальная часть

Обжиг сырьевых смесей проводился при температурах 1200, 1250, 1300 и 1350°C. Экзотермическая выдержка образцов при заданной температуре обжига составила один час. Для ускорения и полноты протекания процессов клинкерообразования перед обжигом сырьевую смесь прессовали в форме таблеток при удельном давлении 250 кг/см<sup>2</sup>.

Температура обжига выбрана на основании результатов изучения последовательности процессов минералообразования при синтезе сульфалюмината кальция. Определение последовательности образования минералов в системе CaCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub> показало, что первыми продуктами обжига при температуре 800°C являются C<sub>2</sub>S и C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, образование которых идет параллельно, не зависимо друг от друга. Затем в результате взаимодействия C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> с CaSO<sub>4</sub> (900-1100°C) образуется сульфалюминат кальция, а при взаимодействии C<sub>2</sub>S с CaSO<sub>4</sub> (1000-1100°C) - сульфосиликат кальция. При температуре 1200°C 2(C<sub>2</sub>S)×C<sup>Ш</sup> начинает разлагаться с выделением C<sub>2</sub>S и CaSO<sub>4</sub>. Последний, взаимодействуя с C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, образует дополнительное количество C<sub>3</sub>A<sub>3</sub>C<sup>Ш</sup> [4].

По завершении обжига в образцах было определено содержание свободного оксида кальция, результаты представлены на рисунке 1. Во всех клинкерах присутствует CaO<sub>св</sub>. С увеличением температуры обжига содержание несвязанного оксида кальция уменьшается. Наибольшее количество CaO<sub>св</sub> обнаружено в составах № 1 и 3, где сырьевая смесь содержала природный гипсовый камень. Это говорит о том, что в присутствии фосфогипса (составы № 2 и 4) процессы клинкерообразования идут интенсивнее, чем в случае с природным гипсовым камнем. Это вызвано влиянием примесей в фосфогипсе и появлением клинкерного расплава при более низкой температуре.

При расчете всех сырьевых смесей сульфатный модуль (So) принимался равным 0,26, а алюминатный (Ao) – 1,82. При заданных параметрах расчета сырьевых смесей расчетное содержание сульфалюмината кальция в клинкере менялось незначительно – от 62 до 64%.

В результате были получены следующие составы сырьевых смесей (табл.2).

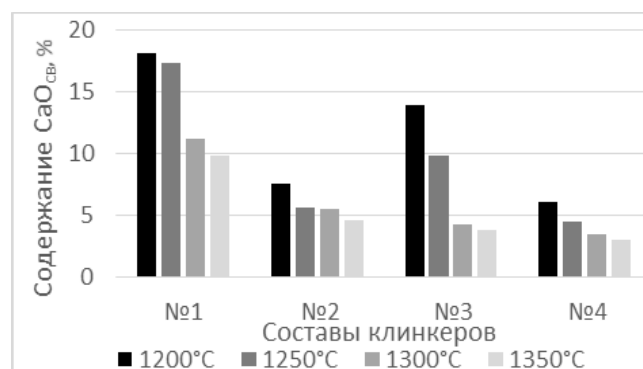


Рис.1. Влияние температуры обжига и состава сырьевой смеси на содержание CaO<sub>св</sub> в клинкере

При увеличении температуры обжига интенсифицируются процессы спекания, при этом объем конечного продукта, как правило, уменьшается. При измерении усадки сырьевой смеси в процессе обжига было замечено, что вплоть до температуры обжига 1250°C образцы становились рыхлыми и увеличивали линейные размеры на 5-8 %, хотя процессы декарбонизации и дегидратации сырьевых материалов завершились уже при более низких температурах. Возможно, это вызвано фазовыми превращениями соединений алюминатного шлака, в котором присутствует некоторое количество нитрида алюминия.

При увеличении температуры обжига до 1300°C и 1350°C в обжигаемых смесях появляется жидкая фаза, которая способствует уплотнению и усадке образцов. Размер образцов составов с фосфогипсом (№ 2 и 4) уменьшился в среднем на 20 – 22 %, образцы составов № 1 и 3 с природным гипсом имели минимальную усадку.

После обжига для всех образцов был проведен рентгенофазовый анализ, по результатам которого установлено, что во всех клинкерах не зависимо от температуры обжига основной фазой является майенит (4,89; 2,68; 2,44 Å). В образцах, обожженных при 1200°C, сульфалюминат кальция отсутствует. При температуре обжига 1250°C сульфалюминат кальция появился в образцах № 1 и 4. Наибольшее

количество сульфоалюмината кальция (3,76; 3,20; 4,43 Å) было обнаружено в обожженном при 1350°C образце состава № 4. В этом образце также присутствуют майенит (4,89; 2,68; 2,44 Å), CaSO<sub>4</sub> (3,500; 2,849Å) и C<sub>2</sub>S (4,65; 2,785, 2,189 Å).

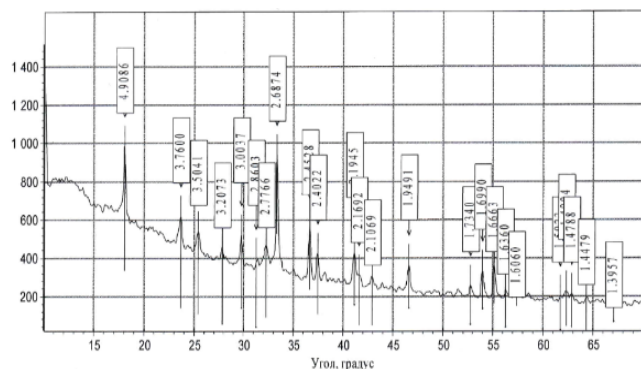


Рис. 2. Рентгенограмма обожженного при 1350°C образца состава № 4

Были проанализированы рентгенограммы образцов состава №4 при температурах 1250, 1300 и 1350°C и установлено, что с увеличением температуры обжига растет интенсивность дифракционных максимумов сульфоалюмината кальция (рис. 2, 3).

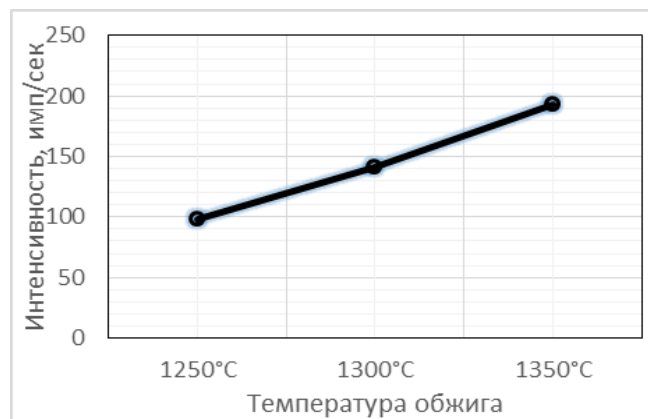


Рис.3. Интенсивность дифракционных максимумов в сульфоалюмината кальция

Анализ минералогических составов обожженных клинкеров показал, что для получения сульфоалюминатного клинкера необходимо увеличить содержание алюминатного компонента в

виде боксита или шлака и повысить температуру обжига до 1350°C. Стабильное образование майенита показывает термодинамическую устойчивость этой фазы в составе всех 4 сырьевых смесей.

Цемент из такого клинкера обладает короткими сроками схватывания: начало схватывания 3 минуты, конец схватывания 4 минуты. Для расширения промышленного использования такого цемента, очевидно, потребуется для замедления его сроков схватывания вводить добавку гипса. Цемент из такого клинкера обладает быстрым набором прочности. На первые сутки образцы из сульфоалюминатного цемента имели прочность на изгиб 4,9 МПа, а прочность на сжатие 14,4 МПа. На седьмые сутки прочность при изгибе составила 8,2 МПа, а при сжатии – 16,5 МПа.

### Заключение

Подтверждена возможность синтеза сульфоалюминатного цемента с использованием таких техногенных отходов, как фосфогипс и алюминатный шлак. Показано, что при получении сульфоалюминатного цемента температура обжига должна быть не ниже 1350°C.

Установлено, что синтезированные при температуре 1250 – 1300°C клинкера содержат большое количество минерала майенита, который обладает расширением при гидратации. Такие клинкера могут выступать в качестве компонента специальных расширяющихся добавок.

### Список литературы

1. Aranda M. A. G., De la Torre A. G. Eco-efficient concrete: 18. Sulfoaluminate cement. – Elsevier Inc. Chapters, 2013. – 488 с.
2. Научная база по минералогии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: // mindat.org URL: <https://www.mindat.org/min-1285.html>, свободный, - дата обращения: 7.12.2020
3. Кузнецова Т.В Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. М.: Стройиздат, 1986. – 206 с.
4. Атакузиев Т.А., Мирзаев Ф. М. Сульфоалюминатные цементы на основе фосфогипса. Ташкент: ФАН Узб. ССР, 1978. – 151 с.



УДК 546.05; 542.06; 661.831; 661.834; 666.29

Ожерельева Н.В., Макаров А.В.

**ВЛИЯНИЕ ДЕФЛОКУЛЯНТА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ «НАТРИЙ-КАЛЬЦИЙ-СИЛИКАТНОЕ СТЕКЛО – ВОДА»**

Ожерельева Наталья Витальевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры общей технологии силикатов; ozhereleva\_natalya\_vitalevna@muctr.ru.

Макаров Алексей Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры общей технологии силикатов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Важным требованием к материалу для 3D-печати технологией FDM является способность к экструдированности (инприцужности) и стабильности формы уложенных друг на друга печатных слоев. Эти характеристики определяются реологическими свойствами печатающего материала. Достижение необходимой вязкости зависит от взаимосвязи основного состава смеси и химических добавок, влияющих на реологию. В этой статье рассмотрены вопросы зависимости количества разжижающего дефлокулянта на стеклянную пасту на основе боя оконного стекла.*

*Ключевые слова: аналитическая химия, стекло, 3D-печать, реология, дефлокулянт*

**INFLUENCE OF DEFLOCULANT ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SODIUM-CALCIUM-SILICATE'S GLASS – WATER MIXTURE**Ozhereleva N.V.<sup>1</sup>, Makarov A.V.<sup>1</sup><sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*An important requirement for a material for 3D printing with FDM technology is the ability to extrude (syringability) and shape stability of the printed layers stacked on top of each other. These characteristics are determined by the rheological properties of the printing material. Achieving the required viscosity depends on the relationship between the basic composition of the mixture and chemical additives that affect the rheology. This article discusses the relationship between the amount of deflocculant thinning agent and glass paste based on broken window glass.*

*Keywords: analytical chemistry, glass, 3D printing, rheology, deflocculant*

**Введение**

3D-печать стеклянных материалов долгое время, по сравнению с другими материалами, была неосуществима и находилась на этапе начальной разработки из-за технологических ограничений материала. На данный момент существуют следующие разработки в этом направлении: печать 3D-печать однофазных, многокомпонентных стеклянных объектов путем экструзии материала в расплавленном состоянии [1], плавления стеклянных волокон с помощью лазера [2] и стереолитографического моделирования порошковых паст при комнатной температуре [3, 4].

Технология 3D-печати FDM подразумевает создание трёхмерных объектов за счёт нанесения последовательных слоёв материала, повторяющих контуры цифровой модели. Этот метод прост в применении и не требует дорогостоящего оборудования. Для разработки стекольных паст на основе боя оконного стекла для 3D-печати методом FDM нужно было подобрать состав стеклянной суспензии с необходимыми реологическими добавками.

Для определения реологических характеристик дисперсных систем был использовать ротационный вискозиметр, рабочий узел которого представляет собой систему цилиндров, в зазор между которыми помещается исследуемая система, проводятся измерения эффективной вязкости при

последовательно увеличивающихся нагрузках. По полученным данным строят реологические кривые течения и эффективной вязкости [5].

Измеряется крутящий момент  $M$ , действующий на этот элемент, и угловая скорость вращения ротора  $\omega$ . При условии, что зазор  $h$  между ротором и статором много меньше радиуса  $R$  ротора (или статора), скорость сдвига вычисляется по формуле (1), а напряжение — по формуле (2):

$$\gamma' = \omega R / h \quad (2)$$

$$\tau = M / 2\pi R^2 H \quad (3)$$

где  $H$  — глубина погружения силоизмерительного элемента прибора в исследуемый раствор.

Далее был произведен расчет  $\tau$  — напряжения сдвига (сдвиговое усилие), действующего на единицу площади поверхности ( $\text{Па}$ ),  $\gamma'$  — скорости сдвиговой деформации материала ( $\text{с}^{-1}$ ) и эффективной вязкости  $\eta$  ( $\text{Па}\cdot\text{с}$ ).

**Экспериментальная часть**

В качестве исходного компонента было использовано оконное стекло состава  $\text{SiO}_2$  — 70÷72 %;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 14÷15 %;  $\text{CaO}$  — 6,5÷7 %;  $\text{MgO}$  - 4 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 2 %.

Стекло было нарезано стеклорезом, подвержено измельчению на шаровой мельнице в течении 5 часов, просеяно через сито № 0,16 мм для отсеивания недомолотых частиц стекла.

Перед началом испытаний на основе испытаний на продавливаемость через шприц и устойчивость к седиментации, была выбрана начальная влажность смеси «натрий-кальций-силикатное стекло – вода» (таблица 1).

Таблица 1. Сопоставление составов разной влажности и необходимых для печати свойств

Влажность суспензии	Наблюдения
50%	Очень быстро седиментирует
45%	Продавливается через шприц, устойчиво к седиментации
40%	Продавливается через шприц, устойчиво к седиментации
35%	Не экструдируется через шприц, плохо течет
30%	Не экструдируется через шприц, плохо течет

По результатам наблюдений выбрана смесь с наименьшей влажностью – 40%, так как при дальнейшем обжиге вода будет испаряться и нарушать прочность образца.

Были приготовлены навески порошка стекла по 50 г, разведены водой до необходимой влажности. По каплям добавлялся дефлокулянт REOFLUX F 20 LR «lamberti spa». Для расчета веса, а далее доли капли дефлокулянта, было взвешено 10 капель и рассчитан средний вес капли. Масса 10 капель – 0,332 г. Масса 1 капли – 0,0332 г.

Измерение вязкости производилось на ротационном вискозиметре. Для каждого увеличения объемной доли дефлокулянта в смеси была приготовлена новая смесь «натрий-кальций-силикатное стекло – вода».

По полученным данным на ротационном вискозиметре построена зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для составов с разным содержанием дефлокулянта с приведенными экспонентами (рисунок 1).

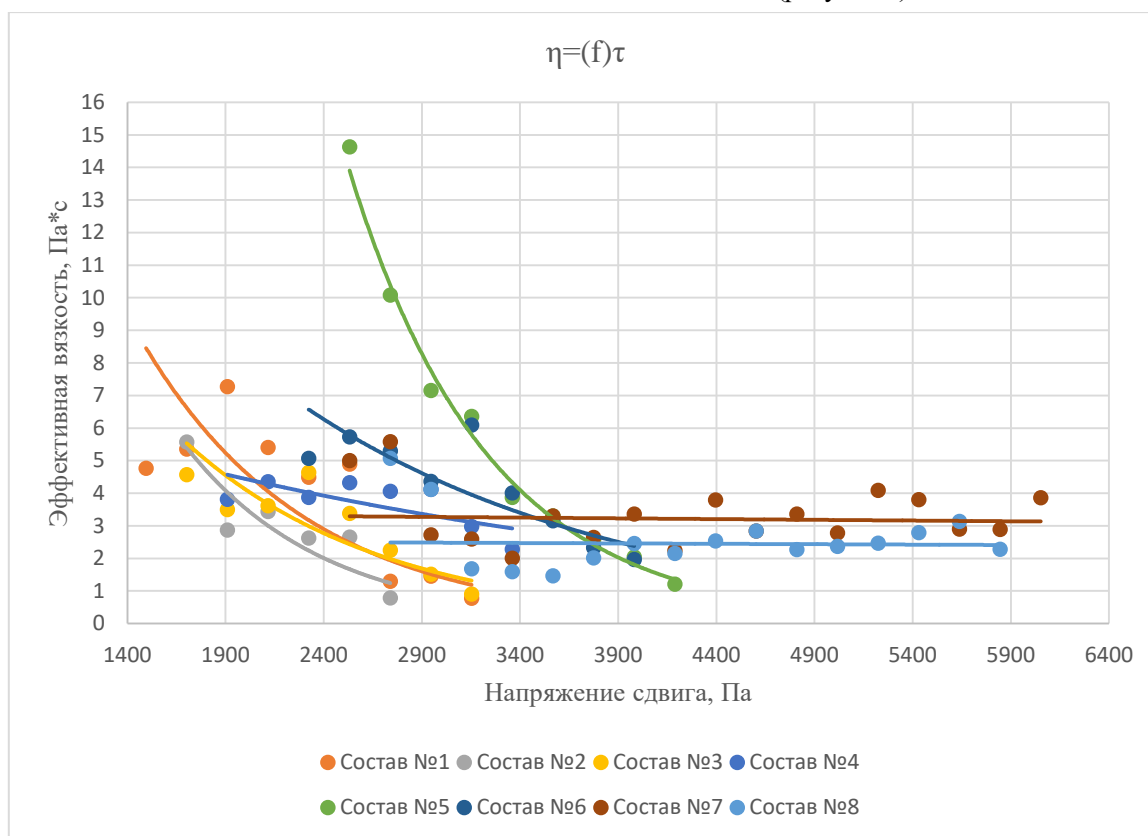


Рисунок 1. Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для составов с разным содержанием дефлокулянта с приведенными экспонентами Состав №1 (1 капля дефлокулянта или 0,07 масс. %), Состав №2 (2 капли дефлокулянта или 0,13 масс. %), Состав №3 (3 капли дефлокулянта или 0,20 масс. %), Состав №4 (4 капли дефлокулянта или 0,27 масс. %), Состав №5 (5 капель дефлокулянта или 0,33 масс. %), Состав №6 (6 капель дефлокулянта или 0,40 масс. %), Состав №7 (7 капель дефлокулянта или 0,46 масс. %), Состав №8 (8 капли дефлокулянта или 0,53 масс. %)

Измерения проводились при температуре 22°C.

При проведении экспериментов можно было наблюдать, что с увеличением массовой доли дефлокулянта увеличивается скорость седиментации смеси. При этом при отделении воды от дисперсной фазы также отделяется дефлокулянт (жидкость окрашена желтым цветом добавки).

При добавлении пластификатора наблюдается налипание смеси к стенкам цилиндров вискозиметра, что не наблюдалось при работе со смесью без пластификатора. При этом, чем больше доля пластификатора, тем интенсивнее налипание.

Также с увеличением массовой доли пластификатора смесь легче разжижается при нагрузке

и быстрее сгущается при ее отсутствии, так как обладает тиксотропными свойствами (способность субстанции уменьшать вязкость (разжижаться) от механического воздействия и увеличивать вязкость (сгущаться) в состоянии покоя) [6].

Начиная с состава №7 (7 капель дефлокулянта или 0,46 масс. %) из смеси самопроизвольно начинают выходить пузыри, масса становится очень текучей.

Эксперимент закончен на составе №9 (9 капель дефлокулянта или 0,60 масс. %), так как такое количество добавки вызвало сильного разжижение смеси.

По графику (рисунок 1) видно, что при достижения дефлокулянтам массового процента в 0,33 (состав №5), эффективная вязкость резко возрастает. А составы с еще большим содержанием добавки перестают менять вязкость при изменении напряжении сдвига, при этом вязкость снова падает.

Действие дефлокулянтов на смесь связано в основном с приобретением одноименной зарядности частиц суспензии при наличии отрицательно заряженных гидроксильных ионов, что ведет к отталкиванию их друг от друга и делает их подвижными. Также важно состояние водных пленок (оболочек) вокруг кремнеземистых частиц.

Опыт показывает, что излишняя добавка электролита (~0,33% от твердой массы вещества) приводит к загустеванию суспензии, а еще большая добавка (свыше 0,46 %) — снова с разжижению, но качество суспензии становится хуже, чем при малых добавках: она активно седиментирует. Слишком набухшие частицы разъединяются (распадаются), водная пленка вокруг них становится очень большой.

Дефлокулянт воздействует на физико-химические силы изучаемой суспензий и уменьшает их вязкость в основном из-за появления концентрирующихся вокруг глинистых частиц водных оболочек и наличия сил отталкивания между частицами.

Разжижающее действие дефлокулянтов предопределяется их адсорбцией на поверхности минеральных частиц и приданием им отрицательного заряда. Также в результате адсорбции на поверхности глинистых частиц могут образовываться защитные гидрофобные коллоиды, что приводит к уменьшению энергии сольватации самих частиц.

После достижения концентрации дефлокулянта в 0,46 % при пересчете на количество твердого вещества скорость деформации практически перестает зависеть от напряжения сдвига. Это говорит о том, что реологический характер течения суспензий изменяется с тиксотропного на ньютоновский.

### Заключение

Исследование влияния дефлокулянта на реологические свойства смеси «натрий-кальций-силикатное стекло – вода» показало, что излишняя добавка электролита (~0,33% от твердой массы вещества) приводит к загустеванию суспензии, а еще большая добавка (свыше 0,46 %) — снова с разжижению, но качество суспензии становится хуже, чем при малых добавках: она активно седиментирует. Составы с содержанием пластификатора свыше 0,46% перестают менять вязкость при изменении напряжении сдвига.

### Список литературы

1. Reda Mohammed Zaki, Clément Strutyński, Simon Kaser, Dominique Bernard. Direct 3D-printing of phosphate glass by fused deposition modeling // *Materials & Design*. - 2020. - V. 194. – 108957.
2. Луо, Дж. И др. Аддитивное производство прозрачного натриево-кальциевого стекла методом филаментной подачи. *J. Manuf. Sci. Англ.* – 2017. V. 139. - 061006.
3. Григорий Копиев. На 3D-принтере научились печатать стекла разных составов [Электронный ресурс]: - Режим доступа: <https://nplus1.ru/>– Дата обращения: 21.10.2020
4. Moore, D.G., Barbera, L., Masania, K. et al. Three-dimensional printing of multicomponent glasses using phase-separating resins. *Nat. Mater.* – 2020. - № 19. – P. 212–217.
5. И. Н. Тихомирова, А. В. Макаров, М.О. Сенина. Лабораторный практикум Технология производства силикатных материалов и способы их обработки. – 2018. – С. 105
6. Справочник химика. Т. 3. М.: Химия, 1964.

УДК 666.3.:9-129

Павлов С.С., Макаров Н.А.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ  $ZnO - SnO_2$ 

Павлов Степан Сергеевич – магистрант 2-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; stepanpahome@gmail.com.

Макаров Николай Александрович – доктор технических наук, профессор, заведующий 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 исследования влияния анионного состава на получение порошкового материала в системе  $ZnO - SnO_2$  золь-гель методом. Было выяснено, что наилучший состав ортостанната цинка получается при использовании сульфата цинка и хлорида олова (IV). По данным рентгенофазового анализа оптимальная температура синтеза материала составляет 1050 °С.*

*Ключевые слова: золь-гель, анионный состав, ортостаннат цинка.*

SOL-GEL SYNTHESIS OF MATERIALS IN THE SYSTEM  $ZnO - SnO_2$ 

Pavlov S. S.<sup>1</sup>, Makarov N. A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation.

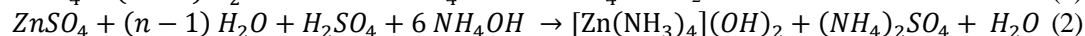
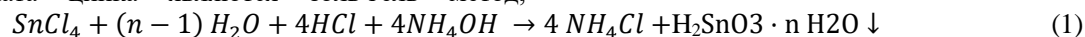
*The article discusses effect of the anionic composition on the preparation of powder material in the  $ZnO - SnO_2$  system by the sol-gel method has been investigated. It was found that the best composition of zinc orthostannate is obtained using zinc sulfate and tin (IV) chloride. According to the data of X-ray phase analysis, the optimum temperature for the synthesis of the material is 1050 °C.*

*Key words: sol-gel, anionic composition, zinc orthostannate.*

**Введение**

Бинарная система  $ZnO - SnO_2$ , в зависимости от соотношения исходных компонентов, может представлять собой два соединения:  $ZnSnO_3$  – метастаннат цинка со структурой перовскита и  $Zn_2SnO_4$  – ортостаннат цинка со структурой обратной шпинели [1]. При термообработке кристаллического метастанната он является стабильным при 300-500 °С, а ортостаннат – выше 600 °С [2]. В то же время, твердофазный синтез станнатов из оксидов возможен только при 800-1000 °С [2]. Ортостаннат цинка, является полупроводником n – типа, за счет своей высокой температурной стойкости и высокой подвижности электронов и низкой токсичности. Материал из ортостанната цинка ( $Zn_2SnO_4$ ) может использоваться в качестве литиевых аккумуляторов, фотокатализаторов [3] и газовых сенсоров [4]. Так же ортостаннат цинка имеет высокую электропроводность, термодинамическую стабильность, гладкую поверхность тонких пленок и высокое сопротивление царапанию.

Самыми перспективными методами получения ортостанната цинка являются золь-гель метод,



Полученный осадок ставили на сутки в сушильный шкаф при 80 °С. Синтез порошков проводили в печи в воздушной атмосфере при температурах 800 - 1300 °С с шагом 50 °С, скорость нагревания составляла 2 °С/мин, выдержка при конечных температурах – 2 ч (уравнение 3, 4, 5).



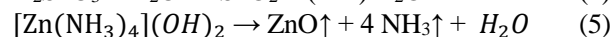
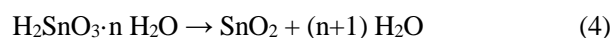
твердофазный синтез из оксидов, а также совместное осаждение солей [5]. Золь-гель метод является хорошо контролируемым, низкотемпературным, а также высокоэффективным методом получения гомогенных ультрадисперсных наноструктур.

Исследование представляет собой сравнение результатов взаимодействия солей цинка разного анионного состава с хлоридом олова (IV) и дальнейшее получение ортостанната цинка методом золь-гель синтеза.

**Экспериментальная часть**

Синтез золь-гель методом порошка системы  $ZnO - SnO_2$  производили с помощью хлорида олова (IV) и солей цинка разного анионного состава:  $(CH_3COO)_2Zn \times 2H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2$ ,  $ZnSO_4 \times 7H_2O$  и  $ZnCl_2$ . Растворение солей производили с помощью изобутанола при небольшой температуре.

После производили смешение растворов 2-х солей с помощью магнитной мешалки. Далее приливали водный раствор аммиака в недостатке, до появления творожистого белого осадка и смещения среды в щелочную сторону (уравнения 1, 2).

**Рентгенофазовый анализ (РФА)**

Фазовый состав полученных порошков исследовали при помощи рентгенофазового анализа. При использовании в качестве исходных компонентов хлорид цинка и олова (IV), продукт совместной

реакции не образуется (уравнение 6.). Это может быть связано с реакционной способностью хлорида цинка, который образует комплексное соединение хлорид

тетраамминцинка (II) [6], который в дальнейшем разлагается на хлорид цинка, не взаимодействующий с оксидом олова (IV) (уравнение 7).

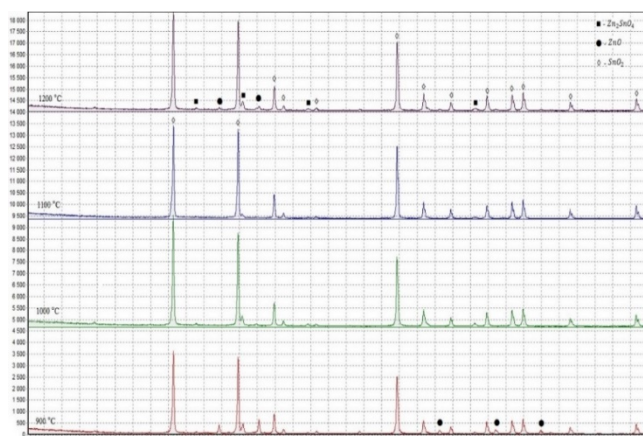
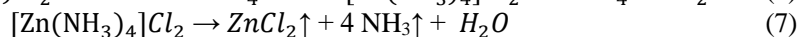
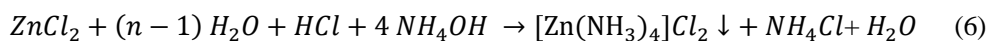


Рис. 1. Сравнение РФА порошков, полученных при использовании хлорида олова (IV), хлорида цинка при 900 – 1200 °С

На рис. 2 и 3 в качестве исходных солей цинка используется нитрат и ацетат. На рис. 3 наблюдается образование продукта при 1000 °С. Наличие в соединении цинка нитратной и ацетатной группы, способствуют образованию комплексного соединения гидроксид тетраамминцинка (II), который в свою очередь при нагревании образует оксид цинка и далее взаимодействует с оксидом олова (IV) с образованием ортостанната цинка.

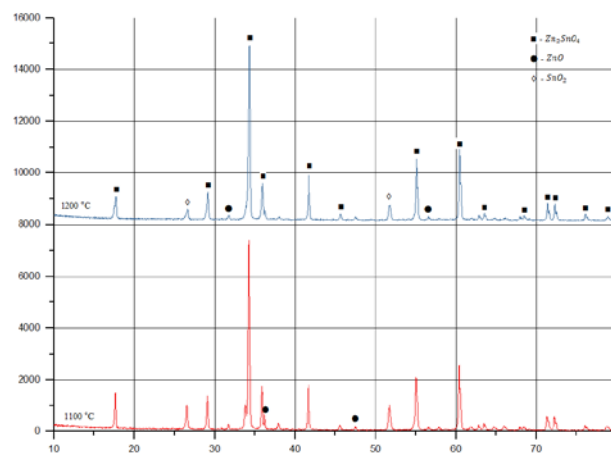


Рис. 3. Сравнение РФА порошков, полученных при использовании хлорида олова (IV), уксуснокислого цинка при 1100 – 1200 °С

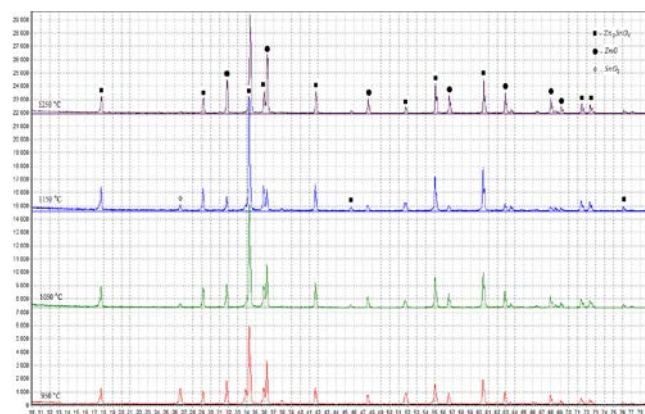


Рис. 4. Сравнение РФА порошков, полученных при использовании хлорида олова (IV), сульфата цинка при 950 – 1250 °С

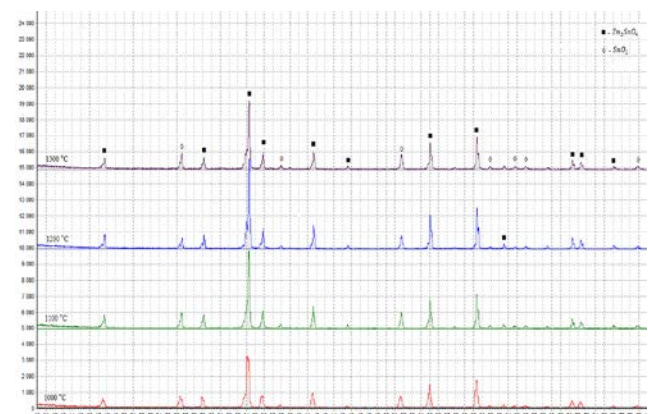


Рис. 2. Сравнение РФА порошков, полученных при использовании хлорида олова (IV), нитрата цинка при 1000 – 1300 °С

Исходя из полученных результатов, синтез ортостанната из оксидов цинка и олова происходит при 1050 °С при использовании сульфата цинка и хлорида олова в качестве исходных солей. На рис. 4 наблюдается наилучшая кристаллизация фазы ортостанната. Сульфат цинка является более реакционноспособным в сравнении с остальными солями.

Наилучшая кристаллизация продукта наблюдается при 1050 °С и использования в качестве исходных солей – сульфата цинка и хлорида олова (IV). Это может быть связано с активностью анионного состава соли цинка. Предполагается, что чем активнее кислота, образующая кислотный остаток соли, тем лучше идет реакция взаимодействия  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$  в  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ .

На рис. 5 (а) наблюдается заметная рекристаллизация зерен. При увеличении температуры материала до 1200 °С, зерна в поликристаллической структуре начинают срастаться. Также заметны хорошие ступеньки роста кристаллов. Структура поликристалла представляет собой сросшиеся кристаллы кубической формы размером от 2 до 5 мкм, образующие винтовые дислокации (рис. 5 (а)). На некоторых кристаллах заметно распределение трещин между кристаллами и по структуре зерна (рис. 5 (а)). С увеличение температуры кристаллы растут очень активно.

Фотография микроструктуры материала, синтезированного из хлорида цинка и хлорида олова (IV), расположена на рис. 5 (б). Структура представлена в виде не связанных зерен кристаллов оксида цинка и олова, цилиндрической формы, средним размером 0,5 – 1 мкм. Данный материал менее реакционно способный, чем остальные.

На рис. 6 (а) представлен материал, синтезированный из уксуснокислого цинка и хлорида олова (IV). Наблюдается существенный рост кристаллов. Поликристаллическая структура представляет собой слагающиеся зерна сферической формы, средним размером от 0,5 до 1,5 мкм.

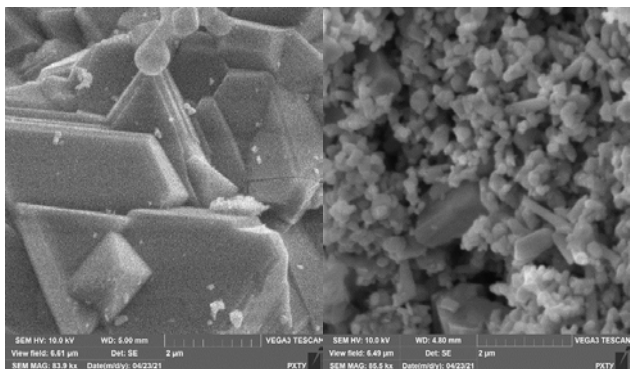


Рис. 5 (а, б) Фотографии микроструктуры материала  $Zn_2SnO_4$ , синтезированного из: а –  $ZnSO_4$  и  $SnCl_4$ , б –  $ZnCl_2$  и  $SnCl_4$ . Температура обжига  $1200^\circ C$ . Увеличения  $8000\times$

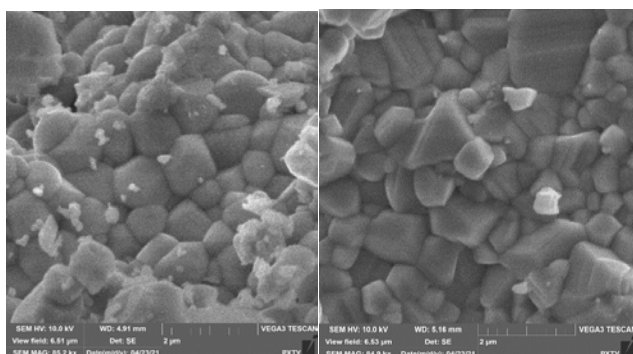


Рис. 6 (а, б) Фотографии микроструктуры материала  $Zn_2SnO_4$ , синтезированного из: а –  $(CH_3COO)_2Zn$  и  $SnCl_4$ , б –  $Zn(NO_3)_2$  и  $SnCl_4$ . Температура обжига  $1200^\circ C$ . Увеличения  $8000\times$

На рис. 6 (б) представлен материал, синтезированный из нитрата цинка и хлорида олова (IV). Наблюдается хорошая кристаллизация материала. Наблюдается ступенчатый рост кристаллов. Поликристаллическая структура материала представлена в виде призматических и тетраэдрических кристаллов со средним размером от 0,5 до 1,5 мкм, слагающихся между собой с образованием винтовых дислокаций.

#### Заключение

При использовании в качестве исходных компонентов хлорид цинка и олова (IV), продукт

совместной реакции не образуется. Это может быть связано с реакционной способностью хлорида цинка, который образует комплексное соединение хлорид тетраамминцинка (II).

Материалы, синтезированные из нитрата и ацетата цинка, образуют продукты реакции при  $1000^\circ C$ . Наличие в соединении цинка нитратной, сульфатной и ацетатной группы, способствуют образованию комплексного соединения гидроксид тетраамминцинка (II), который в свою очередь при нагревании образует оксид цинка и далее взаимодействует с оксидом олова (IV) с образованием ортоостанната цинка.

Микроструктура материала, синтезированная из сульфата, нитрата, уксуснокислого цинка и хлорида олова (IV), представлена хорошо выраженными кристаллами. Поликристаллическая структура состоит из связанных зерен различной формы, зависящей от анионного состава начальных компонентов. Явная рекристаллизация заметна после температуры  $1200^\circ C$ .

При использовании хлорида цинка и хлорида олова (IV) в качестве исходных компонентов, наблюдается плохой рост кристаллов. Структура представляет собой не связанные зерна, состоящие из оксида цинка и олова (IV). Хлорид цинка является менее реакционно способным в сравнении с остальными солями.

Наилучшая кристаллизация продукта наблюдается при  $1050^\circ C$  и использования в качестве исходных солей сульфата цинка и хлорида олова (IV). Сульфат цинка является более реакционноспособной солью.

#### Список литературы

1. Rama S., Avadhes Kumar Y., Chandkiram G. Synthesis and humidity sensing investigations of nanostructured  $ZnSnO_3$  // Journal of sensor technology, 2011. V. 1. P.116–124.
2. Zhengyong Yuan., Liangjie Yuan, Jutang S. Synthesis and properties of nanosized tin-zinc composite oxides as lithium storage materials // Front. Chem. China, 2007. V. 2(3). P.303-306.
3. Белоусов С. А., Носов А. А., Рембеза С. И., Кошелева Н. Н. Синтез и электрофизические свойства газочувствительных пленок  $Zn_2SnO_4$  // Известия ЮФУ, Технические науки, 2010. № 10. С. 19–27.
4. Yu J.H., Choi G.M. Current-voltage characteristics and selective CO detection of  $Zn_2SnO_4$  and  $ZnO/Zn_2SnO_4, SnO_2/Zn_2SnO_4$  layered-type sensors // Sensors and Actuators, 2001. V 72. P.141- 148.
5. Сидорак А. В., Шубин А. А., Иванов В. В., Николаева Н. С. Синтез порошков  $Zn_2SnO_4$  термообработкой соосажденных соединений // Журнал СФУ. Химия, 2011. Т. 4. № 3. С. 285–293.
6. Анисимов В.В., Сапрыкин А.В, Артемкина И.М., Макаров Н.А. Влияние анионного состава исходных солей на получение ортоостанната цинка золь-гель // Москва, Стекло и керамика, 2021, № 4.

УДК 621.793:666.3

Парамонова Н.Д., Данилов Е.А., Вартанян М.А.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ПЬЕЗОМАТЕРИАЛА ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД/ЦИРКОНАТ-ТИТАНАТ СВИНЦА С ТИПОМ СВЯЗНОСТИ 0-3

Парамонова Надежда Дмитриевна – аспирант 1-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, paramonova-nd@mail.ru;

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

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

Данилов Егор Андреевич – начальник лаборатории синтеза и исследований новых материалов;

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита», Россия, Москва, 111524, ул. Электродная, 2.

*Кратко описано получение и свойства пленочного композиционного пьезоэлектрического материала на основе полимерной матрицы из поливинилиденфторида (ПВДФ) и наполнителя пьезокерамики системы цирконата-титаната свинца (ЦТС) для различных электронных устройств. Рассмотрены несколько способов металлизации полученного материала, а именно – магнетронное напыление, нанесение токопроводящего состава и гальваническое серебрение.*

*Ключевые слова:* ЦТС, цирконат-титанат свинца, поливинилиденфторид, ПВДФ, металлизация.

## COMPARISON OF METALLIZATION METHODS OF FILM COMPOSITE PIEZOMATERIAL BASED ON POLYVINYLIDENE FLUORIDE AND LEAD ZIRCONATE-TITANATE CERAMICS

Paramonova N.D.<sup>1</sup>, Danilov E.A.<sup>2</sup>, Vartanyan M.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup>Joint Stock Company «Research Institute of graphite-based materials»

*Preparation and properties of a film composite piezoelectric material based on a polymer matrix of polyvinylidene fluoride (PVDF) and lead zirconate titanate (PZT) piezoelectric ceramics briefly described for various electronic devices. Several methods of the obtained material metallization are considered, namely, magnetron sputtering, application of conductive compound, and galvanic silvering.*

*Key words:* PZT, lead zirconate titanate, polyvinylidene fluoride, PVDF, metallization.

### Введение

В настоящее время для изготовления различных датчиков и электромеханических устройств широко используются материалы, обладающие пьезоэффектом, а именно – различные виды пьезоэлектрической керамики, например, пьезокерамика системы цирконата-титаната свинца (ЦТС). Однако такие материалы обладают рядом существенных недостатков, таких как высокий акустический импеданс, ограниченный частотный диапазон, хрупкость и др. [1]. Преодоление указанных недостатков возможно с помощью применения сегнетоэлектрических полимеров, среди которых наибольшее распространение получил поливинилиденфторид (ПВДФ) и его сополимеры [2]. В данной работе получен пленочный керамополимерный композиционный материал с типом связности 0-3, а также исследовано несколько способов его металлизации. Металлизацию можно проводить с использованием различных методов: вакуумная металлизация, гальваническое осаждение, химическое осаждение, газофазное осаждение и др.

### Материалы и методы исследований

Композиционные пленки толщиной от 160 до 210 мкм были получены методом центробежного литья суспензии на основе ПВДФ марки Ф-2МЭ и 25 масс.%

пьезокерамического материала ПКП-13. Адгезия оценивалась методом решетчатых надрезов по ГОСТ 15140.

### Металлизация материала

Для формирования серебряных электродов на поверхности полученного пьезоматериала были рассмотрены различные способы металлизации, такие как магнетронное напыление, нанесение токопроводящего клеевого состава и гальваническое серебрение. Магнетронное напыление осуществлялось с помощью распыления материала серебряной мишени-катода, бомбардировкой ионами рабочего газа (аргон 99,999%), образующимися в плазме аномального тлеющего разряда в магнитном поле с предварительной обработкой поверхности пленки воздушным тлеющим разрядом. Второй способ металлизации представлял собой нанесение токопроводящего состава на основе поливинилхлоридных смол и серебряных частиц.

Также были предприняты попытки осуществить металлизацию материала с помощью гальванического серебрения. Для гальванического серебрения металлов чаще всего применяется цианидный электролит, основным недостатком которого является высокая токсичность вследствие наличия цианистого калия в свободном состоянии. Наряду с цианидным

электролитом серебрения большое распространение получили бесцианистые электролиты серебрения. Современное развитие электроники и приборостроения приводит к переориентации технологии серебрения на получение серебряных покрытий из электролитов, не содержащих высокотоксичных цианистых солей, а также из композиционных электролитов с добавками высокотвердых дисперсных ингредиентов [3].

Известно, что материалы на основе полимерных материалов, таких как ПВДФ, не обладают достаточной

собственной электропроводностью, поэтому не могут напрямую подвергаться металлизации и требуют нанесения исходного затравочного слоя. В связи с этим изучения закономерностей гальванической металлизации были использованы медные пластинки толщиной 300-500 мкм, которые предварительно подвергались отжигу и обезжириванию. Был приготовлен трилонатный электролит, состав которого указан в таблице 1.

Таблица 1 – Состав трилонатного электролита

Компонент	Формула	Содержание, моль/л
Нитрат серебра	AgNO <sub>3</sub>	0,3
Этилендиаминтетрауксусная кислота (Трилон Б, ЭДТА)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,4
Гидроксид натрия	NaOH	0,8
Цитрат аммония	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,4
Аммиак водный	NH <sub>4</sub> OH	до pH 9,5 – 10,5

Гальваническая ячейка состояла из источника питания постоянного тока и графитового стержня в качестве инертного анода. Подаваемое напряжение составило 1,6 В, ток - 0,1 А. Зависимость толщины получаемого покрытия от времени представлена на рисунке 1. Снимки полученных покрытий тремя различными способами представлены на рисунке 2.

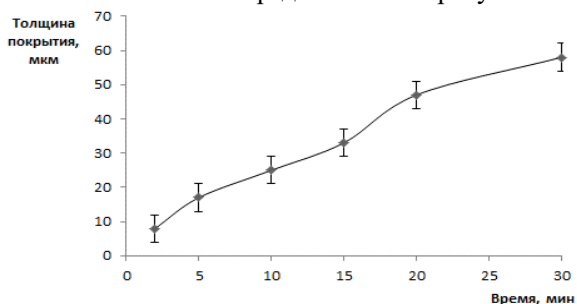


Рисунок 1. Зависимость толщины получаемого серебряного покрытия от времени гальванической металлизации

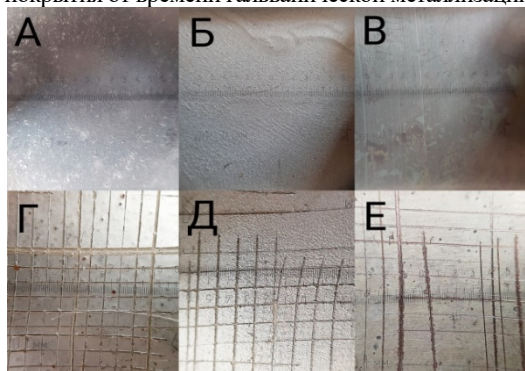


Рисунок 2. Металлизация пьезокомпозиата ПВДФ/ЦТС с помощью магнетронного напыления (А, Г), нанесения токопроводящего состава (Б, Д). Гальваническая металлизация медной пластинки (В, Е). Адгезия по методу решетчатых надрезов по ГОСТ 15140 (Г-Е). Увеличение 10х.

Адгезия покрытия, полученного с помощью магнетронного напыления, соответствует 1 баллу по ГОСТ 15140; данное покрытие равномерно по всей поверхности и обладает металлическим блеском. Аналогично проявляет себя гальваническое покрытие на медной пластинке. Покрытие на основе токопроводящего состава имеет более низкую адгезию к поверхности пьезопленки. Магнетронное напыление обеспечивает

низкое сопротивление покрытия (0,7-1,5 Ом), а покрытие токопроводящим составом – не менее 5,0 Ом.

Несмотря на высокие электрофизические и адгезионные (при условии предварительной плазмохимической обработки поверхности) характеристики, толщина покрытия, нанесенного методом магнетронного напыления, составляет не более 500 нм, чего недостаточно для последующей переработки материалов рядом способов (например, пайкой). Таким образом, требуется дополнение магнетронного покрытия менее качественными, но технологичными доращивающими слоями

#### Заключение

В настоящей работе получен пленочный керамополимерный композиционный материал и изучено три способа его металлизации: магнетронное напыление, нанесение токопроводящего состава и гальваническое серебрение. По результатам работы наилучшими характеристиками (металлический блеск, низкое сопротивление, хорошая адгезия к поверхности материала) обладает серебряное покрытие, полученное методом магнетронного напыления. Полученные результаты гальванического серебрения медных пластинок с помощью трилонатного электролита планируется в дальнейшем использовать для металлизации данных композитов, что затруднено в настоящий момент в связи с необходимостью нанесения исходного серебряного слоя. В целом, с точки зрения последующей переработки пленок в пьезоустройства представляется магнетронное напыление с последующим гальваническим осаждением.

#### Список литературы

- [1] Головнин В.А., Каплунов И.А., Малышкина О.В., Педько Б.Б., Мовчикова А.А. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов / Москва: Техносфера, 2017. – 272 с.
- [2] Кочервинский В.В. Сегнетоэлектрические свойства полимеров на основе винилиденфторида // Успехи химии. - 1999. - Т. 68. - № 10. - С. 904-943.
- [3] Патент RU 2652681 С2, от 26.10.2016. Электролит серебрения // Буров И.В., Азанов А.А., Медведицина Т.Н., Чернышев В.Е., Козлов И.С.



УДК 666.295.4, 745/749

Патрикеева А.В., Кирсанова С.В.

## ДЕКОРИРОВАНИЕ КЕРАМИКИ ГЛАЗУРЯМИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПИГМЕНТОВ

Патрикеева Анастасия Вадимовна – бакалавр 4-го года обучения кафедры общей технологии силикатов; anastasiya.pat@yandex.ru

Кирсанова Светлана Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры общей технологии силикатов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, улица Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1 стр. 4.

*В статье рассмотрены способы создания градиентного покрытия. Предложен новый вариант создания сиренево-синего цветового перехода на глазурованной поверхности керамики в один обжиг.*

*Ключевые слова: глазури, керамика, окись кобальта, декоративное покрытие*

## DECORATION OF CERAMICS WITH GLAZES BASED ON HEAT-SENSITIVE PIGMENTS

Patrikееva A.V.<sup>1</sup>, Kirsanova S.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article describes the ways to create a gradient coating. A new variant of creating a lilac-blue color transition on the glazed surface of ceramics in a single firing is proposed.*

*Key words: glazes, ceramics, cobalt oxide, decorative coating*

Керамические изделия, используемые для бытовых или декоративных целей, традиционно имеют глазурное покрытие. При изменении состава глазури, условий обжига или температуры обжига, меняется внешний облик стекловидного покрытия. Глазурное покрытие может быть цветным, матовым или блестящим, однотонным или с внешним эффектом.

Керамический черепок может быть покрыт одним составом глазури или несколькими, можно задекорировать покрытие, делая резкие или градиентные переходы. Чтобы получить градиентную глазурь, суспензию наносят напылением или используют потечные легкоплавкие глазурные составы. При нанесении глазури напылением суспензия наносится равномерно, однако важны правильные настройки краскопульта и умение мастера, чтобы добиться градиентного перехода. При использовании потечных глазури, переход между составами может остаться резким после обжига. Так же такие составы тяжело контролировать, они могут растечься не так, как задумывал автор.

Еще одной проблемой при использовании более 2-х составов глазури может стать их подбор. Необходимо использовать глазури с близкими значениями, для получения бездефектную поверхность.

Однако есть способ создания градиентной поверхности, при котором используется только один состав глазури. Эксперименты с такими составами проходили ранее на кафедре общей технологии силикатов. В ходе исследований в глазурную суспензию добавлялись термочувствительные пигменты, которые при разных температурных интервалах, применимых к конкретному составу, давали разные цвета. Но для достижения градиента с такой глазурью требовалась разность температур или условий в печи при политем обжиге. Чтобы решить

это проблему, обжиг проводили в градиентной печи, которая давала разность температур в каком-либо направлении. Однако такое оборудование считается редким и дорогим. Так же по всей площади изделия будет только один цветовой переход, в таком случае невозможно сделать рисунок.

Термочувствительные глазури обычно имеют в своем составе неорганические пигменты. Это связано с тем, что органика меняет свой цвет при низких температурах до 100 °С, а глазурь плавится при более высоких значениях. Пигменты могут иметь один или несколько цветовых переходов. Так же важно учитывать обратимость цвета термочувствительных глазури. Если декоративность керамического изделия заключается в градиентных переходах в строго определенных местах, то важно чтобы глазурь была необратимой, то есть после обжига не восстанавливала свой цвет при охлаждении и проходе критической температурной точки.

Так же при исследовании рынка сиреневых керамических глазури было выявлено, что на данный момент в открытом доступе находятся глазурные составы фирм Incolour и Jinying, которые представляют собой системы Sn-Cr и Zr-Si-Cd-S-Se. Глазури с содержанием окисей кобальта представлены в синих или сине-зеленых оттенках.

Исходя из всех проблем технологии изготовления цветных градиентных глазури, целью данной работы стал поиск новых способов создания цветового сиренево-синего перехода в глазурном покрытии на основе кобальта, используя отходы производства.

В качестве керамической подложки использовалась ПФЛ-1 и шамотная масса S-6015 [6]. Масса ПФЛ-1 имеет большую разницу КТР с исследованным составом, что дало сильный дефект, шамотная масса S-6015 подошла по своим характеристикам (Таблица 1) для экспериментов.

Таблица 1. Свойства шамотной массы S-6015

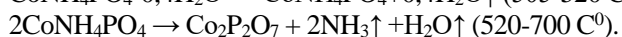
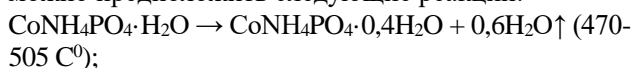
Температура обжига	Усадка, %	Водопоглощение, %	КТР, $\times 10^{-7}$
1000 °С	4-5	16-18	58
1150 °С	7-8	11-12	66
1200 °С	9-10	8-9	69

Для основы состава для глазурного слоя взяты 4 глазури: S-0101, S-0102, S-0109, S-0121. Первые три состава дали ожидаемый синий цвет, только непотечная прозрачная боросиликатная глазурь S-0121 [6], имеющая следующий состав по формуле Зегера (Таблица 2), дала сиреневую зону при термической обработке.

Таблица 2. Состав глазури S-0121

Формула Зегера			Соотношение основных оксидов
0,470 Na <sub>2</sub> O	1,747 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,657 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,132 SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 12,377 (SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ):Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 15,037 КТР = 62,6 $10^{-7}$
0,286 K <sub>2</sub> O			
0,128 CaO			
0,117 MgO			

Для окрашивания использовался пигмент CoNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Пигмент используется в качестве цветных термоиндикаторов, как обратимых, так и необратимых. Обратимые термоиндикаторы применяются при низкой температуре до 120 °С, необратимые до 1000 °С. При разложении вещества можно предположить следующие реакции:



Именно пирофосфат кобальта, входя в глазурное покрытие в качестве молекулярного красителя, дает неожиданный сиреневый цвет. Дальнейшее разложение данного красителя в окислительной среде (на воздухе) приводит к изменению степени окисления с II до III, в результате возникают области ярко-синего цвета.

Пигмент добавлялся в глазурь S-0121 в количестве 1, 4 и 5 мас. %. В состав добавлялась вода, перемешивалась пестиком около 2-3 минут. Поверхность предварительно обожжённого керамического черепка протиралась от пыли влажной губкой. При обжиге керамики на 1050 °С, КТР черепка был приближен к КТР глазури, что дало ожидаемое ровное стекловидное покрытие. При других температурах обжига глазурь давала декоративный эффект.

Суспензия наносилась на керамическую поверхность несколькими способами: кисточкой, поливом, окунанием, распылением. От способа нанесения зависело количество добавленной воды в сухую смесь, и как следствие толщина покрытия. При использовании способа окунания и полива слой получался толстый, что давало эффект потрескавшейся поверхности. Такой эффект можно использовать, как декоративный. Распыление давало возможность сделать слой наиболее тонким, что позволяло добиться ровной глазурной поверхности. После глазури остается высыхать.

Для нагрева использовались следующие способы: нанесение алюминиевого шлака Подгорецкого завода, нагрев газовой горелкой. Исходя из результатов рентгено-флуоресцентного элементного

анализа, шлак имеет следующий молекулярный состав (Рис. 1). При использовании газовой горелки глазурь предварительно обжигается в печи при температуре 800 °С. При данной температуре глазурь приобретает сиреневый оттенок. После обжига и полного остывания керамического образца с глазурью горелкой проходится по поверхности, нагревая докрасна стекловидный слой. Первые минуты остывания места нагрева дают синий оттенок, после полного остывания глазурь приобретает свой первоначальный цвет. Предположительно это связано с тем, что присутствует слабая восстановительная среда.

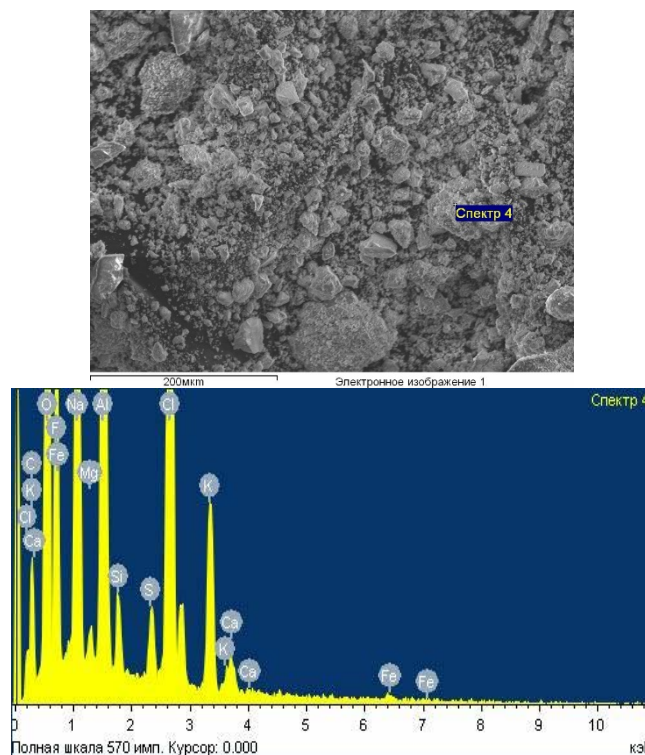


Рис. 1. Результаты анализа алюминиевого шлака Подгорецкого завода

При использовании другого способа на плоскую поверхность сверху наносится алюминиевый шлак. Состав можно использовать только на плоской поверхности из-за того, что он находится в сухом

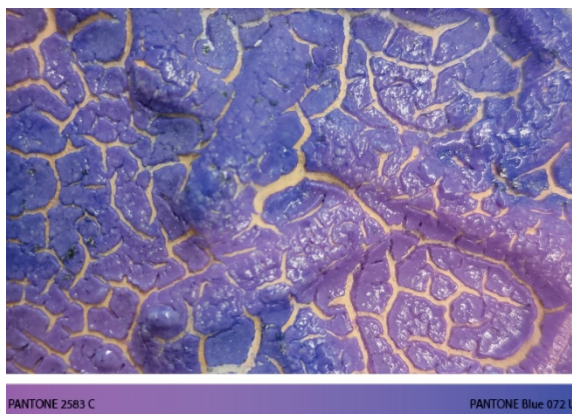
сыпучем состоянии, в жидком виде его использовать нельзя. Образцы обжигались при температуре 700, 800, 900, 1000 °С. Алюминиевый шлак используется для дополнительного нагрева зон глазурного слоя, которые находятся под ним. Дополнительно прогреваются зоны по радиусу от шлака. Благодаря градиентному распределению температур от прогретого шлака цветовой переход получается мягким.

При температурах 700 и 800 °С был получен градиентный переход. При 700 °С глазурь не

проплавилась, имеет цветовой переход от серо-розового к грязно-зеленому с тонким сине-фиолетовым переходом между цветами. При 800 °С глазурь проплавилась, имеет переход от малинового до синего (цвет от нагрева шлаком) (Рис. 2). Градиентный переход получается мягким. На местах, где не наносился шлак, глазурь блестящая, в местах нанесения – матовая. Глазурное покрытие имеет цветовой переход от PANTONE 2583 C до PANTONE Blue 072 U.



а)



б)

Рис.2 Смесь S-0121 + 4%  $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , нанесенный на поверхность шамотной массы S-6015 методом полива(а) образец до обжига, (б) образец после обжига

В ходе проведения экспериментов было установлено, что алюминиевый шлак во время обжига разогревается до температуры примерно на 80 °С выше температуры в печи этого достаточно, чтобы создать градиент на поверхности глазури. Площадь разогретой от шлака поверхности зависит от его количества.

Преимуществом смеси S-0121 + 4%  $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  можно считать отсутствие аналогов глазури с пигментом окиси кобальта в составе, которые дают сиреневый цвет. Кроме этого от температуры утильного обжига керамической подложки и толщины глазурного слоя зависит характер покрытия. Для создания дополнительной декоративности глазури можно отойти от идеальной методики изготовления изделия, которая позволяет создать ровное покрытие.

Так же помимо прекрасного градиентного окрашивания глазури применение данного способа дает возможность повторного использования отходов промышленности.

*Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева.*

#### Список литературы

1. Е.И. Орлов Глазури, эмали, керамические краски и массы в 2 ч. – М., 1937, 274 с.
2. Л. М. Блюмен Глазури — М.: Стройиздат, 1954. - 171 с.
3. Б. Г. Абрамович, В. Ф. Картавец Цветовые индикаторы температуры, «Энергия», 1978, 215 с, ил.
4. Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин Химия и технология пигментов, ГОСХИМИЗДАТ, 1960 – 757 с.
5. А. И. Миклашевский Технология художественной керамики — Ленинград, 1971. — 302 с., ил.
6. Лаборатория керамики [Электронный ресурс] // офиц. сайт. Москва, — URL: <https://portalkeramiki.ru> (дата обращения 02.04.2020).

УДК 666.9; 691.5

Пламядяла В.В., Потапова Е.Н.

## ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА СМЕСИ НА ОСНОВЕ ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО

**Пламядяла Виктория Викторовна**, студентка 4 курса бакалавриата факультета неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

e-mail: [vip.vika3000@mail.ru](mailto:vip.vika3000@mail.ru)

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

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

*Данная статья затрагивает актуальность применения гипсоцементно-пуццоланового вяжущего, модифицированного комплексом функциональных добавок, при производстве сухих материалов. Получено гипсоцементно-пуццолановое вяжущее на основе портландцемента, гипсового вяжущего и активной минеральной добавки – метакаолин. Методом симплекс-решетчатого планирования эксперимента определены оптимальные концентрации добавок. Проведены прочностные испытания в возрасте 28 суток на сжатие и изгиб.*

**Ключевые слова:** гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, модифицирующие добавки, оптимизация состава, прочность.

## OPTIMIZATION OF MIXTURE COMPOSITION ON THE BASIS GYPSUM-CEMENT-POZZOLAN BINDER

Plamadyala Victoria Viktorovna, Potapova Ekaterina Nikolaevna

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

*This article touches upon the relevance of the use of gypsum-cement-pozzolan binder, modified with a complex of functional additives, in the production of dry materials. A gypsum-cement-pozzolan binder was obtained on the basis of Portland cement, a gypsum binder and an active mineral additive - metakaolin. The optimal concentration of additives was determined by the method of simplex-lattice planning of the experiment. Strength tests were carried out at the age of 28 days for compression and bending.*

**Keywords:** gypsum-cement-pozzolan binder, modifying additives, composition optimization, strength.

Строительные смеси, в основе которых лежат гипсовые вяжущие с каждым днём находят всё большее применение в штукатурных работах, при производстве панелей для перегородок и получения гипсоцементно-пуццолановых вяжущих (ГЦПВ).

В современном мире с каждым днём набирает популярность водостойкий гипсовый материал – гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, получаемое путём смешивания гипсового вяжущего (50-70%), цемента (15-25%) и кислой активной минеральной добавки (АМД) (10-25%). Соотношение между количеством цемента и АМД определяется по специальной методике, указанной в [1]. Активная пуццолановая добавка обеспечивает стабильность затвердевшего камня, связывает гидроксид кальция в гидросиликаты кальция, тем самым увеличивая прочность и водостойкость.

Характеристики гипсоцементно-пуццоланового вяжущего зависят как от соотношения входящих в него компонентов, так и от используемых модифицирующих функциональных добавок, введением которых можно регулировать его свойства. Добавки, которые регулируют основные строительно-технические свойства цемента, указаны в стандарте ГОСТ 24640-91 [2].

В работе были использованы гипсовое вяжущее производства ООО «Русгипс» марки Г-5 (II), портландцемент ЦЕМ I 42,5Н производства ООО

«ХайдельбергЦемент Рус», активная минеральная добавка метакаолин ООО «МетаРус». Для модифицирования состава и структуры гипсоцементно-пуццоланового вяжущего были взяты гиперпластификатор Melflux 5581 (ГП), редиспергируемый полимерный порошок Vinnapas LL 5999/2 (РПП), эфир целлюлозы Mecellose 7117 (ЭЦ). Состав ГЦПВ был подобран по методике ТУ 21-31-62-89 [3], благодаря которому было разработано вяжущее (табл.1).

Таблица 1. Состав гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

Наименование материала	Гипсовое вяжущее	Портландцемент	Метакаолин
Содержание в составе ГЦПВ, масс. %	57,2	35,7	7,1

С целью сокращения количества экспериментов для поиска оптимального состава гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с функциональными добавками было использовано симплекс-решетчатое планирование эксперимента.

Варианты составов гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с комплексом добавок представлены в таблице 2.

Важной характеристикой любого вяжущего является нормальная густота, которая определяет удобоукладываемость теста, с одной стороны. С другой стороны, дополнительно введенная в систему вода обуславливает повышенную пористость затвердевшего вяжущего и снижение его прочности.

Таблица 2. Составы гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с комплексом функциональных добавок

Компонент	Составы ГЦПВ, содержание добавок мас. %						
	1	2	3	4	5	6	7
ГП	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,17
РПП	0,3	0,7	0,3	0,5	0,5	0,3	0,43
ЭЦ	0,1	0,1	0,5	0,1	0,3	0,3	0,23

Поэтому на практике стремятся понизить количество воды затворения, что можно достигнуть путем применения водоредуцирующих добавок. Современные водоредуцирующие добавки – гиперпластификаторы, снижая водопотребность на 20-40 %, увеличивают подвижность строительного теста, что приводит к повышению прочности, плотности и однородности затвердевшего цементного камня. При этом механизм действия гиперпластификатора основан на электростатическом отталкивании и стерическом (пространственном) эффекте, который достигается с помощью боковых гидрофобных полиэфирных цепей молекул поликарбоксилатного эфира [4].

Для получения плотной структуры используют редиспергируемый полимерный порошок, который после перемешивания с водой образует водяную дисперсионную систему со всеми присущими им характеристиками и функциями полимерных вяжущих веществ. Коллоидный полимер – это латекс. В коллоидном латексе частицы полимера равномерно распределены в смеси; при твердении происходит испарение воды, и наблюдается сближение частиц

РПП. При дальнейшем удалении воды частицы сближаются ещё сильнее, наблюдается плотная упаковка или деформация частиц. На завершающем этапе образуется полимерная пленка, склеивающая вместе частицы гидратных новообразований, не прореагировавших вяжущих и наполнителя. Это усиливает структуру строительной растворной смеси и обеспечивает адгезию на поверхности раздела строительной смеси и основания [4].

И еще одна функциональная добавка, без которой сложно удержать воду в твердеющей системе – это эфир целлюлозы. Водоудерживающая добавка повышает водоудерживающие свойства растворной смеси до 98 %. При этом происходит повышение адгезии растворной смеси, придание ей тиксотропных свойств. Одновременно с этим наблюдается замедление скорости гидратации вяжущего за счет образования сольватных или гидратных оболочек вокруг молекул эфира целлюлозы, что приводит к резкому увеличению вязкости водных растворов и снижению их подвижности. Происходит образование пленок на границе раздела раствор – воздух или раствор – подложка, препятствующих испарению воды.

Таким образом, для получения качественного вяжущего необходимо применять указанные добавки одновременно, что и вызывает необходимость определения оптимального соотношения между ними.

Нормальная густота (НГ) ГЦПВ без добавок составила 45,0 % (таблица 3). Введение функциональных добавок приводит к снижению значений НГ, за исключением состава 3, содержавшего 0,5 % эфира целлюлозы. Можно предположить, что составы с меньшим количеством воды затворения будут характеризоваться пониженной пористостью и повышенной прочностью затвердевшего камня.

Таблица 3.. Влияние функциональных добавок на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

Составы ГЦПВ	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин		Пористость, %	Водостойкость, К <sub>p</sub>
		начало	конец		
Бездобавочный	45,0	1,0	1,5	17,0	0,6
1	36,0	2,3	3,3	8,8	0,8
2	38,0	2,5	3,0	11,5	0,4
3	48,0	4,0	5,0	17	0,6
4	37,0	2,0	3,0	8,3	0,8
5	45,0	3,0	4,0	15,7	0,7
6	40,0	2,3	3,3	14,4	0,4
7	40,0	3,0	4,0	16,4	0,5

Сроки схватывания чистого гипсоцементно-пуццоланового вяжущего очень короткие: начало – 1 мин и конец – 1,5 мин. С добавлением комплекса модифицирующих добавок сроки схватывания всех составов ГЦПВ незначительно увеличились относительно бездобавочного состава. Благодаря органической добавке – эфиру целлюлозы, увеличилась живучесть растворной смеси и время конца схватывания с 1,5 до 5 мин.

Испытания образцов на прочность при изгибе и сжатии проводили в возрасте 1, 3, 7, 14, 21 и 28 сут (рисунок 1). Наибольшую прочность в возрасте 28 сут, как при изгибе (15,3 МПа), так и при сжатии (29,2 МПа), показал состав 1, это связано со значительным количеством гиперпластификатора и редиспергируемого полимерного порошка (по 0,3%), и одновременно с наименьшим количеством водоудерживающей добавки – эфира целлюлозы.

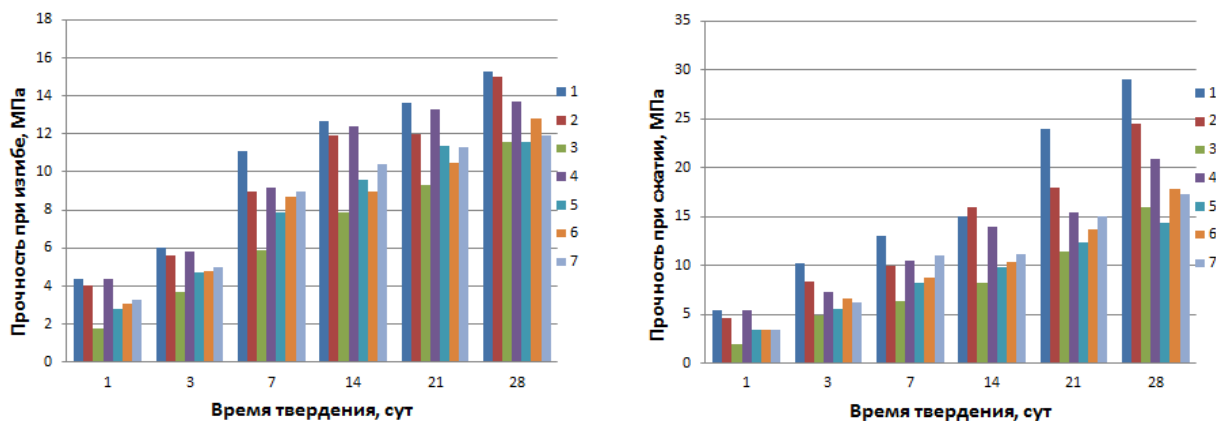


Рис. 1. Кинетика твердения составов гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с добавками при изгибе (слева) и сжатии (справа)

С использованием метода планирования эксперимента в виде симплекс-решетки неполного третьего порядка, были получены уравнения регрессии, на основании которых были построены изолинии для разных свойств. На рисунке 2 показано изменение прочностных характеристик ГЦПВ при введении гиперпластификатора, РПП и эфира целлюлозы. Анализ полученных зависимостей показывает, что максимальной прочностью характеризуются составы с повышенным содержанием гиперпластификатора, наименьшей – с высоким содержанием эфира целлюлозы. Значения пористости и водостойкости (коэффициента

размягчения) ГЦПВ, твердевшего 28 сут, полностью коррелируют с данными по прочности.

В результате анализа полученных результатов были определены содержания добавок, при введении которых прочность ГЦПВ в возрасте 28 сут при изгибе возросла с 8,8 до 15,3 МПа, при сжатии – с 18,6 до 29 МПа, пористость понизилась с 17 до 8,3 %, а водостойкость возросла с 0,6 до 0,8. Для определения содержания функциональных модифицирующих добавок в составе комплекса по каждому из полученных уравнений был определен экстремум значения – минимум для показателей НГ и пористости, и максимум – для прочности и водостойкости (таблица 4).

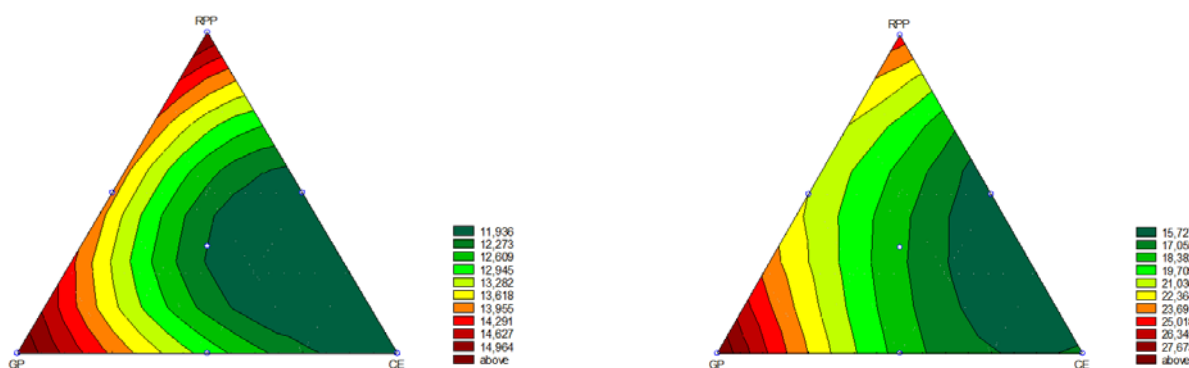


Рис. 2. Влияние функциональных добавок на прочность ГЦПВ (28 сут.) при изгибе (слева) и сжатии (справа)

Таблица 4. Экстремумы параметров гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

Параметр	Экстремум	Значение	x	y	z	ГП	РПП	ЭЦ
нг	min	<b>36,0</b>	1,00	0,00	0,00	0,3	0,3	0,1
σ-изгиб 28	max	<b>15,3</b>	1,00	0,00	0,00	0,3	0,3	0,1
σ-сжатие 28	max	<b>29</b>	1,00	0,00	0,00	0,3	0,3	0,1
Водостойкость	max	<b>0,8</b>	0,75	0,25	0,00	0,25	0,4	0,1

Таким образом, при введении в гипсоцементно-пуццолановое усреднённое значение комплекса добавок: гиперпластификатор Melflux 5581- 0,28 %, редиспергируемый полимерный порошок Vinnapas LL 5999/2 – 0,35 % и эфир целлюлозы Mecellose 7117- 0,1 %, возможно получение прочного и водостойкого гипсового вяжущего.

### Список литературы

1. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник. М.: АСВ, 2004. 488 с.
2. ГОСТ 24640-91. Добавки для цементов. Классификация.
3. ТУ 21-31-62-89 Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее вещество. Технические условия. М.: Издательство стандартов. 1989. 19 с.
4. Потапова Е. Н. Технология сухих строительных смесей. Материалы для производства сухих строительных смесей. М.: РХТУ. 2020. 156 с.

УДК 666.112.2

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

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ БИНАРНЫХ ЩЕЛОЧЕСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Помигуева Алёна Игоревна, аспирант 3-го года обучения кафедры химической технологии стекла и ситаллов [alena\\_kurina@mail.ru](mailto:alena_kurina@mail.ru)

Попова Анастасия Эдуардовна, студент 4-го года обучения кафедры химической технологии стекла и ситаллов

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

Лотарев Сергей Викторович, к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов

Сигаев Владимир Николаевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Мнусская площадь, д. 9

*В работе исследованы условия формирования двулучепреломляющих нанопериодических структур (нанорешёток) под действием пучка фемтосекундного лазера в объёме бинарных стёкол составов  $15K_2O \cdot 85SiO_2$  и  $20K_2O \cdot 80SiO_2$ . Определена зависимость фазового сдвига между компонентами проходящем через нанорешетку света от количества энергии и длительности лазерных импульсов, сформировавших ее. Установлено влияние типа катиона-модификатора на процесс формирования нанорешёток.*

*Ключевые слова: натриевогерманатные стекла, калиевосиликатные стёкла, фемтосекундное лазерное модифицирование, поляризационно – зависимое двулучепреломление, нанорешетки, фазовый сдвиг.*

## MODIFICATION OF BINARY ALKALI-CONTAINING GLASSES BY FEMTOSECOND-LASER PULSES

Pomigueva A.I., Popova A.E., Fedotov S.S., Lotarev S.V., Sigaev V.N.

Mendelev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

*In this study, conditions of inscription of birefringent nanoperiodical structures (nanogratings) in the bulk of binary  $15K_2O \cdot 85SiO_2$  and  $20K_2O \cdot 80SiO_2$  glasses by the femtosecond laser beam have been investigated. The dependence of optical retardance of the nanograting on the laser pulse number, energy and duration which were applied to inscribe it is determined. The effect of the modifying cation type on the formation of nanogratings is revealed.*

*Keywords: sodium germanate glass, sodium silicate glass, femtosecond laser modification, polarization-dependent birefringence, nanogratings, retardance of the nanograting.*

Тенденция к миниатюризации электронных и оптических устройств обуславливает потребности в разработке новых методов и технологий микромодифицирования материалов. Особое место среди таких инструментов микромодифицирования занимают фемтосекундные лазеры. Воздействуя на прозрачные диэлектрики сфокусированным пучком фемтосекундного лазера можно локально менять химический состав стекла [1], показатель преломления [2], выделять кристаллическую фазу [3], формировать двулучепреломляющие микрообласти [4] в глубине материала с высоким пространственным разрешением. Особое внимание привлекают нанорешетки – самоорганизующиеся структуры с периодическим изменением плотности, характеризующиеся поляризационно-зависимым двулучепреломлением. Основной характеристикой нанорешеток является фазовый сдвиг, возникающий за счет двулучепреломления в проходящем свете, величина которого зависит от условий записи нанорешетки: количества, длительности и энергии фемтосекундных лазерных импульсов. Ориентация медленной оси двулучепреломления нанорешеток всегда перпендикулярна ориентации плоскости поляризации записывающего пучка. На данный момент нанорешетки используются для создания оптических элементов со сложным профилем двулучепреломления, для хранения данных по технологии многоуровневой оптической

памяти, создания голограмм, микроканальных структур [5].

Большая часть работ, посвященных описанию механизма возникновения нанорешеток и изучению влияния параметров лазерного излучения на возможность их формирования, проводилась на кварцевом стекле. В отдельных исследованиях нанорешетки записывались в натриевосиликатных, боросиликатных, боратных, титаносиликатных стеклах. В этих работах не рассматривалось влияние типа катиона-модификатора и практически не обсуждалось влияние состава матрицы стекла на условия формирования и характеристики нанорешеток. В данной работе мы изучили возможность формирования нанорешеток в калиевосиликатных стеклах и рассмотрели особенности формирования в них двулучепреломляющих самоорганизующихся структур в сравнении с натриевогерманатными и натриевосиликатными стеклами при одинаковых параметрах модифицирования фемтосекундными импульсами.

В рамках данного исследования были синтезированы стекла с номинальными составами  $15K_2O \cdot 85SiO_2$  и  $20K_2O \cdot 80SiO_2$ . В качестве исходных реагентов использовались  $K_2CO_3$  марки «чда» с содержанием чистого вещества 99 масс.% и аморфный  $SiO_2$  марки «хч» с содержанием чистого вещества 99,8

масс. %. Расчёт шихты проводился на 30 г. стекломассы. Варка проводилась в электрической печи в платиновом тигле в течение 7 часов. Далее стекло выработывалось на стальную пластину с последующим прессованием другой стальной пластиной. Для снятия остаточных напряжений стекло отжигалось в муфельной печи в течение 4,5 часов при температурах, указанных в таблице 1.

Исследуемые образцы стекла были изготовлены в виде плоскопараллельных пластин, отшлифованы и отполированы, которые модифицировались пучком фемтосекундного лазера Pharos SP. Данный лазер генерировал излучение на длине волны 1030 нм. При записи нанорешеток использовался объектив с числовой апертурой 0,65 и 50-кратным увеличением. Лазерная запись двумерного массива точек осуществлялась при режиме с параметрами: частота следования импульсов 200 кГц, длительность импульсов 180, 600, 900 фс соответственно. Энергия импульсов варьировалась в диапазоне 30-210 нДж, с шагом 20 нДж, количество импульсов в точку составило  $10^3$ - $3 \cdot 10^7$ . Лазерное излучение фокусировалось в объёме стекла на глубину 30 мкм. При лазерной записи точек перемещение образца стекла производилось с помощью прецизионного трансляционного стола Aerotech ABL1000. Анализ и идентификация записанного двумерного массива точек осуществлялась с помощью оптического микроскопа Olympus BX61. Качественный и количественный анализ двулучепреломления производился с помощью приставки Cri Abrio Microbir.

Таблица 1. Режим синтеза исследуемых стёкол

Состав стекол	Время варки, ч	Температура варки, °С	Температура отжига, °С
15K <sub>2</sub> O 85SiO <sub>2</sub>	7	1500	450
20K <sub>2</sub> O 80SiO <sub>2</sub>	7	1500	470

В ходе лазерного модифицирования в объёме исследуемых образцов стекла был получен двумерный массив точек. Во всех исследуемых составах было обнаружено поляризационно-зависимое двулучепреломления, которое характеризует возникновение двулучепреломляющих самоорганизующихся структур. Модифицированные области были проанализированы при помощи системы количественного анализа двулучепреломления Abrio, полученные данные были преобразованы в псевдоцветовые карты с помощью программы Matlab. Где отображена зависимость величины фазового сдвига от длительности, количества и энергии импульсов. Результат обработки данных представлен на рисунках 1,2.

В результате лазерного модифицирования стекла состава 15K<sub>2</sub>O-85SiO<sub>2</sub> мол. % при всех режимах были сформированы двулучепреломляющие области, характеризующиеся формированием нанорешеток, также были выявлены пороговые значения параметров лазерного излучения и значения максимального фазового сдвига при разной длительности и энергии импульсов. При длительности 180 фс пороговое

значение формирования нанорешеток составило  $10^4$  при энергии импульса 90 нДж, при длительности импульса 600 фс -  $10^5$  при энергии 110 нДж, при длительности импульса 900 фс и энергии импульса 130 нДж -  $10^5$  импульсов в точку. Максимальный фазовый сдвиг нанорешётки достигает 45 нм при количестве импульсов в точку  $10^6$  и энергии импульса 200 нДж при длительности импульса 180 фс, тогда как при длительности 600 фс максимальный фазовый сдвиг достигает 30 нм при  $10^5$  импульсов в точку и энергии импульса 190 нДж, при длительности импульсов 900 фс минимальное количество импульсов в точку  $10^4$  при энергии импульса 150 нДж. Максимальный фазовый сдвиг нанорешётки составляет 40 нм при количестве импульсов в точку  $10^4$  и энергии импульсов 210 нДж.

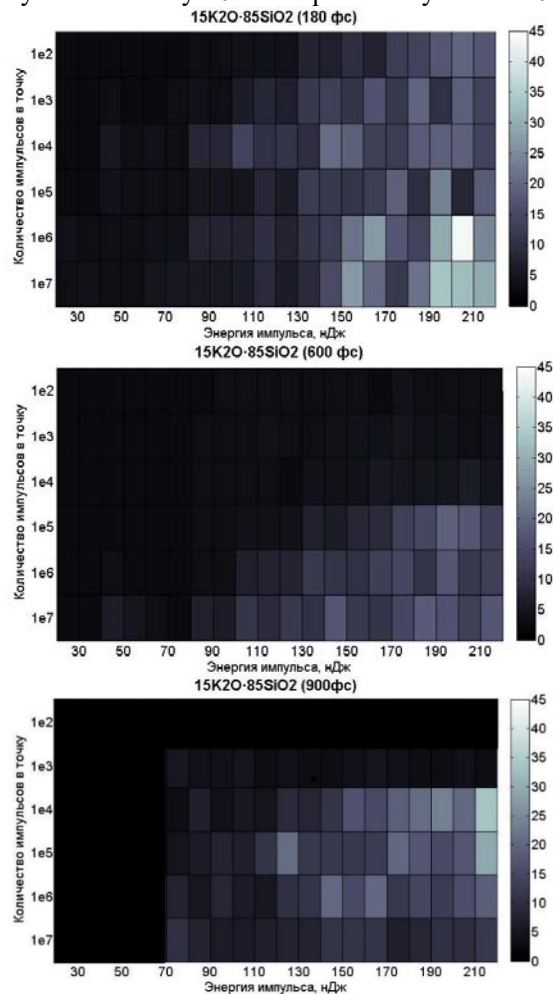


Рис. 1. Двумерные псевдоцветовые карты, отражающие зависимость величины фазового сдвига от длительности, количества и энергии импульсов при модифицировании стекла состава 15K<sub>2</sub>O-85SiO<sub>2</sub> мол. %

Таким образом, максимальный фазовый сдвиг нанорешётки в стекле 15K<sub>2</sub>O-85SiO<sub>2</sub> мол. % составляет 45 нм, при длительности следования импульсов 180 фс, при количестве импульсов в точку  $10^6$ , энергии импульсов 200 нДж. Оптимальным режимом для формирования нанорешеток в калиевосиликатном стекле заданного состава является следующая комбинация параметров лазерного воздействия: длительность импульса 180 фс,  $10^6$  импульсов в точку и энергии импульсов 210 нДж.



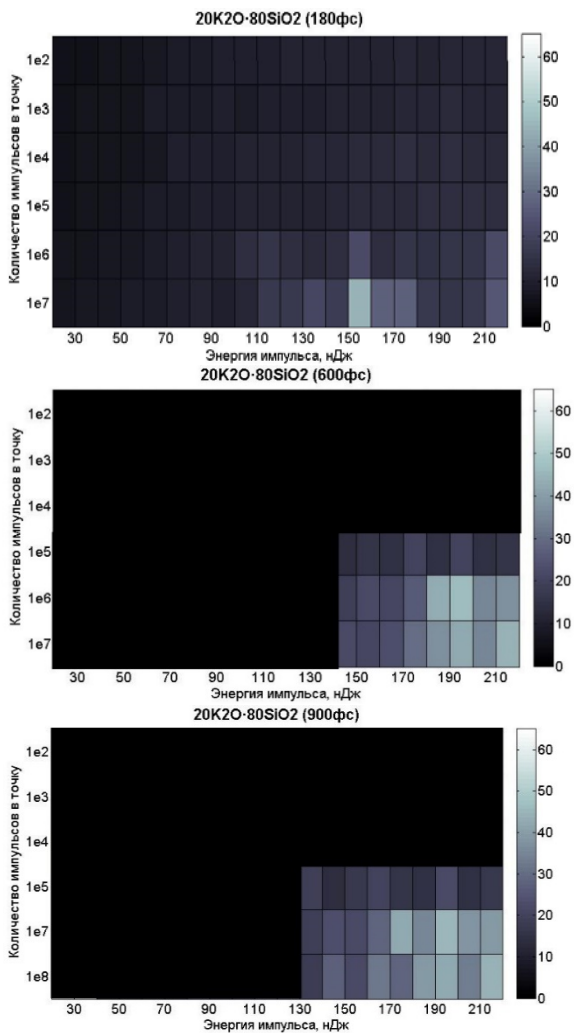


Рис. 2. Двумерные псевдоцветовые карты, отражающие зависимость величины фазового сдвига от длительности, количества и энергии импульсов при модифицировании стекла состава  $20K_2O \cdot 80SiO_2$  мол. %

На рисунке 2 прослеживается следующая тенденция: с увеличением длительности импульса в стекле состава  $20K_2O \cdot 80SiO_2$  мол. %, как и в стекле  $15K_2O \cdot 85SiO_2$  мол. %, увеличивается количество областей с двулучепреломлением, что доказывает существование нанорешеток в этих областях. Так же были установлены пороговые значения параметров лазерного излучения, необходимые для формирования нанорешёток: при длительности импульсов 180 фс минимальное число импульсов для формирования нанорешеток составило  $10^6$  при энергии 110 нДж, при длительности 600 фс -  $10^5$  при энергии импульса 150 нДж, при длительности 900 фс порог образования нанорешеток приходится на  $10^5$  импульсов в точку при энергии 150 нДж. Таким образом, максимальный фазовый сдвиг нанорешётки в стекле состава  $20K_2O \cdot 80SiO_2$  мол. % составил 60 нм, при длительности следования импульсов 600 фс.

При увеличении количества щелочного оксида происходит увеличение фазового сдвига: максимальный фазовый сдвиг стекла  $15K_2O \cdot 85SiO_2$  составляет 45 нм, тогда как в стекле состава  $20K_2O \cdot 80SiO_2$  максимальный фазовый сдвиг составляет 60 нм. Минимальное пороговое значение для формирования нанорешеток зависит от концентрации

катиона-модификатора: при увеличении концентрации оксида калия на 5 мол.%, происходит увеличение энергии на 40 нДж и  $10^2$  импульсов в точку.

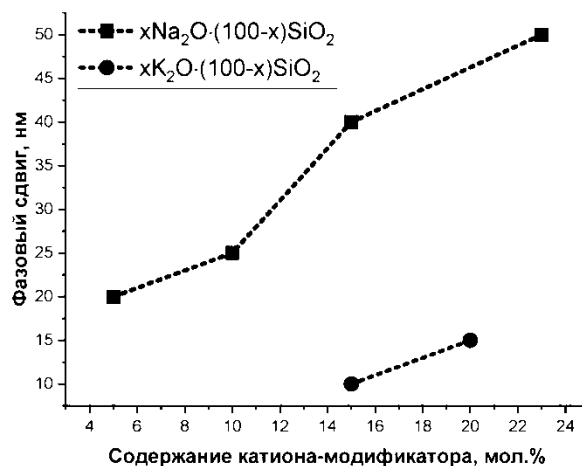


Рисунок 3. Зависимость максимального фазового сдвига от типа катиона модификатора в  $xNa_2O \cdot (100-x)SiO_2$  [4],  $xK_2O \cdot (100-x)SiO_2$ . Сравнение величины фазового сдвига проводилось в микрообластях, записанных  $10^6$  импульсами с длительностью 600 фс и энергией 80 нДж

Исходя из графических данных, представленных на рисунке 3, можно заметить, что в калиевосиликатных стеклах заданного состава максимальный достижимый фазовый сдвиг нарастает с увеличением содержания катиона-модификатора и достигает большего значения, чем в натриевосиликатных стеклах [4]. Фазовый сдвиг в калиевосиликатных стёклах практически в три раза выше, чем в стекле с натрием. Это может быть объяснено вкладом диффузии катионов-модификаторов в механизм формирования нанорешеток [4]. У натрия атомный радиус составляет 98 пм по Гольдшмиту, а у калия 133 пм, то уходить из области модифицирования на ее периферию натрия будет быстрее, чем калий. Для образования нанорешеток в калиевосиликатных стеклах исследуемых составов нужно сообщить в  $10^3$  раз больше импульсов, чем в натриевосиликатных, но при этом в калиевосиликатных стеклах нанорешетки характеризуются наибольшим фазовым сдвигом. Это может быть объяснено большим показателем преломления, что обуславливает большую разницу фазового сдвига нанорешетке.

В контексте работы представляет интерес сравнение влияния содержания катиона-модификатора на характеристики нанорешеток в бинарных натриевосиликатных и натриевогерманатных стеклах (рисунок 4). В натриевосиликатных стеклах фазовый сдвиг равномерно нарастает с увеличением содержания катиона-модификатора. В то же время за счет уменьшения связности силикатной стеклообразующей сетки подвижность щелочных катионов увеличивается с их содержанием [8]. Стеклообразный оксид германия представляет собой сеть, содержащую пустоты, пустоты достаточно большие и сеть подвижна. При добавлении оксида натрия происходит структурное

изменение сетки, пустоты заполняются ионами натрия – сеть становится жестче и коэффициенты диффузии кислорода и германия уменьшаются. Натрий более подвижен, поскольку не связан в сеть и имеет больше возможностей пространственного перемещения. При содержании оксида натрия около 20 % происходит насыщение, замедляется скорость увеличения координации германия. Уменьшение величины фазового сдвига с увеличением концентрации щелочного компонента можно объяснить упрочнением сетки, вследствие этого, уменьшением подвижности ионов натрия в новой структуре под действием лазерных импульсов.

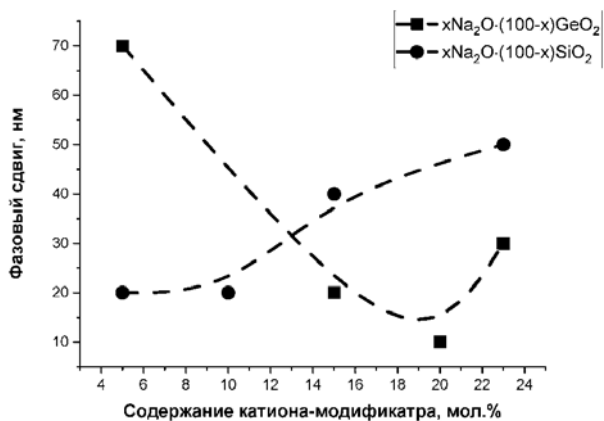


Рисунок 4. Зависимость максимального фазового сдвига от содержания катиона-модификатора в стеклах  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ ,  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{GeO}_2$  [6]. Сравнение величины фазового сдвига проводилось в микрообластях, записанных  $10^6$  импульсами с длительностью 600 фс и энергией 80 нДж

В натриевогерманатных стеклах фазовый сдвиг падает в области содержания оксида-модификатора, соответствующей «германатной аномалии» [7]. При увеличении содержания оксида натрия в натриевогерманатных стеклах до определенных значений происходит переход атомов германия из четырехкоординированного состояния в шестикоординированное, что позволяет избежать образования немостиковых связей у атомов кислорода, а пустоты между германиевокислородными полиэдрами заполняются ионами натрия – плотность расположения атомов повышается, и коэффициенты диффузии кислорода и германия уменьшаются. При этом натрий более подвижен, поскольку не входит в структуру стеклообразующей сетки и не образует прочных ковалентных связей. Превышение значения содержания оксида натрия около 20 мол.% уже приводит к образованию немостиковых кислородных связей, разрывов между германиевокислородными полиэдрами и уменьшению связности каркаса вместо перехода новых германиевокислородных полиэдров из тетраэдрической формы в октаэдрическую. Плотность стекла при этом начинает уменьшаться. Таким образом, при высоком содержании щелочного оксида увеличение достижимых значений фазового сдвига коррелирует с повышением подвижности щелочных катионов [7].

В данной работе было впервые продемонстрировано формирование двулучепреломляющих нанорешеток для двух составов калиевосиликатных стекол в диапазоне 15-20 мол.%  $\text{K}_2\text{O}$ . Обнаружено, что минимальная энергия импульса, необходимая для образования таких структур, увеличивается с ростом содержания оксида калия. Показано, что, в калиевосиликатных стеклах нанорешетки образуются при более низких значениях энергии импульса, чем в натриевосиликатных стеклах с аналогичным содержанием щелочного оксида, но максимальный фазовый сдвиг, возникающий в проходящем через нанорешетки свете, достигает меньших значений в исследованном диапазоне параметров лазерного воздействия. Сравнительный анализ влияния типа и содержания щелочных катионов в бинарных силикатных и германатных стеклах позволяет говорить о том, что более высокие значения фазового сдвига могут быть достигнуты в стеклах с более подвижными щелочными катионами.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 21-53-12026).*

#### Список литературы

1. R. Drevinskas, M. Gecevicius, M. Beresna, Y. Bellouard, P. G. Kazansky. *Opt. Express* 2015, 23, 1428.
2. C.B. Schaffer, A.O. Jamison, E. Mazur. *Morphology of femtosecond laser-induced structural changes in bulk transparent materials* // *Appl. Phys. Lett.* - 2004. - №84. - P. 1441-1443.
3. F. Zhang, A. Cerkauskaite, R. Drevinskas, P. G. Kazansky, J. Qiu. *Microengineering of optical properties of GeO<sub>2</sub> glass by ultrafast laser nanostructuring* // *Advanced Optical Materials.* – 2017. – V. 5. – No. 23. – P. 1700342.
4. С.С. Федотов. Влияние химического состава на формирование двулучепреломляющих нанорешёток в силикатных стёклах фемтосекундным лазерным излучением: автореф. дис. на соискание учёной степени канд. хим. наук 05.17.11/Федотов Сергей Сергеевич.- Москва, 2018.- 96 с.
5. Zhang B. et al. *Single femtosecond laser beam induced nanogratings in transparent media - Mechanisms and applications* // *J. Materiomics.* 2019. V. 5. P. 1-14.
6. А.И. Помигуева, С.С. Федотов, С.В. Лотарев, В.Н. Сигаев. Особенности формирования нанорешеток в объеме натриевогерманатных стекол // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2019. – том 33. – стр. 113-116.
7. S.V. Lotarev et al. *Ultrafast laser-induced nanogratings in sodium germanate glasses*, *Optics Letters.* 2019. Vol. 44. P. 1564
8. Lotarev S.V. et al. *Light-driven nanoperiodical modulation of alkaline cation distribution inside sodium silicate glass*, *Journal of Non-Crystalline Solids.* 2018. Vol. 479. P. 49–54.

УДК 666.3, 666.651.4, 666.3.016

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

**ВЛИЯНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ  $3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$  НА СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 3\text{TiO}_2$** 

Пономарева Юлия Андреевна, студентка 1-го курса магистратуры кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров,

Вершинин Дмитрий Игоревич, ассистент кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров, e-mail: [D.I.Vershinin@yandex.ru](mailto:D.I.Vershinin@yandex.ru)

Макаров Николай Александрович, д.т.н., заведующий кафедрой Химической технологии керамики и огнеупоров. «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва, Россия.

*Исследовано влияние спекающей добавки  $3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$  на процесс спекания, а также структурные и диэлектрические свойства керамики  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 3\text{TiO}_2$ . Определено, что введение спекающей добавки интенсифицирует процесс спекания, вследствие чего керамические образцы активно спекаются уже при 850 °С. Установлено, что при содержании добавки в количестве 5 мас. % и при температуре обжига 950 °С керамика демонстрирует наилучшие свойства:  $\rho_{\text{ср}} = 3,21 \text{ г/см}^3$ ,  $P_0 = 0,5 \%$ ,  $\epsilon_r = 23$ ,  $\text{tg } \delta = 13 \cdot 10^{-3}$ .**Ключевые слова: керамические диэлектрики, LTCC, низкотемпературная со-обжиговая керамика, спекающие добавки, эвтектика***THE INFLUENCE OF EUTECTIC ADDITIVE  $3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$  ON PROPERTIES AND SINTERING BEHAVIOR OF  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 3\text{TiO}_2$  CERAMIC**

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

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

*The influence of eutectic additive  $3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$  on structural and dielectric properties and sintering behavior of  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 3\text{TiO}_2$  ceramic was investigated. The intensification of the sintering process after the introduction of the additive was stated. The ceramic samples were sintered already at 850 °C. It was found that when the additive content of 5% wt. and sintering temperature is 950 °C, the ceramic samples show the best properties  $\rho_{\text{ср}} = 3,21 \text{ г/см}^3$ ,  $P_0 = 0,5 \%$ ,  $\epsilon_r = 23$ ,  $\text{tg } \delta = 13 \cdot 10^{-3}$ .**Key words: ceramic dielectrics, LTCC, low-temperature co-fired ceramic, sintering additives, eutectic***Введение**

По мере развития современных беспроводных технологий возрастает необходимость в создании компактных, недорогих электронных компонентов для устройств ВЧ- и СВЧ-диапазонов. Большое внимание исследователей привлекают материалы, обладающие высокими диэлектрическими свойствами, например, на основе диоксида титана, который обладает высоким показателем относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_r = 130$ ) и малыми диэлектрическими потерями ( $\text{tg } \delta = 1 \cdot 10^{-3}$ ) [1]. Также задачей исследователей является снижение температуры спекания керамики до значений ниже, чем 961 °С (температура плавления Ag). Это, в свою очередь, позволяет получать электронные компоненты по технологии низкотемпературного со-обжига керамики (LTCC), по которой стадии обжига керамики и вжигания металлизации проводят одновременно.

Множество исследований в области керамических диэлектриков на основе  $\text{TiO}_2$  посвящено трёхкомпонентной системе  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$  [2-4]. По результатам исследования [4] различных соединений системы, было установлено, что одним из наиболее перспективных среди них является соединение  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 3\text{TiO}_2$  ( $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ ). Согласно литературным данным, керамика

$\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$  обладает высокими диэлектрическими свойствами  $\epsilon_r = 27$ ,  $\text{tg } \delta = 3 \cdot 10^{-4}$ . Тем не менее, температура спекания такой керамики 1000 °С, что не даёт возможности использовать её в технологии LTCC. Для снижения температуры спекания керамики целесообразно использовать спекающие добавки эвтектического состава, которые интенсифицируют процесс спекания за счёт образования жидкой фазы в матрице керамики. Большую популярность среди исследователей имеют добавки на основе  $\text{B}_2\text{O}_3$  [5,6]. В рамках проведенного исследования была выбрана эвтектическая добавка  $3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$ , температура плавления которой составляет 850 °С.

Целью данного исследования было определение влияния спекающей добавки эвтектического состава  $3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$  на процесс спекания, структурные и диэлектрические свойства керамики на основе  $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ .

**Экспериментальная часть**

**Получение порошка  $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ .** В качестве исходных материалов для синтеза порошков в системе  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$  использовали  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  квалификации «ч» и выше. Порошки в соответствии с заданными соотношениями и учетом потерь при прокаливании смешивали в мельнице планетарного типа в среде ацетона, в течение 24 ч,

соотношение мелющие тела: порошок – 2:1. Полученную суспензию высушивали при температуре 75 °С, после чего порошок просеивали через сито № 05. После дезагрегации проводили дифференциально-термический анализ. Далее проводили синтез в печи на воздухе при 800 °С и выдержке 6 ч. После синтеза, для дезагрегации, порошок просеивали через сито № 05. Фазовый состав полученных порошков изучали с помощью рентгенофазового анализа и оптической микроскопии.

**Получение порошка добавки  $3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$ .** Для получения порошка спекающей добавки состава  $3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$  использовали  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  квалификации «ч» и выше. Порошки в соответствии с заданными соотношениями и учетом потерь при прокаливании смешивали в мельнице планетарного типа в среде ацетона в течение 8 ч, соотношение мелющие тела: порошок – 2:1. Полученную суспензию высушивали при температуре 75 °С, после чего порошок просеивали через сито № 05. Синтез эвтектики проводили методом расплавления с последующей закалкой. Расплавление происходило при температуре 950 °С, далее расплав сливали в ёмкость с проточной водой. Полученный порошок измельчали в планетарной мельнице в среде этанола с соотношением мелющие тела: порошок – 7:1 в течение 1 ч. Полученную суспензию высушивали в сушильном шкафу на воздухе при температуре 75 °С, после чего порошок просеивали через сито № 05.

**Получение керамических образцов.** Полученные порошки  $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$  и  $3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$  в количестве 1, 3 и 5 мас.% смешивали в планетарной мельнице в среде ацетона в течение 4 ч. Полученную суспензию высушивали при температуре 75 °С, после чего порошок просеивали через сито № 05. Далее в порошок вводили 5%-ный раствор поливинилового спирта (ПВС) и проводили формование образцов в виде балочек и дисков методом полусухого прессования при давлении 100 МПа. Полученные образцы всех трёх составов обжигали в печи на воздухе при температурах 850, 900 и 950 °С. Выдержка при конечной температуре составила 2 ч.

Открытую пористость и среднюю плотность полученных керамических образцов определяли методом гидростатического взвешивания, определение добротности  $Q$ , тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  и относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_r$  образцов проводили на измерителе добротности Е4-7 при частоте 1 МГц.

#### Обсуждение полученных результатов

По результатам ДТА порошка  $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$  наблюдается два больших эндотермических пика, первый из которых приходится на 152 °С и связан с удалением влаги из порошка, а второй, при 730 °С, появляется из-за разложения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Далее с ростом температуры вплоть до 1000 °С происходят некоторые процессы, которые чётко выявить и

отделить друг от друга не представляется возможным, но которые явно свидетельствуют о том, что при температуре свыше 800 °С происходит формирование различных фаз.

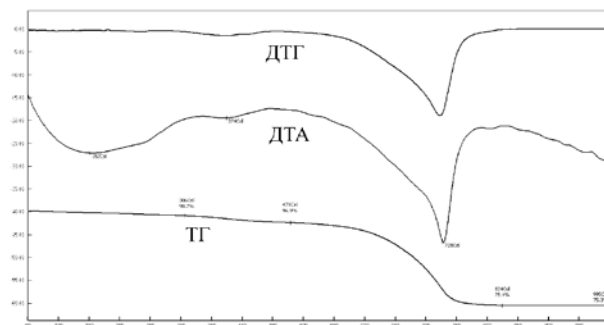


Рис 1. Результаты ДТА порошка  $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$

По результатам РФА порошка  $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$  после синтеза (рис. 1) следует, что необходимая фаза образуется при 800 °С, также присутствуют пики вторичной фазы  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . Это подтверждается результатами оптической микроскопии. Соотношение фаз  $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8:\text{Li}_2\text{TiO}_3$  составляет ~90:10, был определён размер частиц порошка, который варьируется в диапазоне 1,0-1,5 мкм.

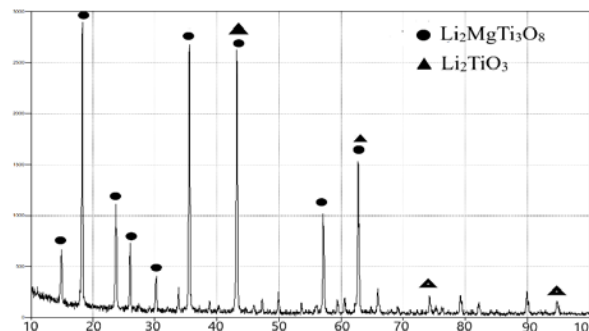


Рис 1. Результаты РФА порошка  $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$  после синтеза при 800 °С при выдержке 6ч

На рисунках 2 и 3 показаны результаты определения средней плотности ( $\rho_{\text{ср}}$ ) и открытой пористости ( $\Pi_0$ ) для керамики, полученной при температурах 850-950 °С, с содержанием спекающей добавки в количестве 1, 3 и 5 мас. %.

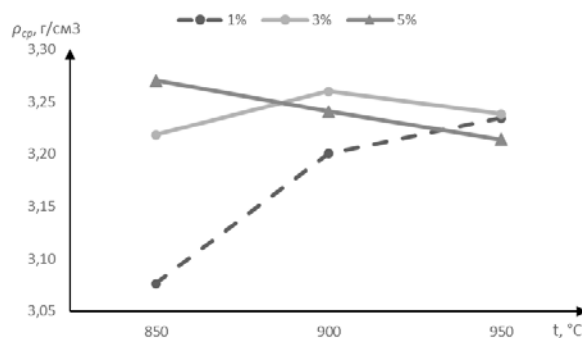


Рис 2. Зависимость средней плотности керамики от температуры обжига

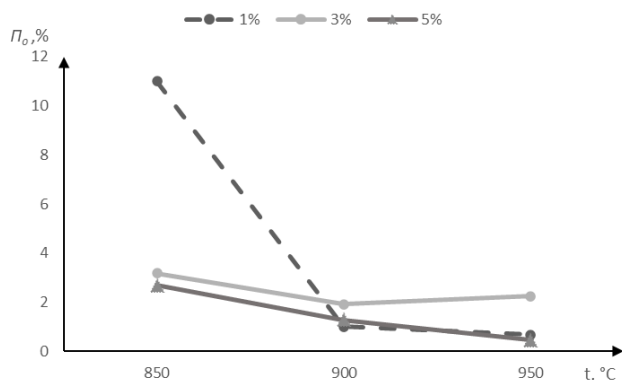


Рис. 3. Зависимость открытой пористости керамики от температуры обжига

При концентрации спекающей добавки 1 % и при температуре обжига 850 °C открытая пористость составляет 12,0 %, а плотность 3,08 г/см<sup>3</sup>. С увеличением температуры обжига наблюдается рост плотности образцов, и, при температуре обжига, равной 950 °C, оно составляет 3,23 г/см<sup>3</sup> с минимальным, для этой концентрации добавки, значением открытой пористости 0,7%. Таким образом, с 1% концентрации спекающей добавки после спекания при 950 °C можно получить плотную керамику с минимальной открытой пористостью.

Для керамики Li<sub>2</sub>MgTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> с 3 % концентрацией спекающей добавки 3Li<sub>2</sub>O·MgO·6B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 850 °C, значение плотности достигает 3,22 г/см<sup>3</sup>, значение открытой пористости 3,2 %. С дальнейшим ростом температуры до 900 °C плотность увеличивается до 3,26 г/см<sup>3</sup>, пористость снижается до 1,9 %. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается небольшое уменьшение плотности и увеличение открытой пористости. Для 3 % добавки наилучшими свойствами будет обладать керамика, полученная при 900 °C.

Для керамики Li<sub>2</sub>MgTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> с 5% спекающей добавки наибольшая плотность достигается уже при температуре 850 °C и составляет 3,27 г/см<sup>3</sup> при значении открытой пористости 2,68%. С дальнейшим ростом температуры наблюдается уменьшение значений и плотности, и открытой пористости, при температуре 950 °C они минимальны и составляют 3,21 г/см<sup>3</sup> и 0,5% соответственно. Это, вероятно, свидетельствует об увеличении доли закрытой пористости в образцах, либо об испарении части расплава добавки в ходе обжига.

Исходя из результатов измерения электрофизических свойств керамики Li<sub>2</sub>MgTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (рис. 4,5) следует, что для образцов с содержанием 1 % добавки 3Li<sub>2</sub>O·MgO·6B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> удалось добиться достаточно высоких значений диэлектрической проницаемости. При температурах 850 и 900 °C значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon_r = 18$ . Значение  $tg \delta$  принимает минимальное значение для данного состава при температуре спекания 900 °C и равно  $65 \cdot 10^{-3}$ . С дальнейшим ростом температуры до 950 °C диэлектрические свойства керамики ухудшаются.

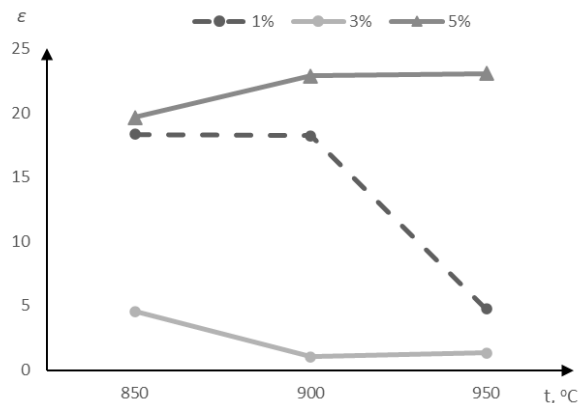


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости керамики от температуры обжига

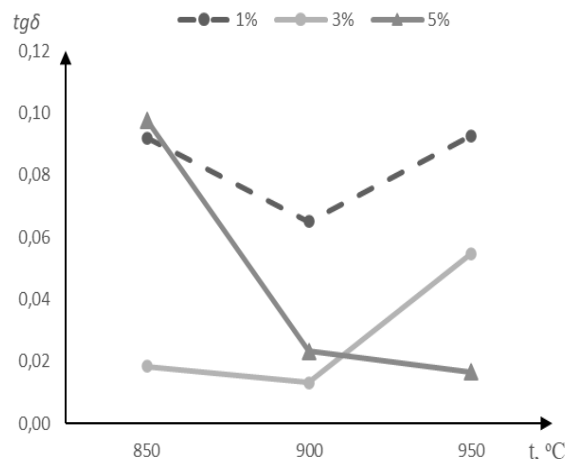


Рис. 5. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь керамики от температуры обжига

Для керамики Li<sub>2</sub>MgTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> с концентрацией добавки 3 % установлено, что при температурах 850 и 900 °C, образцы обладают очень низкими диэлектрическими потерями и  $tg \delta$  при температуре обжига 900 °C принимает минимальное значение  $13 \cdot 10^{-3}$ . Значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon_r$  при этой температуре составляет 1. Вероятно, требуется детальное изучение структуры данного состава с целью определения причин такого низкого уровня показателей.

Определено, что керамика Li<sub>2</sub>MgTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> с концентрацией добавки 5 % обладает достаточно высоким уровнем диэлектрических свойств. Они растут во всем интервале температур и принимают своё максимальное значение после обжига при температуре 950 °C,  $tg \delta = 13 \cdot 10^{-3}$ ,  $\epsilon_r = 23$ .

### Заключение

По результатам работы можно сделать вывод, что эвтектическая добавка состава 3Li<sub>2</sub>O·MgO·6B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> положительно влияет на спекание керамики Li<sub>2</sub>MgTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Опираясь на показатели плотности и пористости, спекание происходит уже при температуре 850 °C для образцов с содержанием добавки 3 и 5 %, при 900 °C для образцов всех трёх составов. Так, интенсивность процесса спекания

керамики значительно возрастает при введении добавки в количестве 3 % и более.

Таким образом, по результатам исследования, наилучшим уровнем, как по структурным, так и по диэлектрическим свойствам, обладает керамика  $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ , содержащая 5 мас.% и полученная при температуре 950 °С. Средняя плотность керамики составляет  $\rho_{cp}=3,21$  г/см<sup>3</sup>, а открытая пористость  $P_o = 0,5\%$ . При этом керамика демонстрирует необходимый уровень диэлектрических свойств:  $tg \delta = 13 \cdot 10^{-3}$ ,  $\epsilon_r = 23$ . Низкая температура спекания, а также высокий уровень свойств позволяет применять исследованный состав в технологии LTCC.

#### Список литературы

1. Sebastian M.T., Ubic R., Jantunen H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties // International Materials Reviews. 2015. Iss. 60, № 7. P. 392-412;
2. Zhang P. et al. Synthesis and microwave dielectric characteristics of high-Q  $\text{Li}_2\text{Mg}_x\text{TiO}_{3+x}$  ceramics system // Materials Research Bulletin. 2018. Iss. 98. P. 160-165.
3. Yao G.G. et al. Synthesis and microwave dielectric properties of  $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$  ceramics // Ceramics International. 2015. Iss. 41. P. S563-S566;
4. Zhang Y.D., Zhou D. Pseudo phase diagram and microwave dielectric properties of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$  ternary system // Journal of the American Ceramic Society. 2016. Iss. 99. №. 11. P. 3645-3650.
5. Chen G., Hou M., Yang Y. Microwave dielectric properties of low-fired  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  ceramics doped with  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$  frit // Materials Letters. 2012. Iss. 89. P. 16-18;
6. Gu J., Yang X., Wang X., Huang J. et al. Low temperature sintering and dielectric properties of  $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$  microwave ceramics with BaCu ( $\text{B}_2\text{O}_5$ ) addition for LTCC applications // Journal of Material Science: Materials and Electronics. 2019. № 30. P. 18025-1803.

УДК 691.3

Пьяе Соне Лвин, Сычева Л.И.

## ВЛИЯНИЕ АКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Пьяе Соне Лвин, студент 2 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: [tipstertipster1986@gmail.com](mailto:tipstertipster1986@gmail.com);

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

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

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

*Получены гипсоцементно-пуццолановые вяжущие с различными пуццолановыми добавками – трепелом и метакаолином. Изучено влияние добавок винной кислоты и пластификатора на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего.*

**Ключевые слова:** гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, трепел, метакаолин, прочность, водостойкость.

## INFLUENCE OF ACTIVE MINERAL ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF GYPSOCEMENT-PUZZOLANE BINDERS

Pyae Sone Lwin, Sycheva L.I.

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

*Gypsum-cement – pozzolan binders with various pozzolan additives – trepel and metakaolin were obtained and the effect of plasticizing and retarding additives on the properties of gypsum-cement-pozzolan binders was studied.*

**Key words:** gypsum-cement-pozzolan binder, trepel, metakaolin, strength, water resistance

Гипсовые вяжущие и изделия входят в число широко применяемых строительных материалов благодаря простоте, экономичности и низкому энергопотреблению при их производстве. Достаточные запасы природного гипсового камня и большое количество гипсосодержащих отходов обеспечивают богатую сырьевую базу для производства гипсовых вяжущих материалов.

Изделия на основе гипсовых вяжущих отличаются относительно низкими тепло- и звукопроводностью, небольшой массой, а также экологической чистотой. Гипсовые материалы обладают хорошими показателями паро- и воздухопроницаемости, способностью поглощать лишнюю влагу из воздуха и отдавать ее при снижении влажности, что в свою очередь способствует благоприятному микроклимату в помещении [1].

В последнее время строительные смеси и изделия на основе гипсовых вяжущих активно внедряются на рынок строительных материалов, вытесняя при этом традиционные составы на основе цемента. Гипсовые вяжущие вещества и материалы на их основе отличаются рядом ценных свойств. Производство гипсовых вяжущих нетоксично, отличается низким потреблением топлива и энергии (примерно в 4-5 раз меньше по сравнению с производством цемента).

ГЦПВ – это композиция, которая представляет собой смесь гипсового вяжущего, портландцемента и активной минеральной добавки [2]. В качестве добавки могут быть различные искусственные и природные материалы, содержащие в своем составе активный микрокремнезем: трепел, опока, диатомит, кислые шлаки и золы, и т.д.

Метакаолин – это искусственный, экологически чистый минерал, который получают путем

термической обработки каолинита. Он применяется в качестве пуццолановой добавки для модификации цементных материалов с целью повышения их прочности, морозостойкости, защиты практически от всех видов коррозии бетона и для предотвращения высолообразования на поверхности бетонных изделий [3].

Трепел – это опаловая порода, с рыхлой структурой осадочного происхождения. Он формируется донными отложениями морских водорослей, содержащих кремний. Содержит не крупные опаловые глобулы, а также примесь глины, полевого шпата, кварца.

**Исходные материалы.** В работе использовали гипсовое вяжущее марки Г-5 производства ООО «Кнауф Гипс»; портландцемент ЦЕМ I 3АО «Осколцемент»; активные минеральные добавки: метакаолин и трепел; пластифицирующую добавку Melment F15G и замедлитель схватывания – винную кислоту.

Предварительно была определена активность минеральных добавок путем поглощения добавками известки из насыщенного известкового раствора.

Полученные результаты показывают, что активность добавок, определенная в течение 30 суток, трепела – 322 мг/г, а метакаолин – 645 мг/г добавки (рис. 1). Активность метакаолина почти в два раза превышает активность трепела. Однако, обе добавки могут быть использованы для получения ГЦПВ, так как их активность выше 200 мг/г добавки.

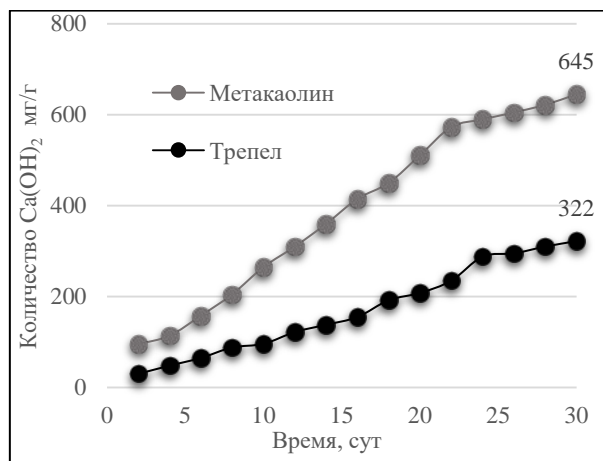


Рис. 1. Активность минеральных добавок по поглощению  $Ca(OH)_2$

**Свойства гипсоцементно-пуццолановых вяжущих.** Были получены два состава ГЦПВ, соотношение компонентов в которых определяли по методике [4]. Поскольку активность добавки трепела значительно ниже активности метакАОлина, то в состав ГЦПВ трепела входит больше (таблица 1).

Таблица 1. Составы гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

Активная минеральная добавка	Компоненты ГЦПВ, %		
	Гипсовое вяжущее	Портландцемент	АМД
МетакАОлин	55.6	34.7	9.7
Трепел	50.6	31.6	17.8

Нормальная густота теста из ГЦПВ с метакАОлином составила 51 %, с трепелом – 53 %, так как трепел имеет развитую удельную поверхность и его количество в составе ГЦПВ выше, чем метакАОлина.

Сроки схватывания ГЦПВ с метакАОлином определяли на тесте нормальной густоты. Начало схватывания составило 3 мин, а конец схватывания 4,5 мин. Начало схватывания ГЦПВ с трепелом составило 2,5 мин, а конец схватывания 5,5 мин.

Прочность вяжущего увеличивается по мере твердения и к 28 сут достигает значения для метакАОлина 21,5 МПа и для трепела 12,2 МПа, при этом пористость у вяжущего с метакАОлином пористость ниже, чем у вяжущего с трепелом.

Более высокая прочность ГЦПВ с добавкой метакАОлина объясняется, прежде всего, его высокой активностью и составом. При взаимодействии с гидроксидом кальция, выделяющимся при гидратации портландцементной составляющей, образуются гидросиликаты и гидроалюмосиликаты кальция, которые способствуют формированию более плотной структуры цементного камня.

**Влияние добавок на свойства гипсоцементно-пуццолановых вяжущих.** Поскольку ГЦПВ имеет короткие сроки схватывания, что будет затруднять его использование на практике, для замедления процесса схватывания, вяжущего была выбрана добавка винной кислоты в количестве 0,1; 0,2 и 0,3% (таблица 2).

Таблица 2. Нормальная густота и сроки схватывания ГЦПВ с добавкой Melment F15G и винной кислоты

Melment, %	НГ, %	Сроки схватывания, мин		Винная кислота, %	НГ, %	Сроки схватывания, мин	
		Начало	Конец			Начало	Конец
метакАОлин							
0	51	3	4	0	51	2,5	4
0,3	48	3,5	4,5	0.1	50	16.5	32.5
0,5	46	4,5	5,5	0.2	51	28	58
0,7	43	3	4	0.3	51	47	1 час 25 мин
трепел							
0	53	2,5	4,5	0	53	2,5	4,5
0,3	51	3,5	5	0.1	52	12.5	20.5
0,5	49	4,5	6	0.2	52	21.5	44
0,7	45	2,5	4,5	0.3	52	31	1 час 10 мин

Нормальная густота гипсового теста с добавкой винной кислоты практически не менялась, а сроки схватывания замедлялись. Анализ результатов эксперимента показал, что при введении добавки винной кислоты наблюдается пропорциональная зависимость между временем схватывания вяжущего и количеством добавки. Начало схватывания ГЦПВ с добавкой винной кислоты 0,1% составило 16 мин, а конец схватывания 32 мин, при увеличении количества добавки до 0,2% сроки схватывания выросли до 28 мин и 58 мин. Добавка винной кислоты 0,3% привела уже к значительному удлинению сроков схватывания до 47 мин и 1 час 25 мин. В дальнейших исследованиях для замедления сроков схватывания

ГЦПВ была выбрана добавка винной кислоты в количестве 0,2%.

Установлено, что добавка винной кислоты значительно замедляет набор прочности ГЦПВ, это особенно заметно на ранних сроках твердения, но к 28 сут твердения прочности вяжущих с добавкой и без нее мало отличаются (рис. 2).



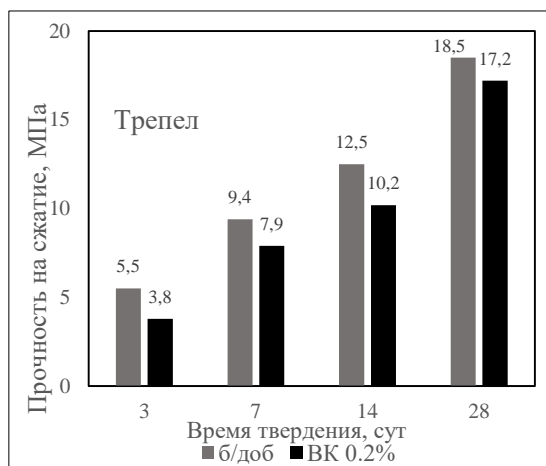
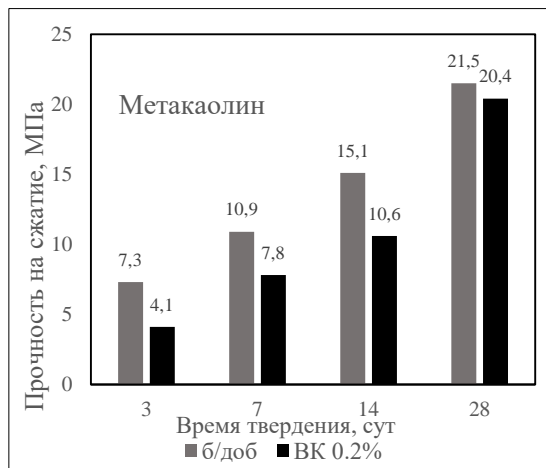


Рис. 2. Прочность гипсоцементно-пуццолановых вяжущих

Для получения пластичных удобоукладываемых растворов часто применяют пластифицирующие добавки (рис. 3). Суперпластификатор Melment F15G разработан для вяжущих на основе сульфата кальция. Для определения оптимальной концентрации пластификатора была определена зависимость нормальной плотности цементного теста от количества добавки.

Увеличение концентрации добавки пластификатора до 0,7% привело к снижению нормальной плотности цементного теста с 51-53% до 43% и 45% соответственно для ГЦПВ с метакаолином и трепелом.

Установлено, что добавка Melment влияет на прочность гипсовых вяжущих. При введении 0,7% добавки Melment прочность гипсового камня повышается, прочность ГЦПВ с метакаолином на сжатии составила 23,9 МПа и ГЦПВ с трепелом 16,8 МПа. Увеличение прочности обусловлено снижением нормальной плотности и увеличением плотности образцов.

В заключении следует отметить, что оптимальным составом гипсоцементно-пуццоланового вяжущего является состав на основе портландцемента, строительного гипса и метакаолина

с добавками 0,2 % винной кислоты и 0,7 % добавки Melment F15G. Это вяжущее может быть рекомендовано для изготовления санитарно-технических кабин и вентиляционных блоков, а также сухих строительных смесей.

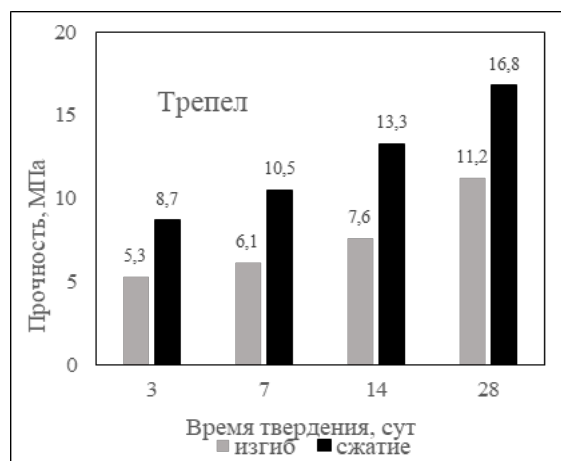
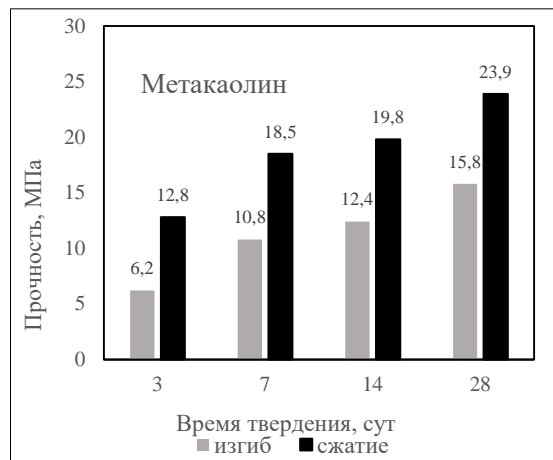


Рис. 3. Прочность гипсоцементно-пуццолановых вяжущих с 0,7 % добавки Melment F15G

#### Список литературы

1. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник под общей ред. А.В. Ферронской. – М.: Издательство АСВ, 2004. 488 с.
2. Коровяков В.Ф. Повышение водостойкости гипсовых вяжущих веществ и расширение областей их применения// Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века, 2005 – №3 – С. 50-52.
3. Волженский А.В., Ферронская А.В. Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, бетоны и изделия. – М.: Стройиздат 1971. 318 с.
4. Потапова Е.Н., Исаева И.В. Повышение водостойкости гипсового вяжущего// Строительные материалы, 2012 – № 7 – С. 20-24.

УДК 666.227.7

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

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ СОСТАВОВ ВЫСОКОПРЕЛОМЛЯЮЩИХ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$

**Романов Николай Александрович**, студент 2 курса магистратуры факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева;

**Алексеев Роман Олегович**, аспирант, ведущий инженер кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева;

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

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

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

*Осуществлена модификация составов стекол в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ . В результате синтеза были синтезированы стекла с показателем преломления и плотности в пределах 2,02–2,04 и 4,69–4,73 г/см<sup>3</sup> соответственно. Установлено, что при модификации составов оксидами CaO и ZnO с соотношением CaO/ZnO равным 1,5/3,5 удается достичь наилучших технологических свойств стекол из серии стекол.*

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

## MODIFICATION OF COMPOSITION IN HIGHLY REFRACTIVE GLASSES IN $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ SYSTEM

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

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

*Modification of glasses in the  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$  system has been carried out. As a result of the synthesis, glasses were synthesized with a refractive index and density in the range of 2.02–2.04 and 4.69–4.73 g/cm<sup>3</sup>, respectively. Glasses modified with CaO and ZnO oxides are characterized by the best technological properties. It was found that with a CaO/ZnO ratio of 1.5/3.5, the best technological properties of glasses can be achieved.*

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

В современных оптических системах используются высококачественные оптические стекла, свойства которых непосредственно влияют на характеристики системы. В таких системах помимо стекол с малым показателем преломления важную роль играют стекла высокопреломляющие, а особенно актуальными в последнее время являются высокопреломляющие стекла с пониженным значением плотности. Разработка высокопреломляющих стекол на сегодняшний день является крайне перспективным направлением оптического материаловедения в виду большой востребованности оптической промышленности в таких стеклах.

Лантан-боратные матрицы широко используются для разработки стекол с высокими показателями преломления и низкими дисперсионными характеристиками. Многие исследователи добавляют в состав оксиды РЗЭ, титана, циркония, вольфрама и др. в целях увеличения показателя преломления. Однако высокая склонность к кристаллизации составов в виду содержания большого количества модифицирующих добавок, необходимость в непрерывном контроле физических и оптических

характеристик затрудняют процесс разработки высокопреломляющих стекол [1, 2].

В данной работе был синтезирован ряд высокопреломляющих стекол в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$  с целью определения границ стеклообразования и области наиболее перспективных к модификации составов. На основании ранее изложенных экспериментальных данных определен диапазон составов (в мол.%) в исходной трехкомпонентной матрице, которые обладают оптимальными физико-химическими и технологическими параметрами и перспективны для дальнейшей модификации: 20–25%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 17,5–22,5%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 55–60%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Составы в этой области характеризуются показателем преломления ( $n_d$ ) и коэффициентом дисперсии ( $v_d$ ) равным 1,88–1,94 и 28–33 соответственно, значение плотности ( $\rho$ ) равно 4,30–4,45, значение температурного интервала ( $\Delta T$ ) составляет 153–159 °C [3].

Состав 22,5 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-20Nb}_2\text{O}_5\text{-57,5B}_2\text{O}_3$  был выбран в качестве исходного для последующего модифицирования оксидом титана. Замещение осуществлялось за счет эквимольного количества  $\text{B}_2\text{O}_3$  (5, 10, 15, 17,5, 20 мол.%). В результате серии лабораторных варок удалось синтезировать

однородные образцы без признаков фазового разделения. Увеличение содержания  $\text{TiO}_2$  свыше 20 мол.% приводит к интенсивной поверхностной кристаллизации. Плотность синтезированных стекол увеличивается по мере увеличения содержания  $\text{TiO}_2$  в составе стекла и находится в пределах 4,36–4,68 г/см<sup>3</sup>. Плотность модифицированных  $\text{TiO}_2$  составов меньше, чем у составов в трехкомпонентной системе с тем же содержанием оксида бора на 2–4%.

Состав с содержанием  $\text{TiO}_2$  равному 15 мол.% был модифицирован  $\text{ZrO}_2$  путем замещения  $\text{B}_2\text{O}_3$  на 2,5 и 5 мол.%  $\text{ZrO}_2$ . Синтезированные образцы характеризовались поверхностной кристаллизацией, а составу, содержащему 5 мол.%  $\text{ZrO}_2$  характерно наличие непровара. Плотность синтезированных стекол составляет 4,75 и 4,91 г/см<sup>3</sup> (составы с 2,5 и 5 мол.%  $\text{ZrO}_2$  соответственно).

На рисунке 1 представлена зависимость показателя преломления титан и цирконий-содержащих стекол в зависимости от содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$  в мол.%. Показатели преломления возрастают от минимального значения 1,93 до максимального значения 2,06. Максимальный показатель преломления соответствует стеклу состава:  $22,5\text{La}_2\text{O}_3-20\text{Nb}_2\text{O}_5-32,5\text{B}_2\text{O}_3-15\text{TiO}_2-5\text{ZrO}_2$ .

Увеличение содержания оксида титана в составе стекла приводит к увеличению температуры стеклования с 639 до 643 °С. Добавка 2,5 мол.%  $\text{ZrO}_2$  существенно увеличивает температуру стеклования до 655 °С. Значение температурного интервала  $\Delta T$  снижается со 156 до 143 °С по мере увеличения содержания оксида титана в составе стекла. Тем не менее, по сравнению с составами трехкомпонентной системы с тем же содержанием  $\text{B}_2\text{O}_3$  температурный интервал увеличился на 30–40 °С, что говорит об улучшении технологических свойств стекла.

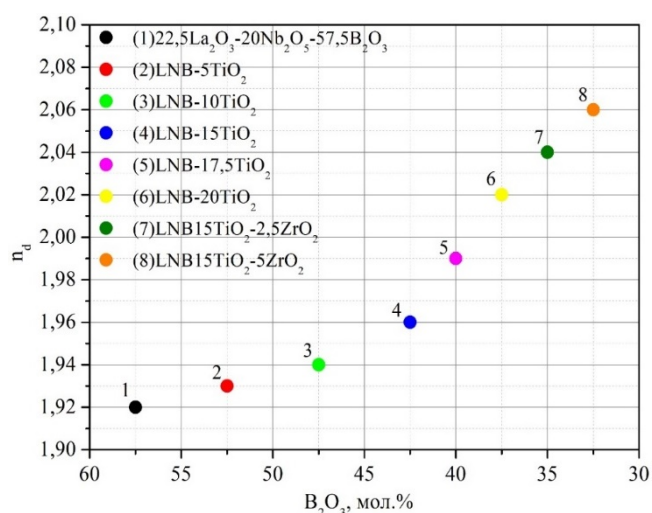


Рисунок 1. Зависимость показателя преломления титан и цирконий-содержащих стекол в зависимости от содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$

Снижение температуры стеклования является важным сопутствующим направлением при разработке новых составов оптических стекол. Помимо снижения энергетических затрат на отжиг становится возможным применение метода прецизионного формования при производстве оптических изделий сложной геометрической формы (асферические линзы), который позволяет существенно снизить безвозвратные потери стекла, которые образуются при механической обработке заготовок в традиционном методе производства, в связи с этим повышается экологичность процесса и обеспечивается большая производительность за счет возможной непрерывности процесса изготовления линз.

Температурное ограничение метода связано, в первую очередь, с износом пресс-форм при температурах более 600 °С. При температурах, превышающих эти значения наблюдается хорошее смачивание расплава стекла стальной поверхности формирующих инструментов. Смачиваемость агрессивным расплавом стекла приводит не только к повреждению поверхности формируемого изделия, но также разрушает поверхность формовочного инструмента [4, 5].

С целью улучшения технологических свойств разрабатываемых стекол, в состав  $22,5\text{La}_2\text{O}_3-20\text{Nb}_2\text{O}_5-35\text{B}_2\text{O}_3-15\text{TiO}_2-2,5\text{ZrO}_2$  были введены оксиды щелочноземельных металлов  $\text{CaO}$  и  $\text{ZnO}$  (суммарно 5 мол.%) с разным соотношением  $\text{CaO}/\text{ZnO}$ . В результате синтеза получены образцы стекла с минимальной поверхностной кристаллизацией, и характеризующиеся отсутствием непровара. Также наблюдается снижение температуры плавления шихты на 150–170 °С.

На рисунке 2 представлены термограммы синтезированных стекол. Значения температурного интервала, наблюдаемые в стеках, выше более чем на 40 °С по сравнению с составами в трехкомпонентной системе. Такое значение температурного интервала делает возможным получение исследуемых составов стекол в объеме тигля до 100 мл. Так же наблюдается снижение значений температуры стеклования  $T_g$  по мере увеличения содержания  $\text{ZnO}$  в составе стекла. Установлено, что соотношение  $\text{CaO}/\text{ZnO}$  равное 1,5/3,5 является наиболее оптимальным, т.к. при таком соотношении наблюдается снижение температуры стеклования и более существенное увеличение температурного интервала ( $T_g = 643$  °С и  $\Delta T = 153$  °С).

Показатели преломления и плотность синтезированных стекол по сравнению с ранее синтезированными титан и цирконий-содержащими стеклами снизились и находятся в пределах 2,02–2,04 и 4,69–4,73 г/см<sup>3</sup> соответственно.

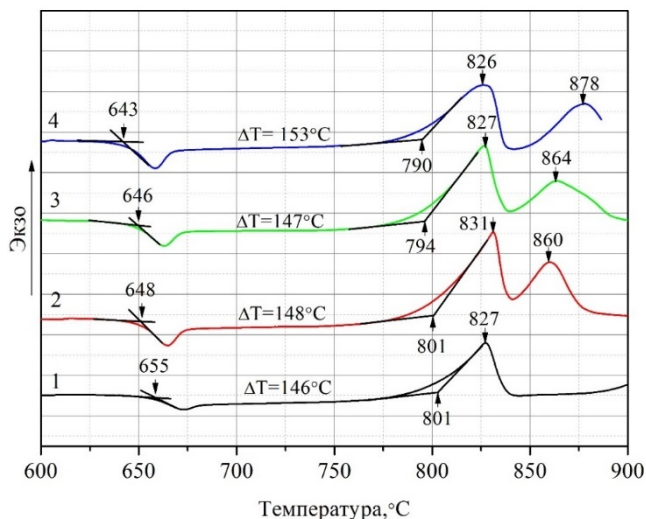


Рисунок 2. Термограммы стекол состава: 1 - LNB15TiO<sub>2</sub>-Zr<sub>2</sub>,5; 2 - LNBTZ\_3,5CaO-1,5ZnO; 3 - LNBTZ\_2,5CaO-2,5ZnO; 4 - LNBTZ\_1,5CaO-3,5ZnO

В результате серий синтезов были получены образцы высокопреломляющего стекла с высоким содержанием модифицирующих добавок. Стекла характеризуются высокими показателями преломления более 2,0 и достаточно малыми значениями плотности, не превышающие 4,73 г/см<sup>3</sup> при сохраняющейся возможности синтеза составов в тиглях объемом до 100 мл. Составы, разработанные в данной работе, обладают перспективным набором свойств, делающий их востребованными в современных отраслях оптического приборостроения,

лазерного модифицирования и создания волноводных структур, а также систем дополненной реальности.

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

#### Список литературы

1. Fujino S., Takebe H., Morinaga K. Measurements of refractive indexes and factors affecting dispersion in oxide glasses // Journal of the American Ceramic Society. 1995. Vol. 78. № 5. P. 1179–1184.
2. Tanabe S. Glass and rare-earth elements: A personal perspective // International Journal of Applied Glass Science. 2015. Vol. 6 № 4 P. 305–328.
3. Романов Н.А., Алексеев Р.О., Савинков В.И., Сигаев В.Н. Оптические стекла в системе La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с высоким показателем преломления // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 4. С. 8–10.
4. Brand J., Gadow R., Killinger A. Application of diamond-like carbon coatings on steel tools in the production of precision glass components // Surface and Coatings Technology. 2004. Vol. 180. P. 213–217.
5. Dambon O. et al. Efficient mold manufacturing for precision glass molding // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. 2009. Vol. 27. № 3. P. 1445–1449.

УДК: 666.3-121:546.05

Сапрыкин А.В., Анисимов В.В., Макаров Н.А.

## ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО СОСТАВА ИСХОДНЫХ СОЛЕЙ НА СИНТЕЗ $Zn_2SnO_4$ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Сапрыкин Алексей Викторович – обучающийся кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; Анисимов Валерий Валериевич – ассистент кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; Макаров Николай Александрович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Химической технологии керамики и огнеупоров; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, пл. Миусская, д. 9, newtoy96@mail.ru.

*В статье рассмотрено влияние анионного состава солей цинка при взаимодействии с хлоридом олова (IV) на получение ортоостанната цинка золь-гель методом. Определено, что минимальная температура синтеза ортоостанната цинка составляет  $800^\circ\text{C}$ . При использовании сульфата или ацетата цинка синтез ортоостанната не проходит полностью до  $1100^\circ\text{C}$ .*

*Ключевые слова:* золь-гель метод, оксид цинка, оксид олова, ортоостаннат цинка

## INFLUENCE OF THE ANIONIC COMPOSITION OF THE STARTING SALTS ON THE SYNTHESIS OF $Zn_2SnO_4$ SOL-GEL BY THE METHOD

Saprykin A.V., Anisimov V.V., Makarov N.A.

Dmitry Mendeleev University, Moscow, Russian Federation

*The article discusses on the effect of the anionic composition of zinc salts upon interaction with tin (IV) chloride on the preparation of zinc orthostannate by the sol-gel method was studied. It was determined that the minimum temperature for the synthesis of zinc orthostannate is  $800^\circ\text{C}$ , when using zinc sulfate or zinc acetate, orthostannate synthesis does not pass completely until  $1100^\circ\text{C}$ .*

*Key words:* sol-gel method, zinc oxide, tin oxide, zinc orthostannate.

### Введение

В зависимости от соотношения элементов в бинарной системе  $ZnO-SnO_2$  существуют два соединения: метастаннат цинка  $ZnSnO_3$  со структурой перовскита и ортоостаннат цинка  $Zn_2SnO_4$ , имеющий структуру обратной шпинели [1-3]. Ортоостаннат цинка, являющийся полупроводником n-типа, благодаря своей низкой токсичности, высокой подвижности электронов, стойкости к высоким температурам и термодинамической стабильности используется в газоанализаторах, фотокатализаторах, фотоэлектрических устройствах, прозрачных электродах и литиевых батареях [4-6]. В последнее время ортоостаннат цинка применяется в качестве буферного слоя в солнечных элементах из-за высокой оптической прозрачности и значительного удельного сопротивления, что делает его перспективным материалом для новых высокоэффективных солнечных батарей [7, 8]. Для  $Zn_2SnO_4$  характерны высокие подвижность электронов, электрическая проводимость, термодинамическая стабильность и хорошие оптические свойства, по сравнению с простыми оксидами  $ZnO$  и  $SnO_2$ .

Ортоостаннат цинка получают различными методами: твердофазным синтезом из оксидов [9], электрохимически [10], совместным осаждением солей. Перспективным для синтеза ультрадисперсного, активного при спекании порошка ортоостанната цинка, является золь-гель метод.

Модификация золь-гель технологии, основанная на синтезе геля высокомолекулярного полимера и распределении в нем гомогенного

истинного раствора одного или нескольких компонентов с последующей сушкой и прокаливанием, позволяет получить монодисперсные порошки оксидов металлов простого или сложного состава.

Исследование представляет собой изучение влияния анионного состава солей цинка при взаимодействии с хлоридом олова (IV) на синтез ортоостанната цинка золь-гель методом.

### Экспериментальная часть

Для исследования были использованы соли  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ,  $ZnCl_2$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , а также  $NH_4OH$  и  $(NH_4)_2CO_3$  в качестве осадителей. Взятые вещества имели степень чистоты «Ч» и выше.

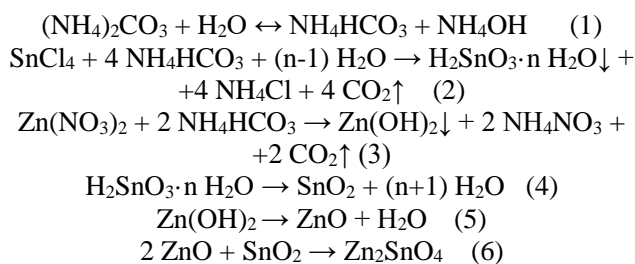
Для приготовления гелей смеси солей олова (IV) и цинка ( $SnCl_4 + Zn(NO_3)_2$ ;  $SnCl_4 + ZnCl_2$ ;  $SnCl_4 + ZnSO_4$ ;  $SnCl_4 + Zn(CH_3COO)_2$ ), взятые в стехиометрическом соотношении  $ZnO : SnO_2 = 2 : 1$  с учетом потерь при прокаливании, растворяли в заранее приготовленном 8% растворе поливинилового спирта при нагревании ( $40 - 50^\circ\text{C}$ ) и перемешивании. Для получения гидроксидов к полученной смеси приливали водный раствор аммиака или насыщенный водный раствор карбоната аммония до значения  $pH = 7 - 8$ , при этом наблюдалось выпадение осадка и интенсивное выделение газа. Полученные гели выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре для завершения процесса гелеобразования, после чего высушивали до постоянной массы с использованием

СВЧ-излучения (при мощности 800 Вт). Ксерогели обжигали в печи в интервале температур от 700 до 1100 °С при выдержке 2 ч. Фазовый состав образцов изучали на рентгеновской установке ДРОН-3М. Излучение – CuK $\alpha$ , детектор – сцинтилляционный счетчик. Для идентификации кристаллических фаз применяли международную картотеку Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

### Обсуждение результатов

Исходя из литературных данных [9], синтез ортостанната цинка из оксидов олова (IV) и цинка происходит при температуре 1300 °С. При использовании химических методов, например, совместного осаждения солей, за счет образования мелких дефектных частиц температура синтеза ортостанната цинка снижается до 950 °С. Для исследования возможности получения ортостанната золь-гель методом были выбраны температуры 700, 800, 900, 1000, 1050 и 1110 °С, что объясняется ожиданием снижения температуры начала синтеза за счет образования ультрадисперсных, активных при спекании частиц. В связи с тем, что использование щелочей для полного осаждения исходных солей в случае золь-гель технологии будет неоправданным из-за дальнейшей необходимости очищения от катионов щелочных металлов и их негативного влияния на свойства получаемых гелей и, соответственно, конечных порошков, в качестве осадителя первоначально был выбран водный раствор

карбоната аммония, что связано с его доступностью. Исследования проводили при использовании свежеприготовленного 30% водного раствора гидрокарбоната аммония, полученного гидролизом карбоната аммония (схема 1). Гидрокарбонат аммония при термолитизе полностью разлагается с образованием аммиака, углекислого газа и воды, что позволяет исключить влияние сторонних ионов на процесс гелеобразования и свойства порошков. Реакции гидрокарбоната аммония с хлоридом олова (IV) и нитратом цинка представлены на схемах 2 и 3 соответственно. Дальнейшее разложение  $\alpha$ -оловянной кислоты и гидроксида цинка до оксидов при обжиге приводит к получению ортостанната цинка (схемы 4-6).



При использовании гидрокарбоната аммония в качестве осадителя смеси: хлорида олова (IV) и нитрата цинка, образование ортостанната цинка наблюдается при температурах 1000 °С и выше (рис. 1).

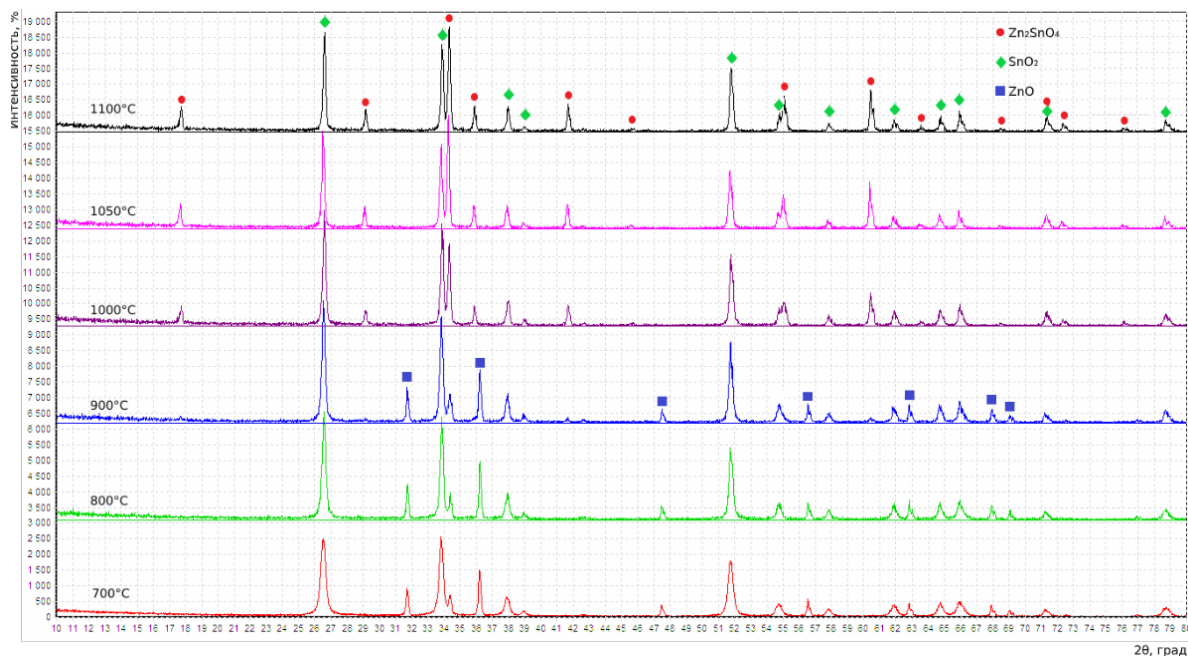
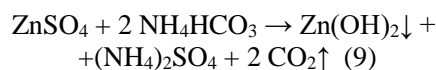
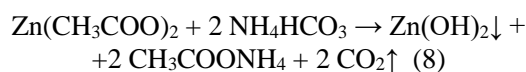
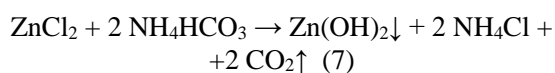


Рис. 1. Результаты РФА порошков, полученных при использовании хлорида олова (IV), нитрата цинка и водного раствора гидрокарбоната аммония в качестве осадителя

Дальнейшие изучения проводили, используя хлорид, ацетат и сульфат цинка. Реакции с гидрокарбонатом аммония представлены на схемах 7-9.



При применении хлорида олова (IV) и хлорида цинка ортоостаннат цинка образуется при 1100 °С (рис. 2).

Использование ацетата цинка позволило получить ортоостаннат цинка при более низких температурах, поскольку фаза видна уже при 800 °С (рис.3). Но на всех РФА порошков, полученных при

800-1100 °С, присутствуют оксиды цинка и олова, что говорит о неполном протекании реакции.

Схожие результаты получили при применении сульфата цинка. Исходя из дифрактограмм, синтез ортоостанната цинка начинается при 800 °С и не заканчивается до 1100 °С (рис.4).

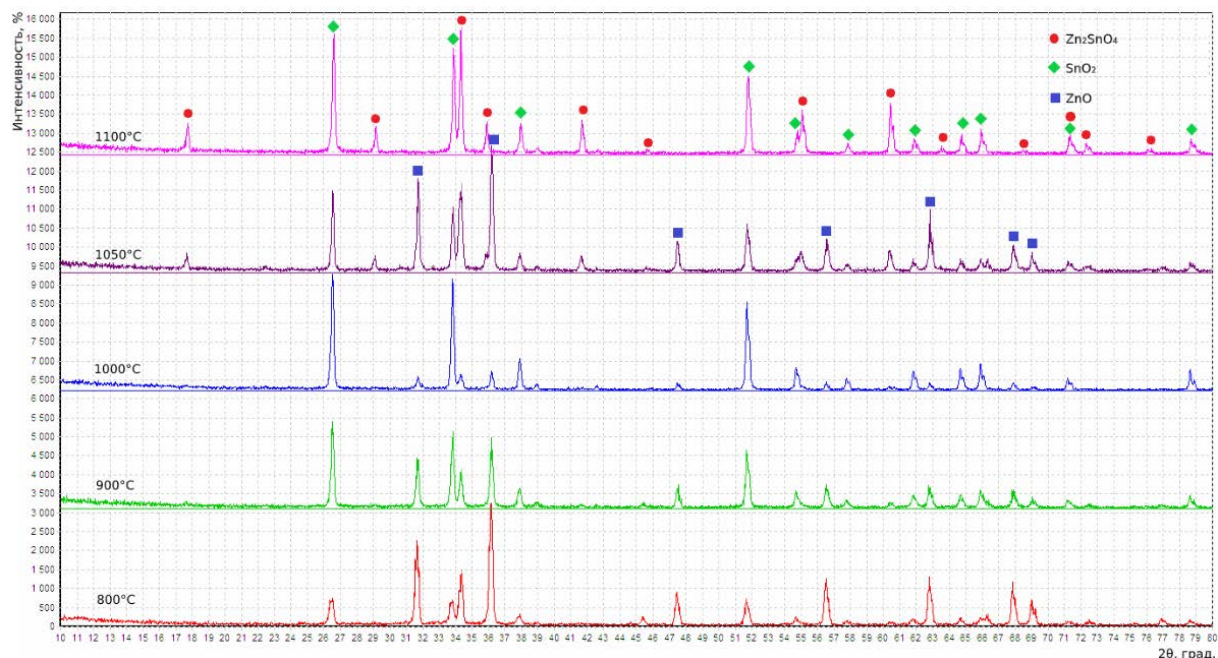


Рис.2. Результаты РФА порошков, полученных при использовании хлорида олова (IV), хлорида цинка и водного раствора гидрокарбоната аммония в качестве осадителя

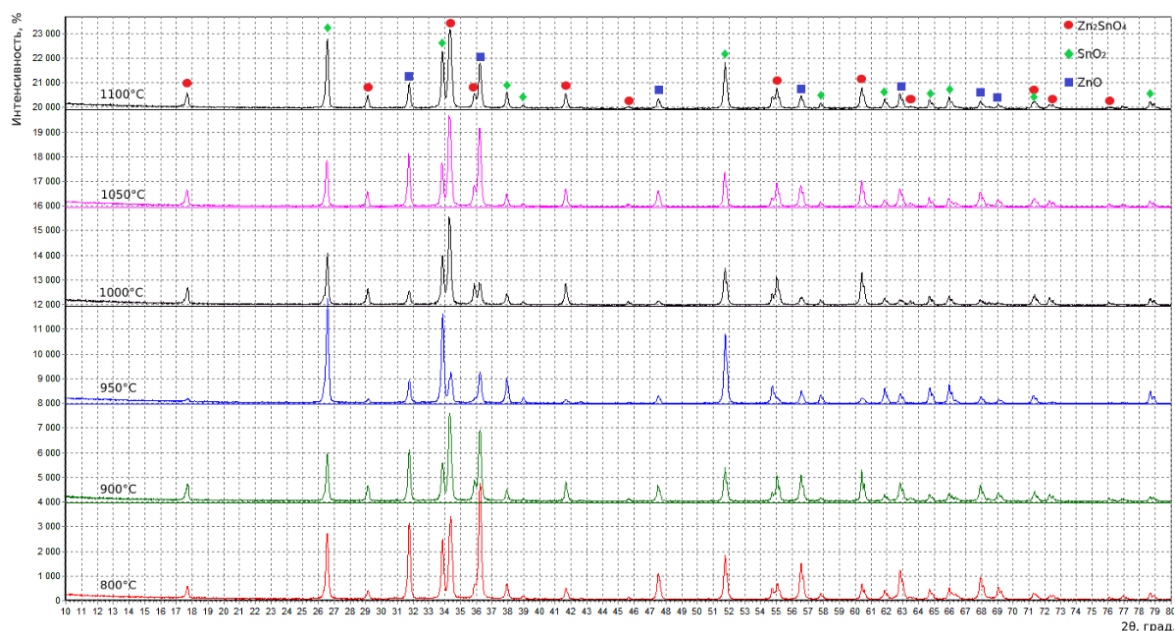


Рис.3. Результаты РФА порошков, полученных при использовании хлорида олова (IV), ацетата цинка и водного раствора гидрокарбоната аммония в качестве осадителя

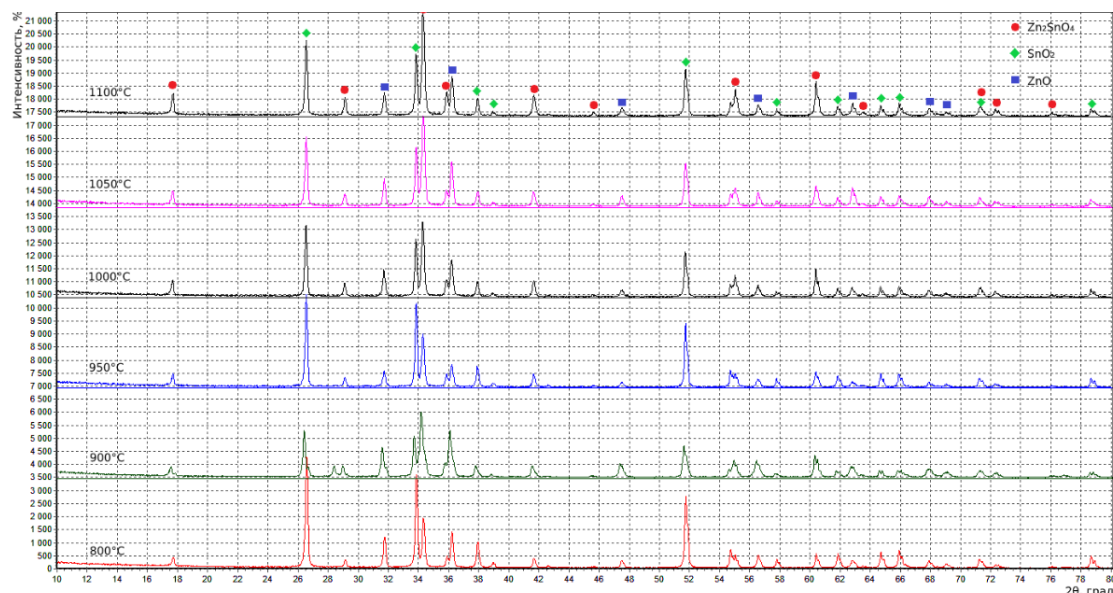


Рис.4. Результаты РФА порошков, полученных при использовании хлорида олова (IV), сульфата цинка и водного раствора гидрокарбоната аммония в качестве осадителя

### Выводы

Таким образом, в результате исследования установлено, что при применении хлорида олова (IV) и хлорида, нитрата, сульфата или ацетата цинка для получения ортостанната цинка золь-гель методом целевой ортостаннат цинка образуется, что подтверждается данными РФА. При применении хлорида олова (IV) и хлорида цинка в качестве исходных компонентов температура синтеза составляет 1100°C; при использовании хлорида олова (IV) и нитрата цинка температура синтеза составляет 1050°C; при взаимодействии сульфата или ацетата цинка с хлоридом олова (IV) температура начала синтеза ортостанната цинка составляет 800°C, однако синтез не проходит полностью до 1100°C.

### Список литературы

1. Sivapunniam A., Wiromrat N., Myint M. T. Z., Dutta J. High-performance liquefied petroleum gas sensing based on nanostructures of zinc oxide and zinc stannate // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2011. V. 157. N 1. P. 232–239.
2. Rama S., Avadhesh Kumar Y., Chandkiram G. Synthesis and humidity sensing investigations of nanostructured  $ZnSnO_3$  // *Journal of sensor technology*. 2011. V. 1. P. 116–124.
3. Lu F., Liu Q. Structure and optical band gap of inverse spinel  $Zn_2SnO_4$  epitaxial films // *Journal of Low Temperature Physics*. 2020. V. 200. P. 142–151.
4. Белоусов С. А., Носов А. А., Рембеза С. И., Кошелева Н. Н. Синтез и электрофизические свойства газочувствительных пленок  $Zn_2SnO_4$  // *Известия ЮФУ. Технические науки*. 2016. №10. С. 19–27.
5. Dou J., Li X., Li Y., Che Y., Wei M. Fabrication of  $Zn_2SnO_4$  microspheres with controllable shell numbers for highly efficient dye-sensitized solar cells // *Solar Energy*. 2019. V. 181. P. 424–429.
6. Chen Y.C., Shen Y.R. Growth and dielectric characterizations of zinc stannate thin films deposited by RF magnetron sputtering // *Integrated Ferroelectrics*. 2018. V. 192. N. 1. P. 80–87.
7. Tai M., Zhao X., Shen H., Guo Y., Zhang M., Zhou Y., Li X., Yao Z., Yin X., Han J. Lin H. Ultrathin  $Zn_2SnO_4$  (ZTO) passivated ZnO nanocone arrays for efficient and stable perovskite solar cells // *Chemical Engineering Journal*. 2019. V. 361. P. 60–66.
8. Kim D. W., Shin S. S., Cho I. S., Lee S., Kim D. H., Lee C. W., Jung H. S., Hong K. S. Synthesis and photovoltaic property of fine and uniform  $Zn_2SnO_4$  nanoparticles // *Nanoscale*. 2012. V. 4. N. 2. P. 557–562.
9. Nikolić M. V., Ivetić T., Paraskevopoulos K. M., Zorbas K. T., Blagojević V., Vasiljević-Radović D. Far infrared reflection spectroscopy of  $Zn_2SnO_4$  ceramics obtained by sintering mechanically activated ZnO-SnO<sub>2</sub> powder mixtures // *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27. N. 13–15. P. 3727–3730.
10. Govindappa C. K., Venkatarangaiah V. T., Abd Hamid S. B. Electrochemical generation of cubic shaped nano  $Zn_2SnO_4$  photocatalysts // *Nano-micro Letters*. 2013. V. 5. N. 2. P. 101–110.



УДК: 666.3-121:546.05

Тарасенко М.А., Антонов Д.А., Макаров Н.А.

ПОЛУЧЕНИЕ ОРТОСТАННАТА ЦИНКА  $Zn_2SnO_4$  МЕТОДОМ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ СОЛЕЙ

Тарасенко Михаил Александрович – магистрант 1-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров; mishat96@mail.ru.

Антонов Дмитрий Андреевич – ассистент кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров;

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

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

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

*В статье исследовано влияние режима температурной обработки соединений, полученных методом совместного осаждения солей цинка и олова (IV) на синтез высокодисперсного ортостанната цинка в интервале температур 800 – 1300 °С. Рассмотрено влияние нестехиометрического соотношения компонентов в исходном составе на фазовый состав образующегося ортостанната цинка. По данным рентгенофазового анализа представлен фазовый состав полученных порошков. Продемонстрированы химические реакции, протекающие в ходе эксперимента.*

*Ключевые слова: ортостаннат цинка, совместное осаждение солей*

OBTAINING ZINC ORTHOSTANNAT  $Zn_2SnO_4$  BY CO-DEPOSITION METHOD

Tarasenko M.A.<sup>1</sup>, Antonov D.A.<sup>1</sup>, Makarov N.A.

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

*The article investigates the effect of the temperature treatment of compounds obtained by the method of co-precipitation of zinc and tin (IV) salts on the synthesis of highly dispersed zinc orthostannate in the temperature range 800 - 1300 °C. The influence of the nonstoichiometric ratio of components in the initial composition on the phase composition of the resulting zinc orthostannate is considered. According to X-ray phase analysis data, the phase composition of the obtained powders is presented. Demonstrated chemical reactions occurring during the experiment.*

*Keywords: zinc orthostannate, co-precipitation of salts*

## Введение

$ZnO$  и  $SnO_2$  являются многофункциональными материалами, которые применяются в качестве сенсоров газов, катализаторов и их носителей, варисторов и прозрачных токопроводящих плёнок. Композиты и соединения, образующиеся в системе этих оксидов, являются перспективными полупроводниками и могут быть использованы в высокоэффективных преобразователях солнечной энергии [1-2]. Ортостаннат цинка  $Zn_2SnO_4$  – стабильное соединение с структурой шпинели, является полупроводником n-типа и обладает отличными электрофизическими свойствами: ширина запрещенной зоны 3,4 – 3,6 эВ, подвижность электронов 10 – 15 см<sup>2</sup>/(В·с), высокая удельная электропроводность 10<sup>4</sup> Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>. Если сравнивать с оксидами цинка  $ZnO$  и олова  $SnO_2$ , то ортостаннат цинка обладает хорошими оптическими свойствами, прозрачностью, гладкостью поверхности и высоким сопротивлением к царапанию. Существуют различные способы получения ортостанната цинка, к которым относятся: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, гидротермальный синтез, твердофазный синтез из оксидов, а также электрохимический и различные химические методы [3-4]. Из химических способов получения ортостанната можно выделить метод совместного осаждения солей и золь-гель

метод с дальнейшей термической обработкой полученных соединений. Эти методы являются достаточно гибкими и финансово-выгодными, позволяют получить наноразмерный высокодисперсный активный к спеканию порошок с пониженной температурой синтеза.

В данном исследовании произведен синтез ортостанната цинка методом совместного осаждения солей цинка и олова (IV) с последующей термообработкой полученных соединений в интервале температур 800 – 1300 °С.

## Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов использовались соединения: пентагидрат хлорида олова (IV)  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ , двуводный ацетат цинка  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , а также карбонат аммония  $(NH_4)_2CO_3$ , являющийся осадителем в протекающих реакциях. Все вещества имели степень чистоты «ЧДА».

Соли цинка и олова (IV) были взяты в таком соотношении, чтобы после прокаливания их стехиометрия составляла 2, 2,5 и 3 к 1.

Для реализации метода совместного осаждения отдельно приготовленные водные растворы солей олова (IV) и цинка смешивали, затем постепенно приливали водный раствор  $(NH_4)_2CO_3$  с 10 %-м избытком, который должен обеспечить

полное осаждение соединений металлов, во всех случаях значение pH среды составило 7 – 8. Суспензию, которая была получена высушивали в сушильном шкафу при температуре 80 °С до полного удаления влаги, после чего для большей гомогенизации порошок механически измельчали и перемешивали.

Синтез ортостанната цинка проводили прокаливанием полученных в ходе эксперимента соединений цинка и олова (IV) в воздушной среде в интервале температур 800 – 1300 °С для соотношения 2:1 и при температуре 1200 °С для соотношений 2,5:1 и 3:1, выдержка при максимальной температуре во всех случаях составила 2 ч, скорость нагрева 2 град./мин. Фазовый состав образцов изучали на рентгеновской установке ДРОН-3М. Излучение – CuK $\alpha$ , детектор – сцинтилляционный счетчик. Для идентификации кристаллических фаз применяли международную картотеку Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

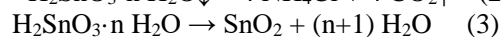
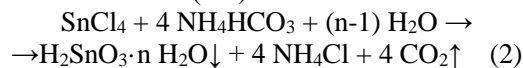
Температурный интервал для синтеза ортостанната подобран в соответствии с литературными данными, согласно которым его образование начинается при температуре 900 – 950 °С, если для получения исходных компонентов были использованы химические методы. Использование метода совместного осаждения позволяет снизить необходимые энергозатраты, так как прямой синтез ортостанната цинка из ZnO и SnO<sub>2</sub> начинается при 1300 °С [4].

Рассмотрим возможные химические реакции, протекающие во время эксперимента. На протяжении всех опытов использовался раствор гидрокарбоната аммония, полученный из карбоната аммония (1). Применение (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в качестве осадителя является

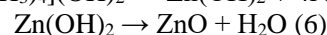
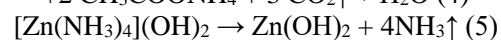
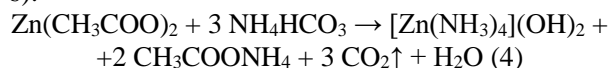
оправданным, так как побочные соединения, образующиеся в ходе реакций легко удаляются при термической обработке, что затруднительно при использовании щелочей.



Гидролиз хлорида олова (IV) и его дальнейший переход в оксид олова (IV) при температурной обработке происходит с образованием  $\alpha$ -оловянной кислоты (2-3):



Гидролиз ацетата цинка протекает с образованием гидроксида тетраамминцинка, который при нагревании разлагается до гидроксида цинка, после чего до оксида цинка (4-6):



По данным рентгенофазового анализа пики характерные для фазы ортостанната цинка (1) начинают появляться при температуре 900 °С и становятся более интенсивными к 1300 °С, в свою очередь интенсивность пиков соответствующих оксиду олова (IV) постепенно уменьшается (рис. 1). Присутствие оксида олова в конечных образцах может быть связано с реакцией образования метастанната цинка при более низких температурах, и его дальнейшим переходом в ортостаннат цинка (8-9).

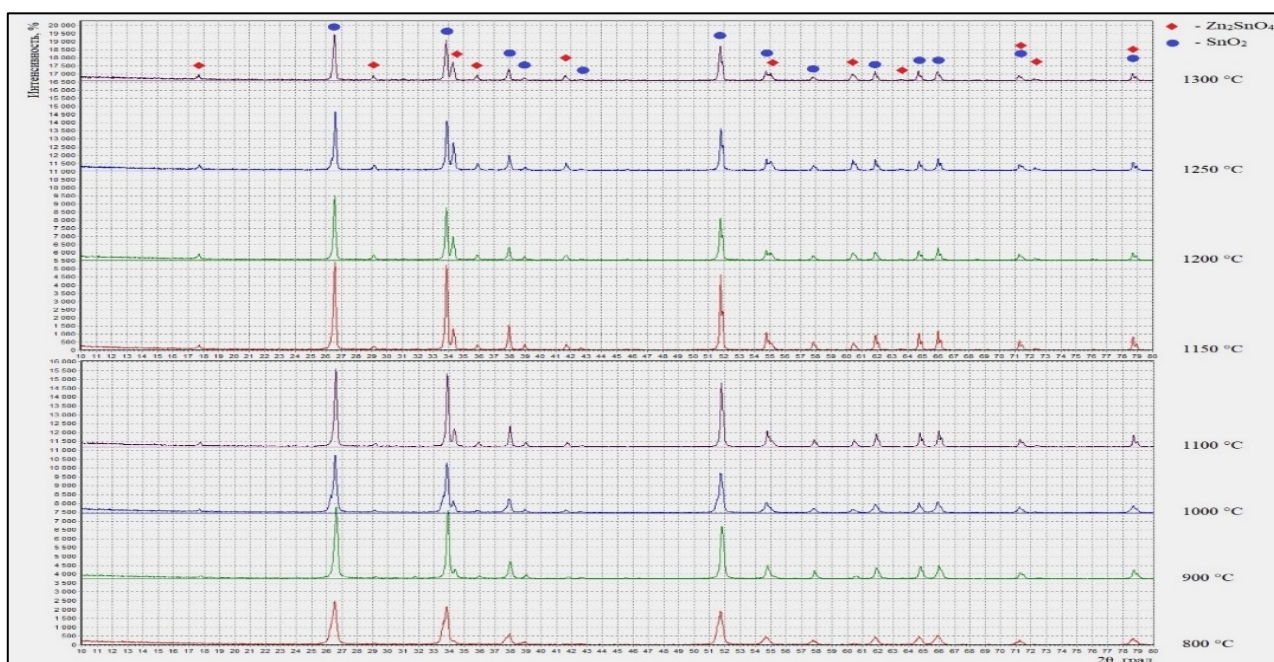
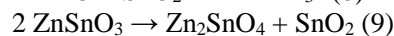
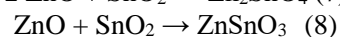
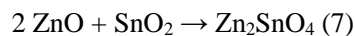


Рис. 1. Результаты РФА порошков, синтезированных в интервале температур 800 – 1300 °С, молярное соотношение ZnO:SnO<sub>2</sub> – 2:1

Поскольку по данным рентгенофазового анализа не наблюдаются пики характерные для фазы оксида цинка можно предположить, что данное явление связано с отклонением от стехиометрии ( $\gamma$ -нестехиометрия) [4], а именно образованием твердого раствора стехиометрического ортостанната цинка и фазы оксида цинка.

Увеличение содержания оксида цинка до соотношения 3:1 в исходной смеси приводит к синтезу большего количества ортостанната цинка и

соответственно уменьшению оксида олова в системе. На рисунке 2 представлены результаты рентгенофазового анализа порошков с различным содержанием цинка в исходной смеси. Наблюдается заметное уменьшение пиков оксида олова и увеличение пиков ортостанната цинка в конечных образцах. Отсутствие на дифрактограмме линий, характерных для оксида цинка объясняется тем, что весь образовавшийся оксид цинка полностью расходуется на синтез ортостанната.

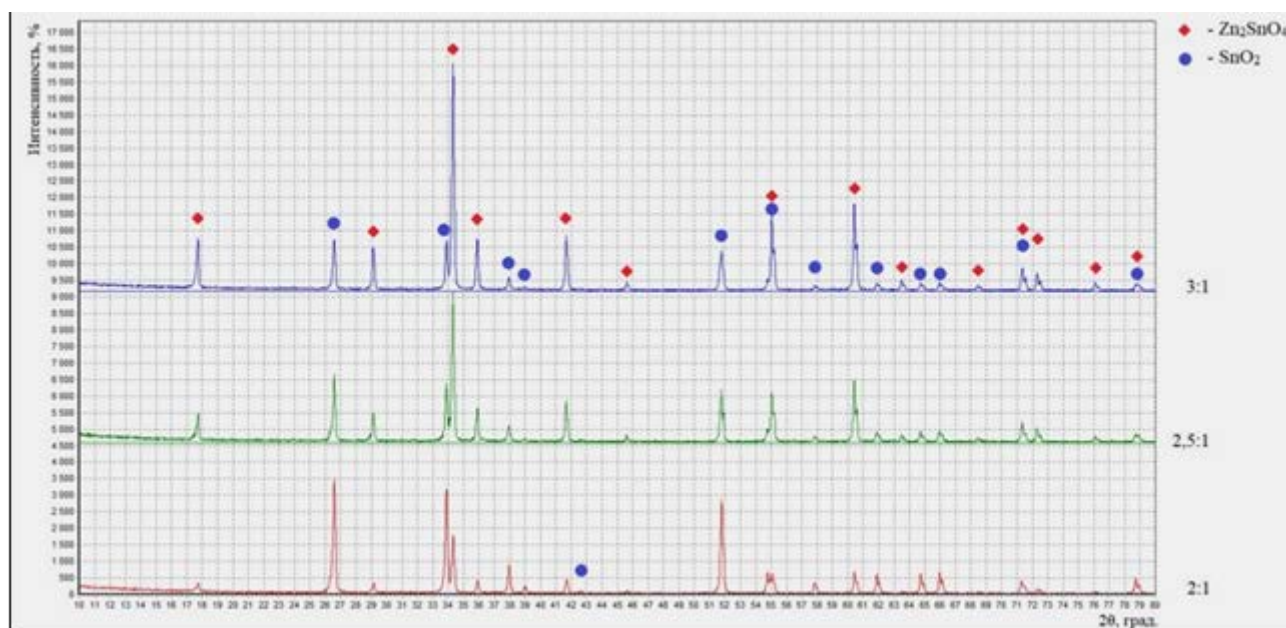


Рис. 2. Результаты РФА порошков, синтезированных при температуре 1200 °С, молярное соотношение  $ZnO:SnO_2$  – 2:1, 2,5:1, 3:1

## Заключение

В ходе исследования установлено, что образование ортостанната цинка термообработкой соединений, полученных методом совместного осаждения из ацетата цинка и хлорида олова (IV) с применением карбоната аммония в качестве осадителя начинается при температуре 900 °С, что подтверждается рентгенофазовым анализом образцов. По результатам данного эксперимента стоит отметить, что повышение содержания цинка выше стехиометрического соотношения 2:1 в исходном составе приводит к заметному увеличению ортостанната цинка в конечном продукте, данное явление связано с  $\gamma$ -нестехиометрией. Необходимо проводить дальнейшие исследования по оптимизации соотношения компонентов в исходном составе, по подбору режима термической обработки, а также по применению других солей цинка в методе совместного осаждения для синтеза ортостанната цинка.

## Список литературы

1. Налимова С.С., Максимов А.И., Матюшкин Л.Б., Мошников В.А. Современное состояние исследований в области синтеза и применения ортостанната цинка // Журнал Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 4. С. 311–325.
2. Jie Dou, Deli Shen, Yafeng Li, Antonio Abate, and Mingdeng Wei. Highly efficient perovskite solar cells based on a  $Zn_2SnO_4$  compact layer // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. 11. 40. 36553–36559/
3. Myung-Jin Kim, Seong-Hun Park, and Young-Duk Huh. Photocatalytic Activities of Hydrothermally Synthesized  $Zn_2SnO_4$  // Bull. Korean Chem. Soc. 2011. Vol. 32. № 5. P. 1757.
4. Nikolić M. V., Ivetić T., Paraskevopoulos K. M., Zorbas K. T., Blagojević V., Vasiljević-Radović D. Far infrared reflection spectroscopy of  $Zn_2SnO_4$  ceramics obtained by sintering mechanically activated ZnO-SnO<sub>2</sub> powder mixtures // Journal of the European Ceramic Society. 2007. Vol. 27. N. 13-15. P. 3727–3730.

УДК 691.3

Тхет Наинг Мьинт, Хтет Паинг Аунг, Кривобородов Ю.Р.

## СВОЙСТВА СУЛЬФОАЛЮМОФЕРРИТНЫХ ЦЕМЕНТОВ ПРИ ТВЕРДЕНИИ В АГРЕССИВНЫХ РАСТВОРАХ

Тхет Наинг Мьинт, аспирант факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: [phaymyint.mgwe@gmail.com](mailto:phaymyint.mgwe@gmail.com);

Хтет Паинг Аунг, студент 2 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: [ninjalay30179@gmail.com](mailto:ninjalay30179@gmail.com);

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

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

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

*Получены композиционные цементы с добавкой сульфоалюмоферритного клинкера совместным помолком компонентов в лабораторной мельнице. Изучено влияние количества гипса в составе вяжущего на свойства сульфоалюмоферритных цементов при твердении в агрессивных растворах ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).*

**Ключевые слова:** сульфоалюмоферритный цемент, гипс, агрессивный раствор.

## PROPERTIES OF SULPHOALUMOFERRITE CEMENT WHEN HARDENING IN AGGRESSIVE SOLUTIONS

Thet Naing Mint, Htet Paing Aung, Krivoborodov Yu.R.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Composite cements were obtained with the addition of sulfoaluminoferritic clinker by joint grinding of components in a laboratory mill. The effect of the amount of gypsum in the composition of the binder on the properties of sulfoaluminoferritic cements during hardening in aggressive solutions ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) has been studied.*

**Key words:** sulfoaluminoferritic cement, gypsum, aggressive solutions

В настоящее время одно из направлений развития научного материаловедения продиктовано необходимостью разработки связующих со специальными свойствами, которые отличаются от цементов общестроительных назначений.

Наиболее полно изучены и в настоящее время достаточно широко распространены цементы алюминатного и сульфоалюминатного твердения [1-3], которые по скорости роста прочности и ее пределу могут сравниться со специальными конструкционными материалами. Использование этих цементов позволяет получить изделия с высокой плотностью, водостойкостью, трещиностойкостью.

Экспериментально доказана возможность создания на основе сульфоферритов кальция специальных цементов, которые отличаются стойкостью к агрессивным средам и кислотостойкостью. При этом, однако, сульфоферритные цементы по показателям скорости твердения и скорости расширения отстают от сульфоалюминатных [4-6].

Специальным клинкером для этих цементов служит сульфоалюминатный или сульфоферритный клинкер, а также композиция из глиноземистого шлака и гипса. Сульфоалюминатный и сульфоферритный клинкеры изготавливаются в ограниченных количествах из-за нехватки глинозема и железосодержащего сырья. Клинкер сульфоалюминатный получают из материалов с низким содержанием оксидов железа (не более 7%), при этом сырье должно составлять не менее 30 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Сульфоферритный клинкер получают из

обычного сырья: известняка, гари и гипса, однако из-за малого количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в таком клинкере он не может сменить по своим свойствам сверхтвердый цемент. Использование боксита с повышенным содержанием оксидов железа (25-30 мас. %) на ОАО "Подольск-Цемент" был произведен сульфатоалюмоферритный клинкер, с которым по своим свойствам в начальные периоды твердения близок к сульфоалюминатному, а по стойкости к сульфоферритному [7].

При получении безусадочного цемента на основе сульфоалюмоферритных клинкеров раздельное измельчение компонентов с более тонким измельчением расширяющегося компонента и последующим смешиванием его с грубоизмельченным портландцементным клинкером с гипсом считается предпочтительным. Для приготовления безусадочных цементов с плотной и прочной структурой цементного камня применяется совместный помол сульфоалюминатного и портландцементного клинкеров. Аналогичная схема приготовления коррозионностойких цементов используется на ОАО "Подольск-цемент".

Коррозионную стойкость образцов оценивали по изменению физико-механических свойств образцов, приготовленных из цементного теста 1:0 нормальной густоты и хранившихся в воде и в агрессивной среде, в качестве которой служил 5% водный раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Введение гипса в состав цемента сульфоалюмоферритного клинкера способствует образованию плотной прочной структуры цементного

камня с меньшим содержанием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Это обусловлено тем, что гидратация сульфалоумоферритов кальция сопровождается связыванием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с образованием железистого этtringита.

**Исходные материалы.** В работе использовали цементы на основе сульфалоумоферритного клинкера производства АО «Подольск-Цемент» с различным содержанием гипсового камня, дисперсностью  $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ ; природный гипсовый камень Новомосковского месторождения.

Указанные материалы измельчали в лабораторной мельнице МБЛ до достижения дисперсности в пределах  $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ . Затем смешением в пластмассовом барабане на валковой мельнице были приготовлены следующие цементы.

Таблица 1. Химический состав исходных материалов

Наименование	Содержание оксидов, %						
	п.п.п.	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{SO}_3$
САФК	0,09	12,84	2,56	23,05	49,94	1,80	4,95
Гипсовый камень	23,1	2,4	0,5	0,3	32,2	2,6	38,9

Таблица 2. Нормальная густота и сроки схватывания сульфалоумоферритных цементов

Составы	Содержание компонентов, масс %		Суд . САФК, $\text{см}^2/\text{г}$	Нормальная густота, %	Срок схватывания, мин-сек	
	САФК	Гипс			начало	конец
	К1	100			-	3000
1-1	95	5	3000	22.4%	5	8
1-2	93	7	3000	22%	5:30	7:20
1-3	90	10	3000	22.4%	6:30	8:50
1-4	85	15	3000	22.4%	7	9:30
1-5	80	20	3000	22.4%	7:50	11:18

Нормальная густота сульфалоумоферритного клинкера с добавкой гипса изменяется незначительно. Анализ результатов эксперимента показал, что сроки схватывания у композиционных цементов несколько сокращаются особенно чем у составов с повышенным содержанием добавки гипса. Начало схватывания сульфалоумоферритного клинкера без гипса составило 6 мин, а конец схватывания 9 мин, при увеличении количества добавки до 20% сроки схватывания повышались по районе двух минут. Результаты показали, что добавка гипса несколько удлиняет сроки схватывания. Формирование плотной прочной структуры обеспечивает повышенную коррозионную стойкость сульфатированных цементов. Результаты определения основных строительно-технических свойств цементов приведены в таблице 3.

Цементы получали совместным помолком компонентов в лабораторной мельнице. Оценку тонкости помола осуществляли по остатку на сите №008 в пределах 7-8%.

На первом этапе были приготовлены сульфалоумоферритные цементы различного состава. Приготовление цементов осуществлялось помолком клинкера и гипса в лабораторной шаровой мельнице МБЛ до достижения заданной дисперсности материала  $\sim 3000 \text{ см}^2/\text{г}$ .

Затем определяли водопотребность полученных цементов. Составы цементов и результаты определения нормальной густоты, представлены в таблице 2.

Таблица 3. Результаты определение прочности (САФК, Суд  $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ )

Составы цементов	Прочность, Мпа, при твердении, сут					
	Сжатие					
	1	2	7		28	
			Вода	А - Р	Вода	А - Р
К1	3.08	7.55	9.3	12.7	10.6	37.6
1_1	14.2	19.9	29.3	34.8	35.7	50.1
1_2	18.1	23.8	30.6	34.2	35.4	52.9
1_3	17.2	23.3	33.3	55	41	68.4
1_4	18.2	6.9	20.2	19.8	40.3	40
1_5	22.2	22	36.6	30	51.7	47.8

Потом изучены прочностные свойства цементов нормального твердения в воде и при твердении в агрессивном растворе (5% раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Результаты по каждому цементу представлены при твердении в агрессивном растворе прочность цементного камня на сжатие повышается (рис. 1). В составе образца цемента № 1-3 получены наибольшие прочности сжатие во все сроки твердения (сжатие - 68.4 МПа), содержание фазы минерала сульфалоумоферритного клинкера 90% и гипс 10%, по сравнению с остальными четырьмя составами. Наличие повышенного содержания гипса в цементе показывает повышение прочностей образцов в более поздние сроки твердения из-за процессов перекристаллизации гидроалюминатов кальция и переходами минералов, связанных образованием соединений с более высокой кристаллической формой решетки. Как видно из приведенных данных при твердении в агрессивном растворе прочность цементного камня на изгиб повышается. Мы считаем, что это связано с тем, что продукты взаимодействия гидратирующегося цемента с сульфатным раствором обеспечивают уплотнение камня за счет коагуляции порового пространства. Это положение также отмечали некоторые исследователи. Более точно это можно объяснить после проведения рентгеновского анализа и электронно-микроскопических исследований.

Таблица 3. Результаты определения пористости (САФК, Суд 3000  $\text{cm}^2/\text{g}$ )

Составы цементов	Пористость, %					
	1	2	7		28	
			Вода	А - Р	вода	А - Р
К1	36.2	32.1	30.3	20.9	29.06	24.5
1_1	23.1	20.6	18.5	15.7	8.9	7.8
1_2	25.91	23	15.9	13.6	10.1	9.6
1_3	24.27	20.7	13	11.3	9.4	7.2
1_4	21.8	26	24.5	23.7	17.45	11.55
1_5	22.9	22.18	18.01	23.9	16.43	13.31

Затем изучены пористости образцов различного состава. Результаты представлены, что в обоих цементах наблюдается резкое снижение пористости цементного камня. Об этом можно свидетельствовать электронной микроскопией. Это обеспечивает высокие прочностные показатели и малую пористость камня. Резкое снижение пористости цементного камня у составов, содержащих более 7% и 10% гипсового камня (1-2 и 1-3) объясняется

образованием эттингита в большей количестве, чем у остальных составов.

Высокая коррозионная стойкость сульфатированных цементов обусловлена формированием плотного и прочного цементного камня. Получение коррозионностойких цементов возможно с использованием сульфалоумоферритных клинкеров с добавлением к ним гипса.

Добавка гипсового камня к САФК вызывает незначительное повышение водопотребности вяжущего. Сроки схватывания составов с добавлением гипсового камня не более 15% сокращаются по сравнению с чистоклинкерным цементом. Сульфалоумоферритные цементы с добавлением гипсового камня характеризуются высокими темпами набора прочности камня. Резкое снижение пористости цементного камня происходит у составов, содержащих гипсового камня. Значительный прирост прочности цементного камня наблюдается на всех стадиях гидратации. Прочность камня цементов, твердевших в агрессивном растворе существенно выше, чем при твердении в воде, что предопределяет перспективность их использования для создания коррозионностойких бетонов.

#### Список литературы

1. Кузнецова Т. В. Алуминатные и сульфалоуминатные цементы. — М.: Стройиздат, 1986.
2. Кузнецова Т. В., Талабер Й. Глиноземистый цемент. — М.: Стройиздат, 1989.
3. Самченко С.В. Сульфатированные алюмоферриты кальция и цементы на их основе. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. 120 с.
4. Кривобородов Ю. Р., Самченко С. В. Физико-химические свойства сульфатированных клинкеров // Аналитический обзор ВНИИЭСМ. Цементная промышленность. — М., 1991.
5. Осокин А. П., Кривобородов Ю. Р. Сульфожелезистые цементы и их свойства // Труды Московского химико-технологического института имени Д. И. Менделеева. — 1985.-Вып. 137. — С. 23–29.
6. Самченко С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня/ Монография – М.: Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. – 284 с. Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/49874>
7. Самченко С.В., Бурлов И.Ю., Бурьгин И.В. Получение специальных цементов раздельным помолом на ОАО «Подольск-Цемент» // Вестник БГТУ. Белгород, 2005. №10. С. 266-269.

УДК 666.1.001.5

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

## МИКРОМОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОПОРИСТОГО СТЕКЛА ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ПУЧКОМ

**Федотов Сергей Сергеевич**, к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов; [ssfedotov@muctr.ru](mailto:ssfedotov@muctr.ru)

**Липатьев Алексей Сергеевич**, к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов

**Лотарев Сергей Викторович**, к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов

**Пиянзина Ксения Игоревна**, аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов

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

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

*Под действием фемтосекундных лазерных импульсов в объеме нанопористого стекла были сформированы микрообласти с поляризационно-зависимым двулучепреломлением. С помощью сканирующей электронной микроскопии показано, что данная микрообласть представляет собой полость с эллиптическим сечением, окруженную беспористым стеклом. Увеличение количества записываемых импульсов приводит к вытягиванию полости в направлении, перпендикулярном поляризации лазерного излучения. Показана реализация записи информации с кодированием 3 бит в ориентации медленной оси двулучепреломляющей микрообласти.*

*Ключевые слова: нанопористое стекло, двулучепреломление формы, оптическая память*

## LOCAL MICROMODIFICATION OF NANOPOROUS GLASS BY FEMTOSECOND LASER BEAM

Fedotov S.S., Lipatiev A.S., Lotarev S.V., Piyanzina K.I., Sigaev V.N.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

Microdomains manifesting polarization-sensitive birefringence were fabricated in nanoporous glass under the exposure to femtosecond laser pulses. It was shown by means of scanning electron microscopy that these microdomains are cavities with elliptical cross-sections surrounded with non-porous glass. It was revealed that an increase of a number of writing pulses leads to the elongation of the cavity along the axis perpendicular to the polarization plane of laser beam. Proof-of-concept of optical data storage with 3-bit multilevel encoding based on birefringence microcavities is demonstrated.

*Keywords: nanoporous glass, form birefringence, optical data storage*

Нанопористое стекло (НПС) стало объектом многих исследований благодаря его уникальной аморфной структуре, включающей в себя взаимопроникающие полые наноразмерные каналы. Традиционно данный материал изготавливают путем селективного кислотного вытравливания натриевообратной фазы из фазово-разделенного натриевоборосиликатного стекла. Широкие возможности варьирования размера пор и пористости наряду с допированием стекла функциональными компонентами открывают новые пути использования НПС для научных и технических применений [1, 2].

Воздействие на НПС фемтосекундными лазерными импульсами в общем случае приводит к трем видам модификаций: уплотнение, разуплотнение и формирование микропор в объеме стекла [3]. В 2018 году впервые было продемонстрировано формирование двулучепреломляющих микрообластей с ориентацией медленной оси перпендикулярной поляризации лазерного пучка, и фазовым сдвигом, напрямую определяемым параметрами лазерного пучка [4]. Однако структура двулучепреломляющей микрообласти, динамика ее формирования не были раскрыты.

В данной работе было синтезировано НПС по методике, включающей в себя синтез натриевоборосиликатного стекла, его термообработки для наведения фазово-разделенной структуры и дальнейшего травления в 3Н растворе соляной кислоты до полного растворения и вымывания натриевообратной фазы [5]. В результате было получено высококремнеземистое нанопористое стекло состава  $0.4\text{Na}_2\text{O}-1.6\text{B}_2\text{O}_3-98\text{SiO}_2$  (мол.%). Плотность НПС составила  $1.6 \text{ г/см}^3$ , а размер пор находится в интервале 4.5-10 нм.

Для лазерного модифицирования использовался фемтосекундный Yb:KGW лазер Pharos (Light Conversion Ltd.) с длиной волны генерации 1,03 мкм. В проведенных экспериментах использовался лазерный пучок с частотой следования импульсов 1 МГц, длительность импульса 180 фс и энергией импульса 50 нДж. Пучок фокусировался в образцы НПС объективом с числовой апертурой 0,65 на глубине 45 мкм от поверхности стекла. Анализ двулучепреломления областей стекла, модифицированных фемтосекундным пучком, проводился на микроскопе Olympus BX61, оснащенной системой количественного микроанализа двулучепреломления Abrio

Microbirefringence. Для подготовки к сканирующей электронной микроскопии стекла были отполированы до глубины расположения модифицированных лазером областей. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) была выполнена в режиме детектирования вторичных электронов.

Массив модифицированных областей в НПС был сформирован с помощью трех импульсов на точку. Количественный анализ двулучепреломления показал, что сформированные области обладают двулучепреломлением, медленная ось которого перпендикулярна поляризации лазерного пучка (Рисунок 1а). На рисунках 1б и 1в представлены изображения модифицированных областей в светлом поле и режиме распределения фазы проходящего света. Оба изображения свидетельствуют об анизотропной структуре модификации. При этом фаза света изменяется неоднородно в записанной области, а именно, она отрицательна в центре и положительна по краям модификации по сравнению с немодифицированным стеклом, что говорит о наличии уплотнения по краям и разуплотнении в центре модификации. Более того, центральная часть модификации обладает вытянутым сечением в виде эллипса, большая ось которого перпендикулярна поляризации лазерного пучка.

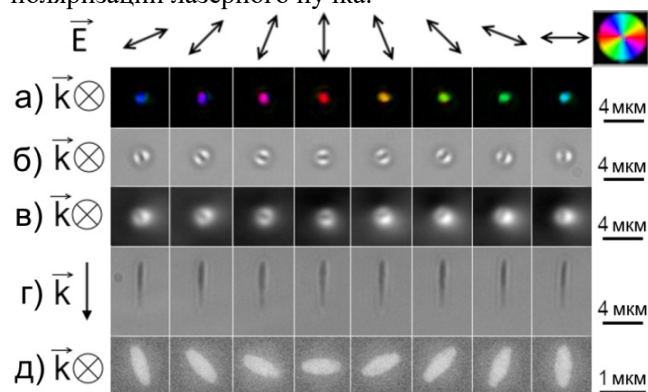


Рисунок 1 – Микроанализ точек, записанных тремя фемтосекундными импульсами: а) псевдоцветовое изображение ориентации медленной оси двулучепреломления записанных модификаций; б, в) оптические фотографии модифицированных областей сверху и сбоку в светлом поле; в) Распределение фазы прошедшего света; д) изображение СЭМ.  $k$  – вектор распространения лазерного пучка,  $E$  – вектор поляризации лазерного пучка.

Далее была изучена динамика формирования эллиптической полости с увеличением количества записывающих импульсов. Массив точек, сформированных одним, двумя или тремя лазерными импульсами, был исследован с помощью

количественного анализа двулучепреломления и СЭМ.

Согласно полученным данным, модифицирование НПС одним лазерным импульсом приводит к формированию полости с круглым сечением в плоскости перпендикулярной распространению лазерного пучка. Диаметр полости составил около 450 нм, а внешний диаметр, включающий зону уплотнения, составил 810 нм. Под действием последующих фемтосекундных импульсов происходит вытягивание полости в направлении, перпендикулярном поляризации лазерного пучка. При этом, по данным СЭМ, диаметр уплотненной области также растет, однако ее форма остается близкой к круглой.

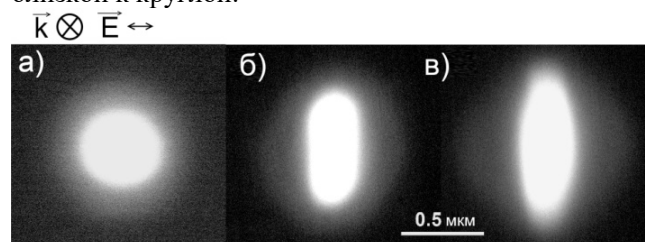


Рисунок 2 – СЭМ изображения микрообластей, сформированных а) одним; б) двумя; в) тремя лазерными импульсами.  $k$  – вектор распространения лазерного пучка,  $E$  – вектор поляризации лазерного пучка.

Для эксперимента по записи информации в НПС текстовый файл размером 67 кБ был побитно разложен и записан в образце в виде информационных кластеров, представляющих собой прямоугольные двумерные массивы модифицированных микрообластей. В медленной оси двулучепреломления каждой микрообласти было закодировано 3 бита информации, а средний фазовый сдвиг – двулучепреломляющих микрообластей с записанными данными составил около 20 нм. Анализ ошибок считывания производился путем определения действительного значения ориентации медленной оси двулучепреломления в заданном интервале для каждого бита информации. Для проверки устойчивости информации к действиям высоких температур был проведен цикл экспериментов по термообработке нанопористых стекол с записанной информацией. После каждой термообработки проводилось считывание информации и оценивалось количество ошибок. Всего было проведено 5 термообработок по одному часу при температурах от 600 до 750°C с шагом 50°C. Полученный график зависимости числа ошибок от температуры термообработки представлен на рисунке 5. из которого видно, что количество ошибок считывания резко возрастает при температуре, превышающей 700°C.



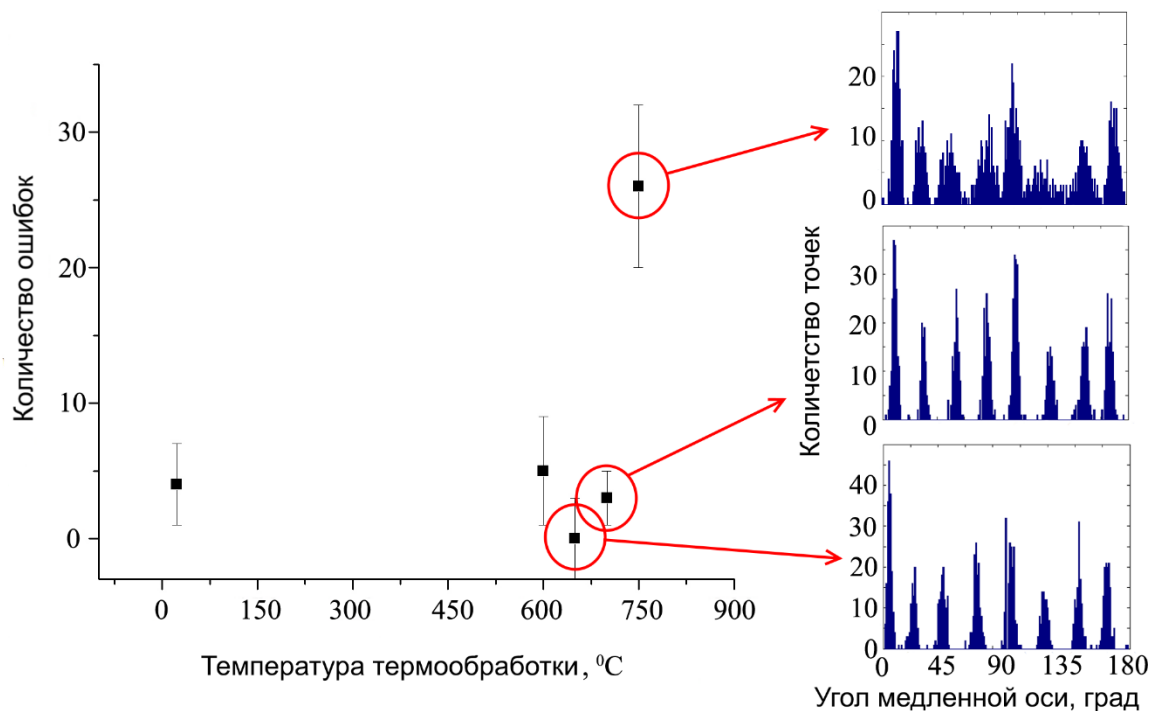


Рисунок 3 – а) Зависимость количества ошибок считывания в кластере, состоящих из 1024 точек от температуры термообработки; б) распределения углов медленной оси в термообработанных образцах.

В данной работе показано, что два или более фемтосекундных лазерных импульса создают двулучепреломляющие структуры в НПС с медленной осью, перпендикулярной плоскости поляризации лазерного луча, в то время как одиночный лазерный импульс генерирует круговую модификацию без поляризационно-чувствительного двойного лучепреломления. Исследования СЭМ показали, что модифицированная область представляет собой полость с эллиптическим поперечным сечением в плоскости, перпендикулярной распространению лазерного луча. Вокруг эллиптической полости обнаружен слой плотного непористого стекла. Исследование межимпульсной динамики формирования эллиптической полости выявило возможность управления формой полости, которой можно управлять с помощью числа импульсов. Продемонстрированы надежная лазерная запись и считывание цифровой информации, закодированной в двулучепреломляющие структуры в объеме НПС. Лазерно-индуцированное двулучепреломление в НПС показало высокую термическую стабильность, зарегистрированные данные выдержали термообработку до 700 °C в течение 24 часов. Эти

результаты открывают путь к развитию технологии долговечной оптической памяти с многоуровневым кодированием с использованием НПС в качестве носителя информации.

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

#### Список литературы

1. G. Y. Shakhgil'dyan, K. I. Piyanzina, A. A. Stepko, A. N. Natyrov, A. M. Mikhailov, V. I. Savinkov, V. N. Sigaev // *Glass Ceram.* – 2019. Vol. 75. – P. 377.
2. S.M. Dolotov, M.F. Koldunov, Ya.V. Kravchenko, V.B. Lugovoi, A.A. Manenkov, V.A. Petukhov, E.P. Ponomarenko, G.P. Roskova, T.S. Tsekhomskaya // *Quantum Electron.* – 2002. Vol. 32. – P. 669.
3. V.P. Veiko, S.I. Kudryashov, M.M. Sergeev, R.A. Zakoldaev, P.A. Danilov, A.A. Ionin, T.V. Antropova, I.N. Anfimova // *Las. Phys. Lett.* – 2016. Vol. 13. – P. 055901.
4. A. Cerkauskaite, R. Drevinskas, A.O. Rybaltovskii, P.G. Kazansky // *Opt. Exp.* – 2017. Vol. 25. – P. 8011.
5. V. A. Kreisberg, T. V. Antropova, and S. V. Kalinina // *Glass Phys. Chem.* – 2014. Vol. 40. – P. 501.

УДК 666.3 666.651.4

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

## КЕРАМИЧЕСКИЕ ДИЭЛЕКТРИКИ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ СО СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

**Хусаинов Ильяс Наильевич**, обучающийся кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров  
**Вершинин Дмитрий Игоревич**, ассистент кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров,  
e-mail: [D.I.Vershinin@yandex.ru](mailto:D.I.Vershinin@yandex.ru)

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

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

*На основе порошков, синтезированных при оптимальных условиях, получена керамика состава  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ , которая в дальнейшем может быть использована для разработки микроэлектронных компонентов по технологии низкотемпературного со-обжига керамики (НСК). Температура спекания керамики снижена с 1075 °C до 950 °C путем введения спекающей добавки эвтектического состава в системе  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  в количестве 1, 3 и 5 мас. %. Полученный материал в системе LZT-LBS демонстрирует высокий уровень диэлектрических свойств:  $\epsilon_r=20-30$ , а также  $\text{tg}\delta$  меньше  $2,3 \cdot 10^{-3}$ .*

**Ключевые слова:** керамические диэлектрики, LTCC, низкотемпературная со-обжиговая керамика, спекающие добавки, эвтектика

## CERAMIC DIELECTRICS IN THE $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ SYSTEM WITH THE $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ SINTERING ADDITIVE

Khusainov I.N., Vershinin D.I., Makarov N.A.

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

*Ceramics of the composition  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  was obtained from powders synthesized under optimal conditions, which can later be used for the development of microelectronic components using the low-temperature co-firing ceramics (LTCC) technology. The sintering temperature of ceramics was reduced from 1075 °C to 950 °C by introducing a sintering additive of eutectic composition in the  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system in an amount of 1, 3 and 5 wt.%. The obtained material in the LZT-LBS system demonstrates a high level of dielectric properties:  $\epsilon_r=20-30$ , as well as  $\text{tg}\delta$  less than  $2.3 \cdot 10^{-3}$ .*

**Keywords:** ceramic dielectrics; LTCC; low-temperature co-fired ceramic; sintering additives; eutectic

Активное развитие технологий керамических материалов с низкими диэлектрическими потерями обусловило скачок в области беспроводных телекоммуникаций ВЧ-диапазона благодаря возможности миниатюризации и снижения стоимости электронных устройств [1]. В связи с этим, большой интерес научного сообщества привлекают материалы на основе  $\text{TiO}_2$ , которые демонстрируют высокий уровень диэлектрических свойств. Более того, их относительно низкая температура спекания позволяет осуществлять производство по технологии низкотемпературного со-обжига керамики (LTCC) [2]. Эта технология позволяет осуществлять обжиг керамики и вжигание токопроводящего покрытия (Ag, Au, Pt и их сплавы) в одну стадию при температурах ниже 961 °C. К одним из наиболее перспективных материалов с необходимым уровнем свойств следует относить соединения в системе  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ , в частности  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  [1-6]. Керамика такого состава спекается до плотного состояния при температурах порядка 1075 °C, демонстрирует относительную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_r=25,6$  и фактор диэлектрической добротности  $Q \cdot f=72000$  ГГц (при  $f=8,4$  ГГц) [3].

Таким образом, целью работы было: получение керамики заданного фазового состава в системе  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$  с температурой спекания ниже 961 °C, а также высоким уровнем диэлектрических свойств:  $\epsilon_r=20-30$ ,  $Q \cdot f \geq 700$  (при  $f \geq 1$  МГц). Для решения поставленной цели было сформулировано несколько задач: определить оптимальные условия синтеза порошка заданного фазового состава, а также снизить температуру спекания керамики до 961 °C для технологии LTCC. Если первую задачу можно решить путем подбора условий синтеза соединения – температуры и времени выдержки, то снизить температуру спекания возможно путем введения спекающих добавок. В качестве таких добавок целесообразно использовать эвтектические соединения, введение которых приводит к образованию жидкой фазы в ходе спекания при температурах, значительно ниже температуры спекания чистого материала [4].

В данном исследовании, с целью уточнения условий синтеза, а также оптимизации режимов получения порошков соединений необходимого фазового состава, были рассмотрены и синтезированы порошки в одной из наиболее перспективных систем –  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ .

Наилучшими диэлектрическими свойствами из данной системы характеризуются тройное соединение состава  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  (соотношение оксидов 1:1:3) [3]. Температура синтеза соединений, лежит в диапазоне 700-900 °C [2, 4-6].

В качестве исходных материалов для синтеза порошков различного состава использовали  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  квалификации «ч» и выше. Порошки в соответствии с заданными соотношениями и учетом потерь при прокаливании смешивали в мельнице планетарного типа в среде ацетона в течение 24 ч. Полученную суспензию высушивали при температуре 75 °C, после чего порошок просеивали через сито № 05. Полученные порошки исследовали при помощи дифференциально-термического анализа (ДТА). Далее проводили синтез порошков соединений в свободной засыпке в печи на воздухе при температурах синтеза 900 °C и выдержке при конечной температуре – 4 ч; Фазовый состав полученных порошков исследовали при помощи рентгенофазового анализа (РФА) и оптической микроскопии.

Второй этап исследования заключался в снижении температуры спекания керамики на основе  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  путем введения спекающей добавки эвтектического состава. В качестве спекающей добавки выбран состав, отвечающий эвтектической точке в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , так как в литературе имеется информация о ее успешном применении [6].

Порошок эвтектической добавки подготавливали методом расплавления и закалки из смеси порошков  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{SiO}_2$  квалификации «ч» и выше. Порошки в определенном стехиометрическом соотношении смешивали и измельчали в шаровой мельнице в среде ацетона в течение 8 часов. После сушки и грануляции порошок подвергали расплавлению при 1000 °C с последующей закалкой в проточной воде, затем измельчали в планетарной мельнице шарами из диоксида циркония в среде ацетона в течение 4 часов. После измельчения, фритту высушивали при температуре 85 °C и дважды протирали через сито с размером ячеек 0,5 мм для дезагрегации порошка.

Далее порошок модификатора в количестве от 1,0 до 5,0 мас. % смешивали в валковой мельнице с порошком  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ , полученным при оптимальных условиях, в течение 4 часов. После сушки, гомогенизации и грануляции, в смесь порошков добавляли 5%-ый раствор поливинилового спирта в качестве связующего, а затем из смеси формовали образцы в виде балочек и дисков при давлении 100 МПа на гидравлическом прессе. После формования прессовки обжигали в силитовой печи при температурах 850, 875, 900, 925 и 950 °C со скоростью нагрева 2°/мин с двухчасовой выдержкой.

Исходя из результатов ДТА порошка для синтеза соединения  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  (рис. 1), предполагается начало фазовых образований из исходных оксидов уже при температуре около 650°C, когда  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  разлагается с образованием  $\text{Li}_2\text{O}$  еще частично. Далее, в интервале температур от 600 до 700 °C берут начало

фазообразования, четко разделить которые весьма затруднительно. Первая экзотермическая реакция - предположительное образование фазы состава  $\text{Li}_2\text{TiO}_4$ , начинается при 676 °C и заканчивается при 774 °C. Второй экзотермический эффект достигает максимума при температуре 813 °C и, вероятнее всего, соответствует образованию необходимой фазы  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ .

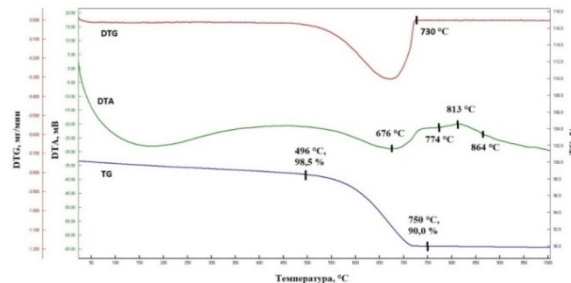


Рис. 1. Результаты ДТА порошка для синтеза  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$

Результаты РФА порошков, полученных при синтезе соединения  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ , представлены на рисунке 2.

При синтезе соединения  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  (рис. 1) наблюдается формирование фазы необходимого состава. При этом, наблюдается наличие свободного  $\text{TiO}_2$  в виде рутила в количестве 3 %. Наличие вышеперечисленных фаз подтверждено оптической микроскопией.

Таким образом, при температуре 900 °C формируется максимальное количество фазы  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ . Наличие свободного  $\text{TiO}_2$  в количестве 3 % свидетельствует о неточном расчете навесок исходных компонентов.

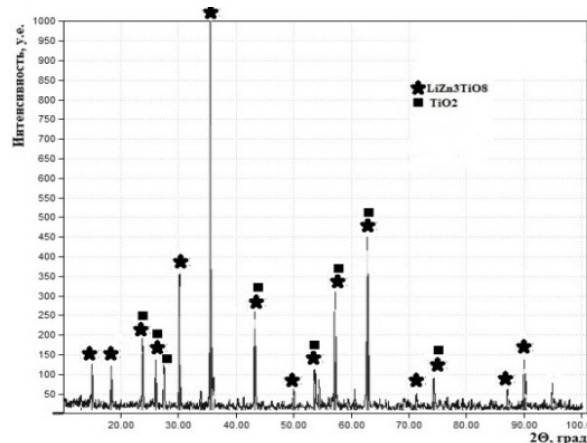


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа порошков  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ , полученных при температуре синтеза 900 °C.

Так, исходя из результатов оптической микроскопии, РФА и ДТА, полностью синтез порошка  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  заканчивается при 900 °C с выдержкой 4 часа. При более низких температурах присутствуют остатки непрореагировавших исходных оксидов.

На рис. 3 изображены результаты измерений диэлектрических свойств образцов LZT с 1, 3 и 5 мас. % спекающей добавки  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при температурах обжига от 850 до 950 °C с шагом 25 °C.

Как видно из графиков, пикового значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon_r = 25,9$  достигают образцы системы LZT-LBS с 1 мас. % добавки при температуре обжига 950 °С. Соответствующее значение диэлектрических потерь  $\tan\delta$  составляет  $2,3 \cdot 10^{-3}$ . Тенденция увеличения значений диэлектрической добротности с увеличением

температуры обжига также наблюдается в образцах в системе LZT-LBS с 1 и 3 мас. % добавки, соответственно. Отклонения от кривой зависимости на рис. 3 (б) позволяет предложить наличие закрытых пор в материале, который формируются в ходе обжига образцов и которые не фиксируются в ходе проведения гидростатического взвешивания.

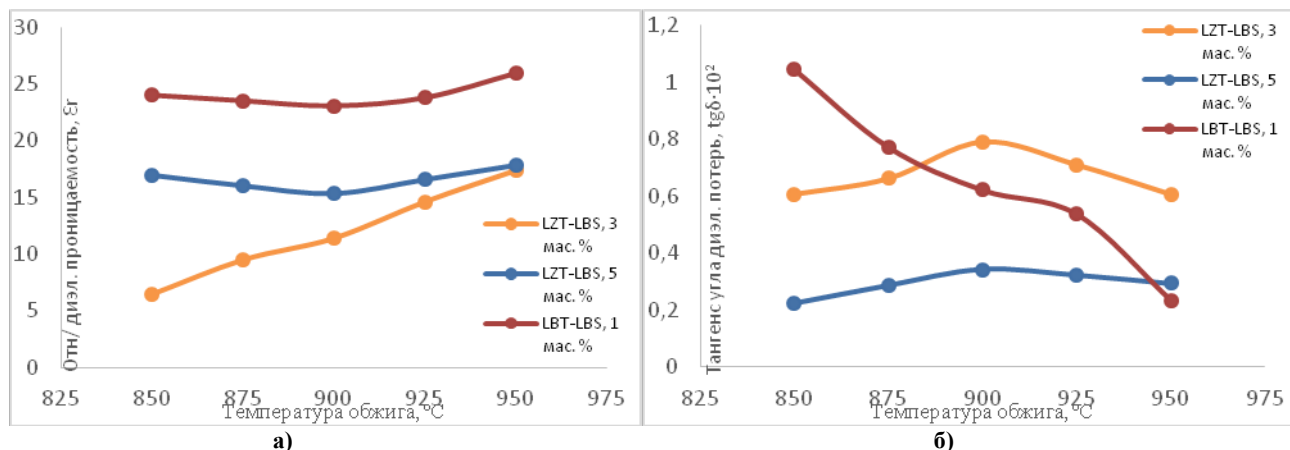


Рис. 3. Диэлектрические свойства обожженных образцов в системе LZT-LBS при температурном интервале от 850 до 950 °С: а) отн. диэлектрическая проницаемость, б) тангенс угла диэлектрических потерь

При 850 °С начинается процесс активной перегруппировки матрицы по жидкой фазе. При больших количествах добавки процесс перегруппировки зерен приводит к совершенствованию структуры более интенсивно, за счёт чего у образцов с 5 мас. % добавки наблюдается пиковый уровень диэлектрических свойств на всем температурном интервале. Повышение температуры обжига в данном случае предположительно приводит к испарению добавки и, как следствие, к образованию пор в образце, и ухудшаются диэлектрические свойства (рис. 3). В случае образцов LZT-LBS с 1 мас. % добавки, температуры обжига 850 °С в данном случае недостаточно для полного протекания процесса перестройки структуры на начальном этапе, однако на последующей стадии припекания зерен матрицы, процесс спекания протекает более интенсивно, а обильного испарения добавки не происходит ввиду ее меньшего количества.

Таким образом, в качестве основного материала было выбрано соединение  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ , которое формируется при температуре синтеза 900 °С с выдержкой 4 часа. Наилучшими показателями диэлектрических свойств обладают образцы, полученные при температуре 950 °С с 1 мас. % добавки

$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  – диэлектрическая проницаемость достигает значения 25,9, а тангенс угла диэлектрических потерь –  $2,3 \cdot 10^{-3}$ . Низкая температура спекания и высокие диэлектрические свойства позволяют использовать разработанный материал в технологии НСК.

## Литература

1. Sebastian M.T., Ubic R., Jantunen H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties // International Materials Reviews. 2015. Iss. 60, № 7. Pp. 392-412.
2. Sayyadi-Shahraki A. et al. A new temperature stable microwave dielectric ceramic with low-sintering temperature in  $\text{Li}_2\text{TiO}_3-\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  system // Journal of alloys and compounds. 2014. Iss. 597. Pp. 161-166.
3. 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 // Journal of the European Ceramic Society. 2012. Vol. 32. Iss. 2. Pp. 261-265.
4. Sayyadi-Shahraki A., Taheri-Nassaj E. Low temperature cofirable  $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  microwave dielectric ceramic with  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$  glass additive // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2014. № 25. Pp. 355-360.
5. Liu X. et al. Phase structure and microwave dielectric properties of  $(1-x)\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{TiO}_2$  ceramics // Journal of alloys and compounds. 2012. Iss. 515. Pp. 22-25.
6. Li E. et al. Effects of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass on the low-temperature sintering of  $\text{Zn}_{0.15}\text{Nb}_{0.3}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_2$  ceramics // Ceramics International. 2018. Iss. 44. № 7. Pp. 8072-8080.

УДК 666.9; 691.5

Цветкова Е.С., Потапова Е. Н.

## ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСА ДОБАВОК И РАЗЛИЧНЫХ ЦЕМЕНТОВ НА СВОЙСТВА ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО

**Цветкова Елена Сергеевна** – магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; e-mail: [tsvet.elena.98@mail.ru](mailto:tsvet.elena.98@mail.ru)

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

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

*В статье рассмотрены вопросы актуальности использования гипсовых вяжущих, методы повышения водостойкости гипсовых вяжущих, симплекс методы планирования эксперимента, зависимости прочности исследуемых составов от содержания добавок, влияние комплексных добавок на свойства гипсоцементно-пуццолановых вяжущих.*

**Ключевые слова:** гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, водостойкость, методы планирования эксперимента, модифицирующие добавки, прочность, уравнения регрессии.

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

Tsvetkova E. S<sup>1</sup>, Potapova E. N. <sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article deals with the relevance of the use of gypsum binders, methods for improving the water resistance of gypsum binders, simplex methods for planning the experiment, the dependence of the strength of the studied compositions on the content of additives, the effect of complex additives on the properties of gypsum-cement-pozzolan binders.*

**Keywords:** gypsum-cement-pozzolan binder, water resistance, experimental planning methods, modifying additives, strength, regression equations.

В прошлом гипсовые вяжущие вещества нашли широкую область применения в виде дополнительного или главного компонента различных строительных смесей, во множественных областях промышленности, а также как декоративное вяжущее вещество для архитектурно-строительных целей, за счет широкого распространения месторождений ангидрита и гипсового камня по всему миру.

Преимуществом использования гипсовых вяжущих являются довольно низкие температуры обработки гипсового камня для получения гипсового вяжущего вещества – 200 °С, в отличие, например, от портландцементного клинкера (1500 °С), что является преимуществом за счет экономии энергоресурсов при производстве данного материала. Особо следует подчеркнуть, что изделия на основе гипса являются экологически чистыми и отличаются пожаробезопасностью, так как при термообработке двуводный гипс дегидратируется до получения полуводного сульфата кальция. Можно отметить, что данный вид вяжущего отличается рядом недостатков, с которыми продолжают бороться. А именно низкой водостойкостью, ползучестью во влажных условиях, отсюда недостаточной прочностью на фоне других вяжущих веществ, например, различных цементов и т.д. [1].

Существует множество методов повышения водостойкости гипсовых материалов. Наиболее

эффективным является метод получения смешанных гипсоцементно-пуццолановых вяжущих, предложенный А.В. Волженским [2].

Помимо повышения водостойкости добиться необходимых свойств смешанного вяжущего возможно, используя модифицированные добавки и различные виды цемента в составе ГЦПВ [3].

В данной работе изучение свойств ГЦПВ с комплексом добавок основано на применении симплекс метода планирования эксперимента.

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

Содержание компонентов в составе гипсоцементно-пуццолановых вяжущих было определено по методике ТУ 2131-62-69 [4]. Было получено три состава ГЦПВ. Состав с ПЦ: ГВ – 57,15 %, ПЦ – 35,71 %, АМД – 7,14 %; состав с БПЦ: ГВ – 57,15 %, БПЦ – 35,71 %, АМД – 7,14 %; состав с ССЦ: ГВ – 53,34 %, ССЦ – 33,33 %, АМД – 13,33 %.

Минимальные и максимальные концентрации вводимых модифицирующих добавок были следующими ЭЦ 0,1 % - 0,5 %; РПП 0,3 %– 0,7 %; ГП 0,1 % - 0,3 %.

Исследование влияния комплекса добавок на свойства ГЦПВ было получено симплекс методом планирования эксперимента [5]. На основании данных табл. 1 по формулам расчета коэффициентов полинома третьего порядка для трехкомпонентной смеси были получены математические модели - уравнения регрессии в программе Statistica, позволяющие оценить влияние комплекса добавок на исследуемые составы.

Таблица 1 – Матрица факторного симплекс планирования эксперимента

№ состава	Условные факторы в системе координат			Факторы в натуральном масштабе		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	ГП	РПП	ЭЦ
1	1	0	0	0,3	0,3	0,1
2	0	1	0	0,1	0,7	0,1
3	0	0	1	0,1	0,3	0,5
4	0,5	0,5	0	0,2	0,5	0,1
5	0	0,5	0,5	0,1	0,5	0,3
6	0,5	0	0,5	0,2	0,3	0,3
7	0,33	0,33	0,33	0,17	0,23	0,23

Были изучены нормальная густота и сроки схватывания гипсового теста, прочность при изгибе и сжатии в различные сроки твердения, пористость, водопоглощение и водостойкость затвердевшего гипсоцементно-пуццоланового камня. В данной работе в качестве примера представлены уравнения регрессии (1-3) и построенные по ним диаграммы (рис. 1-3) для прочностей исследуемых составов на 28 сут.

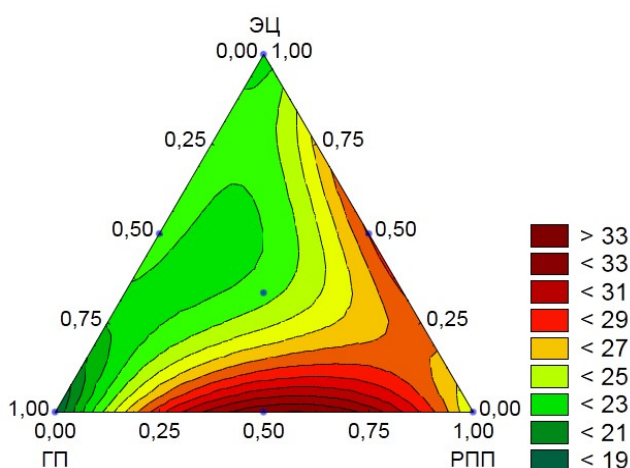


Рис. 1. Влияние комплекса добавок на прочность ГЦПВ состава с ПЦ при сжатии на 28 сут

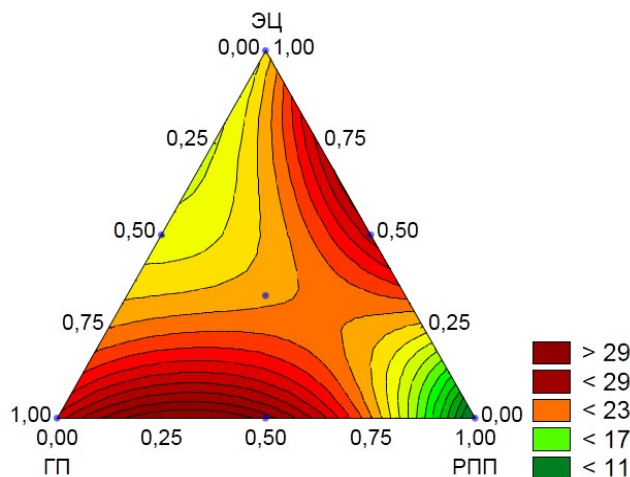


Рис. 2. Влияние комплекса добавок на прочность ГЦПВ состава с БПЦ при сжатии на 28 сут

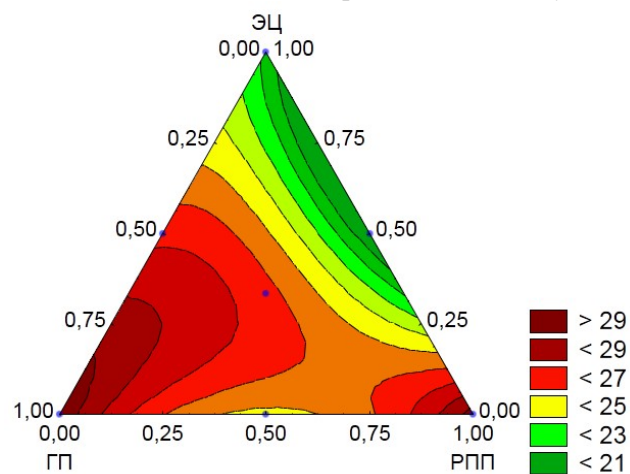


Рис. 3. Влияние комплекса добавок на прочность ГЦПВ состава с ССЦ при сжатии на 28 сут

$$R_{28}(\text{ПЦ}) = 18,87x + 24,87y + 22,2z + 44,04xy + 12,58xz + 18,26yz - 180,09xyz \quad (1)$$

$$R_{28}(\text{БПЦ}) = 26,43x + 29,87y + 20,3z + 5,4xy - 15,86xz + 5,66yz - 88,29xyz \quad (2)$$

$$R_{28}(\text{ССЦ}) = 29,85x + 29,48y + 21,7z - 19,74xy + 3,62xz - 22,36yz + 97,08xyz \quad (3)$$

При подстановке кодированных переменных в уравнения регрессий, можно прогнозировать результаты по тому или иному критерию, в данном случае это прочностные характеристики при сжатии в возрасте 28 сут. Анализируя полученные результаты, по уравнения регрессии рассчитаны экстремальные значения прочности при сжатии для исследуемых составов ГЦПВ (табл.2).

Таблица 2 – Выбор экстремальных значений по уравнениям регрессии

Параметр	Экстремум	Значение, МПа	Условные координаты			Содержание добавок, мас. %		
			x	y	z	ГП	РПП	ЭЦ
Прочность при сжатии <sub>28</sub> ПЦ	max	33,1	0,43	0,57	0	0,19	0,33	0,1
Прочность при сжатии <sub>28</sub> БПЦ	max	30,0	0,18	0,82	0	0,14	0,43	0,1
Прочность при сжатии <sub>28</sub> ССЦ	max	29,9	1	0	0	0,3	0,1	0,1

Таким образом, в ходе исследования было выявлено, что наибольших показателей прочности на сжатие у гипсоцементно-пуццоланового вяжущего можно добиться с использованием состава ГЦПВ следующего состава ГВ – 57,15 %, ПЦ – 35,71 %, АМД – 7,14 %, где в качестве гидравлического вяжущего использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н производства филиал ООО «ХайделбергЦементРус» и комплекса добавок в следующей области значений факторов в натуральном масштабе: гиперпластификатор Melflux 5581- 0,19%; редиспергируемый полимерный порошок Vinnapas LL 5999/1- 0,33% и эфир целлюлозы Mecerlose FMC 7550- 0,1%.

#### Список литературы

1. Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р. История науки и техники: уч. Пособие. СПб.: Лань, 2020. 404 с.

2. Butakova M.D., Gorbunov S.P. Study of the Influence of Complex Additives on Properties of the Gypsum-Cement-Puzzolan Binder and Concretes on Its Basis. International Conference on Industrial Engineering, ICIE 2016. С. 1461 – 1467.

3. Potapova E., Kyaw Nian A., Tsvetkova E., Fischer H.-B. Modification of the structure of gypsum-cement-pozzolanic binder. International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment, ICMTMTE 2020. 329. 04007

4. ТУ 2131-62-89 Гипсоцементнопуццолановое вяжущее. Технические условия. М.: Издательство стандартов. 1989. 17 с.

5. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. уч. пособие. М. : Высшая школа. 1985. 366 с.

УДК 666.9; 691.5

Чжо Тху Сое, Потапова Е.Н.

## ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОЕ ВЯЖУЩЕЕ С АКТИВНОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ МЕТАКАОЛИН

Чжо Тху Сое, студент 2 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, [e-mail: boykyaw371@gmail.com](mailto:boykyaw371@gmail.com)

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

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, Мнусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрено получение гипсоцементно-пуццоланового вяжущего, содержавшего в качестве пуццолановой добавки метакраолин. Изучение влияния модифицирующих добавок (гиперпластификатора, редиспергируемых полимерных порошков и эфиры целлюлозы) на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с применением симплекс планирования эксперимента, позволило выявить оптимальное содержание добавок в присутствии которых повышаются технологические свойства композиции.*

**Ключевые слова:** гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, метакраолин, комплексные добавки, прочность и водостойкость.

## GYPSOCEMENT-PUZZOLAN BINDER WITH ACTIVE MINERAL ADDITIVE METAKAOLIN

Kyaw Thu Soe, Potapova E.N.

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

*The article considers the preparation of a gypsum-cement-pozzolan binder containing metakaolin as a pozzolan additive. The study of the effect of modifying additives (hyperplasticizer, redispersible polymer powders and cellulose esters) on the properties of gypsum-cement-pozzolan binder using simplex experiment planning allowed us to identify the optimal content of additives in the presence of which the technological properties of the composition increase.*

**Keywords:** gypsum-cement-pozzolan binder, metakaolin, complex additives, strength and water resistance.

В настоящее время на основе композитных вяжущих материалов производится огромное количество различных строительных материалов. Это могут быть цементы и сухие строительные смеси, растворы и бетоны. Много материалов производится на основе гипсовых вяжущих [1].

Гипсовые вяжущие быстро схватываются, быстро набирают прочность и обладают положительными экологическими свойствами. Для их производства требуется во много раз меньше энергии, поэтому выбросы CO<sub>2</sub> (парникового газа), влияющего на окружающую среду, гораздо меньше, чем при производстве цемента [2]. Однако недостатком гипсовых вяжущих является плохая их влагостойкость

Изделия, изготавливаемые на гипсовых вяжущих, характеризуются низкой теплопроводностью и звукоизоляцией, малым весом. Гипсовые материалы огнестойки, способны поглощать излишнюю влагу из воздуха и отдавать ее, когда влажность падает, что, таким образом, способствует созданию отличного микроклимата в помещении [3].

Однако, гипсовые вяжущие и материалы, изготовленные на их основе, характеризуются малой водостойкостью [4]. Низкая водонепроницаемость гипсовых вяжущих объясняется высокой растворимостью дигидрата сульфата кальция, его высокой проницаемостью и расклинивающим воздействием атомов воды, проникающих в межкристаллические полости.

Повысить водостойкость гипсового вяжущего возможно различными путями. Наиболее простой и действенный путь – это создание таких условий при твердении гипсового вяжущего, в результате которого образуются нерастворимые соединения, защищающие двугидрат сульфата кальция от растворения. Наиболее простым и, одновременно, действенным, является создание смешанных гипсовых вяжущих, например гипсоцементно-шлаковых или гипсоцементно-пуццолановых.

Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ) – это комбинация гипсового вяжущего, портландцемента и активной минеральной добавки [5]. В качестве активной минеральной добавки могут быть использованы различные минералы, содержащие активный кремнезем: трепел, опока, диатомит, кислые шлаки и золы и др. В последние годы все чаще в качестве активной минеральной добавки начинают применять метакраолин [6].

Метакраолин – это искусственный, безвредный для экосистемы минерал, полученный исключительно из чистого каолинита. В зависимости от используемого сырого материала метакраолин представляет собой порошок от белого до серовато-бежевого или розового цвета с нормальным размером молекул от 5 до 15 мкм. Метакраолин используют как пуццолановую добавку для модификации цементных материалов с целью повышения их прочности, морозостойкости, водонепроницаемости, химической стойкости, защиты практически от всех видов коррозии бетона и предотвращения образования



сильно формованных бетонных изделий на поверхности [7].

Для определения состава гипсоцементно-пуццоланового вяжущего были взяты следующие материалы: гипсовое вяжущее Г-5 – Г-6 Б(2) ООО «Русгипс» (ГВ) портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н ООО «Хайдельберг Цемент Рус» (ПЦ) и активная минеральная добавка метаксаолин ООО «Пласт-Рифей» (МК). Соотношение между компонентами было подобрано по методике [8]: ГВ – 51,6 %, ПЦ – 32,3 %, МК – 16,1 %.

Изучение гипсоцементно-пуццоланового теста показало, что нормальная густота полученного вяжущего составила 55,6 %, сроки схватывания: начало 1,5 мин., конец 3,0 мин. При этом прочность при сжатии затвердевшего камня к 7 суткам достигла 13,9 МПа, а к 28 сут – 21,9 МПа. Коэффициент водостойкости на 28 сут составил 0,68. То есть полученное смешанное вяжущее характеризовалось и не высокой прочностью, и малой водостойкостью.

Для повышения водостойкости и прочностных показателей к гипсоцементно-пуццолановому вяжущему добавляли модифицирующие добавки – гиперпластификатор Sika ViscoCrete -510 P (ГП), редиспергируемый полимерный порошок Vinnapas LL 5111 L (РПП) и эфиры целлюлозы WALOCEL МКХ 20000 PF 40 (ЭЦ).

Для определения оптимального содержания модифицирующих добавок в составе ГЦПВ было проведено симплекс-планирование эксперимента, в которые вводился комплекс добавок ГП (0,05–0,5%), ЭЦ (0,1–0,5%) и РПП (1–5%) (табл. 1).

Таблица 1. Симплекс-планирование эксперимента

№	Условные координаты			Содержание добавок, масс. %		
	X	Y	Z	ГП	РПП	ЭЦ
1	1	0	0	0,5	1	0,1
2	0	1	0	0,05	5	0,1
3	0	0	1	0,05	1	0,5
4	0,5	0,5	0	0,275	3	0,1
5	0	0,5	0,5	0,05	3	0,3
6	0,5	0	0,5	0,3	1	0,3
7	0,33	0,33	0,33	0,2	2,3	0,23

Гиперпластификатор может в целом расширить универсальность комбинаций цемента и гипсового вяжущего (строительного гипса) без снижения

прочности затвердевших составов. Уменьшение требуемого количества воды затворения при введении гиперпластификатора, приводит к существенному снижению пористости и повышению прочности затвердевших составов.

Добавки РПП повышают адгезию растворов, улучшают их трещиностойкость за счет повышения прочности на растяжение и износоустойчивость.

ЭЦ позволяет эффективно регулировать консистенцию и реологические свойства смесей, устранять расслоение и седиментацию, а также повышать устойчивость к температурным колебаниям.

Методом планирования эксперимента было получено семь различных составов ГЦПВ с метаксаолином. Для каждого из составов были определены: нормальная густота и сроки схватывания вяжущего, прочность при изгибе и сжатии в возрасте 1, 3, 7, 14 и 28 сут, пористость и водостойкость затвердевшего гипсоцементно-пуццоланового камня.

На основании измеренных значений были получены уравнения регрессии, учитывающее влияние функциональных добавок на изменение значений каждого из рассматриваемых параметров:

$$Y_{НГ} = 47,2*x+49,6*y+56*z-8*x*y-14,4*x*z+7,662e-14*y*z+74,4*x*y*z \quad (1)$$

$$Y_{начало\ схва-я} = 2,1*x+1,37*y+1,4*z+0,38*x*y-0,68*x*z+0,14*y*z+10,65*x*y*z \quad (2)$$

$$Y_{конец\ схва-я} = 3,73*x+2,83*y+3,18*z-1,12*x*y-0,62*x*z-0,14*y*z+14,64*x*y*z \quad (3)$$

По данным уравнениям регрессии были построены зависимости влияния гиперпластификатора, РПП и эфира целлюлозы на данные свойства ГЦПВ (рис. 1).

Анализ уравнения (1) показывает, что больший вклад в значение нормальной густоты вяжущего вносит добавка эфира целлюлозы. Это наглядно видно на рис. 1 а – области с повышенными значениями НГ (55-57 %) находятся в верхней части треугольника, где концентрация ЭЦ максимальна. С увеличением содержания гиперпластификатора происходит снижение показателей НГ до 47 %.

Анализируя уравнения (2) и (3) и рис. 1 б, в, можно отметить, что наибольший вклад в сроки схватывания вносит добавка гиперпластификатора.

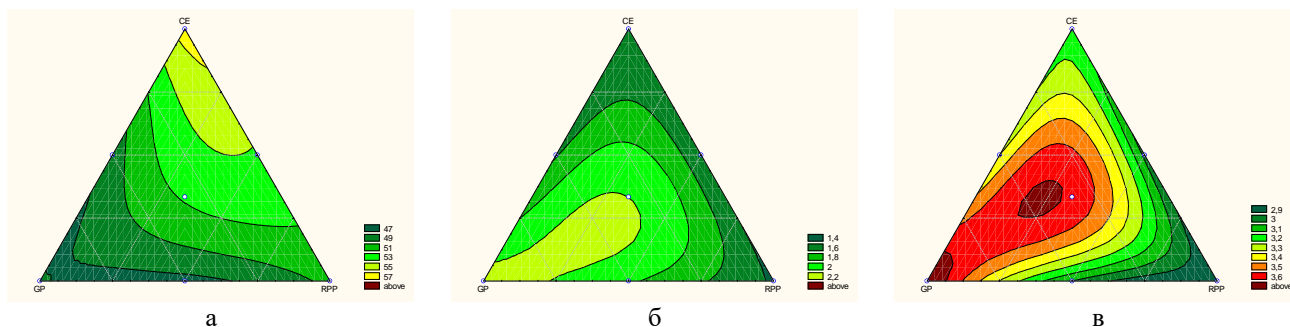


Рис.1 Влияние функциональных добавок на нормальную густоту (а), начало (б) и конец схватывания (в) ГЦПВ

Определение прочностных показателей для семи составов ГЦПВ позволило рассчитать уравнения регрессии, на основании которых были построены зависимости прочности гипсоцементно-пуццоланового камня от содержания добавок. На рис. 2 показаны данные по изменению прочности при сжатии ГЦПВ в 1, 7 и 28 сут твердения, однако анализ был проведен во все измеренные временные интервалы твердения, как при сжатии, так и при изгибе.

Если анализировать изменения прочности при изгибе, то уравнения (4) и (5) показывают, что в ранние сроки твердения возрастает влияние добавки гиперпластификатора, а в поздние сроки – РПП.

$$Y_{\text{прочность изгиб, 1 сут}} = 2,9*x + 2,5*y + 2,2*z + 2,8*x*y + 4,6*x*z + 3*y*z - 24*x*y*z \quad (4)$$

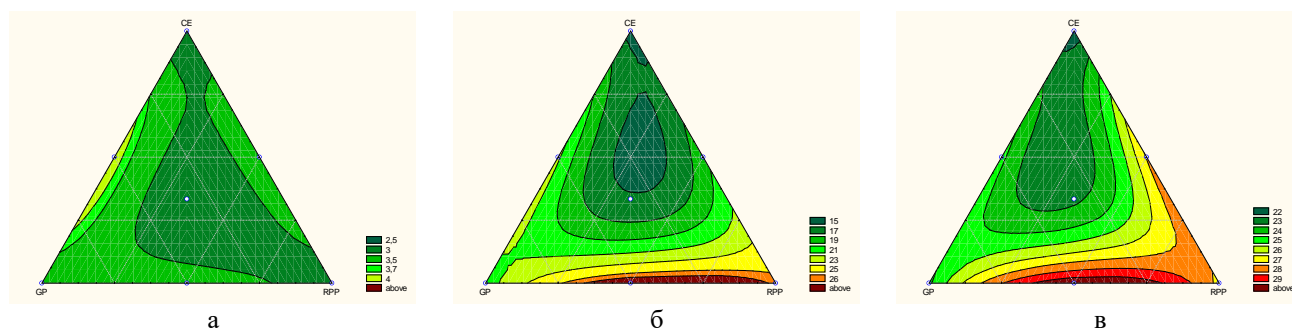


Рис.2 Влияние функциональных добавок на прочность ГЦПВ при сжатии при твердении: а – 1 сут, б – 7 сут, в – 28 сут

Испытания образцов на прочность, водостойкость и пористость позволили выбрать составы, характеризующейся лучшими свойствами по сравнению с без добавочным составом ГЦПВ. Для этого по каждому из уравнений был определен экстремум значения – минимум для показателей НГ и пористости, и максимум – для прочности и водостойкости. В результате анализа полученных результатов были определены содержания добавок, при введении которых прочность ГЦПВ в возрасте 28 сут при изгибе возросла с 10,8 до 14,2 МПа, при сжатии – с 21,9 до 35,3 МПа, пористость понизилась с 27,1 до 10,2 %, а водостойкость возросла с 0,68 до 0,88.

Таким образом, при введении в гипсоцементно-пуццолановое комплекса добавок: гиперпластификатор Sika, ViscoCrete -510 P 20 - 0,25 %, редиспергируемый полимерный порошок Vinnapas LL 5111 L - 3,25% и эфир целлюлозы WALOCEL MKX 20000 PF 40 - 0,10 % возможно получение прочного и водостойкого гипсового вяжущего.

#### Список литературы

1. Потапова Е. Н. Технология сухих строительных смесей. Материалы для производства сухих строительных смесей. М.: РХТУ. 2020. 156 с.
2. Локтионова М.Д., Потапова Е.Н. Свойства композиционных гипсовых вяжущих // Успехи в

$$Y_{\text{прочность изгиб, 28 сут}} = 11,9*x + 12,3*y + 10*z + 4,8*x*y + 3*x*z + 7,8*y*z - 46,8*x*y*z \quad (5)$$

$$Y_{\text{прочность сжатие, 1 сут}} = 3,1*x + 2,6*y + 2,5*z + 1,8*x*y + 4,4*x*z + 3,4*y*z - 29,7*x*y*z \quad (6)$$

$$Y_{\text{прочность сжатие, 7 сут}} = 19,9*x + 25,7*y + 14,3*z + 18,4*x*y + 17,2*x*z - 6,4*y*z - 213,6*x*y*z \quad (7)$$

$$Y_{\text{прочность сжатие, 28 сут}} = 23,8*x + 26,7*y + 21,3*z + 18,2*x*y + 7*x*z + 12,4*y*z - 143,4*x*y*z \quad (8)$$

Аналогичные результаты характерны и для прочности при сжатии, что иллюстрируют уравнения (6)-(8) и рис. 2.

химии и химической технологии. 2020. Т.34. № 5(228). С. 50-52

3. Ферронская А. В. Развитие теории и практики в области гипсовых вяжущих веществ// Сб. «Развитие теории и технологий в области силикатных и гипсовых материалов». Ч.1. М. : МГСУ. 2000. С.47–56.

4. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник. Под общей ред. А.В.Ферронский. М. : Издательство АСВ. 2004. 488 с.

5. Коровяков В.Ф. Повышение водостойкости гипсовых вяжущих веществ и расширение областей их применения// Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2005. № 3. С. 28-31.

6. Potapova E., Dmitrieva E. The effect of metakaolin on the processes of hydration and hardening of cement/ Materials Today: Proceedings. 2019. Volume 19. Part 5. Pp. 2193-2196.

7. Захаров С. А., Калачик Б. С. Высокоактивный метакраолин (ВМК) как инновационное решение для бетонов и сухих строительных смесей: Доклад – Москва. 2009.

8. ТУ 21-31-62-89 Гипсоцементнопуццолановое вяжущее вещество. Технические условия. М.: Издательство стандартов. 1989. 19 с.

**Российский химико-  
технологический  
университет  
имени Д.И. Менделеева**



**При поддержке**

**Российского химического  
общества им. Д. И. Менделеева**



**ООО «БИНАКОР-ХТ»**



Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXXV**

**№ 4 (239)**

Компьютерная верстка: Зверева О.В.  
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева  
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9